

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

**THÈSE DE DOCTORAT ES SCIENCES**

SPECIALITE : Physique  
OPTION : Physique des Matériaux

Présentée par  
**Mme CHERBAL Nadjia épouse AGOUDJIL**

---

**Etude ab initio du système O/Ni(111) : influence  
des défauts lacunaires en surface sur  
l'adsorption et la diffusion d'oxygène à travers  
la surface (111) du nickel massif**

---

Devant le jury d'examen composé de :

Hamid BOUZAR	Professeur	U.M.M.T.O	Président
Mohand AMAROUCHE	Professeur	U.Adrar	Rapporteur
El Hocine MEGCHICHE	Professeur	U.M.M.T.O	Co-rapporteur
Aziz El KECHAI	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur
Imad BELABBAS	Professeur	U.Béjaia	Examineur
Sofiane MAHTOUT	Professeur	U.Béjaia	Examineur



# Remerciements

---

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO). Tous les calculs de ce travail ont été effectués sur le ordinateur ASELKAM installé au sein du LPCQ.

Je remercie Monsieur Mohand AMAROUICHE de m'avoir accueillie au sein de LPCQ, ainsi que pour son encadrement et de m'avoir accordé sa confiance tout au long de mes années de thèse.

Je remercie également Monsieur Elhocine MEGCHICHE pour son soutien tout au long de ma thèse, il a supervisé avec une infinie patience chaque détail de mon travail. Sa disponibilité a réussi à rendre ma thèse plus attractive et mon expérience de doctorante très enrichissante.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Hamid BOUZAR le directeur du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ), pour m'avoir accueilli dans le laboratoire LPCQ, et de m'avoir fait l'honneur d'être le président du jury de ma thèse.

Je remercie Monsieur Aziz ELKECHAI d'avoir accepté d'être membre de jury ; je lui exprime ma profonde gratitude pour les encouragements et les discussions scientifiques.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs, Imad BELLABAS et Sofiane MAHTOUT, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie tous les amis et collègues du laboratoire LPCQ.

Je remercie Mustapha, qui n'a jamais cessé de me soutenir, de m'écouter et de me supporter. Merci pour ma fille Asmaa et mon fils Mohamed.

Enfin, je tiens à adresser mes remerciements à ma famille et belle famille, mes parents, mes frères, ma soeur, mes neveux et nièces, en particulier, ma chère et tendre mère pour son soutien permanent dans toutes les décisions difficiles que j'ai dû prendre et son soutien inconditionnel pour les périodes de détresse que j'ai endurées, ainsi que sa foi en moi et en mon avenir.

## Résumé

La thématique de recherche abordée dans ce travail se situe dans le contexte des recherches théoriques visant à apporter des éléments de réponse en relation avec l'influence des défauts natifs sur les processus d'oxydation et de corrosion des matériaux en général, et plus particulièrement, des alliages à base de nickel, connus pour leurs bonnes résistances à l'oxydation et à la corrosion, et qui trouvent de nos jours, un emploi intense dans de nombreux domaines technologiques de pointe, comme dans les domaines de l'aéronautique et de la production d'énergie. Comme le processus d'oxydation/corrosion est toujours initié à partir de l'interface air/métal, dans ce travail de thèse, nous avons mené des simulations numériques de type DFT ab-initio pour l'étude des processus de formation des défauts de type lacunaire, sur les surfaces (111), (110) et (100) de nickel, et de leurs influences sur l'adsorption de l'oxygène sur ces différentes surfaces. En premier lieu, nous présentons les énergies de formation de la monolacune sur les surfaces considérées, ainsi que l'évolution de celle-ci avec la profondeur des sous-couches. Comparativement au cas du massif, nous avons trouvé que l'énergie de formation de la monolacune est inférieure sur le plan supérieur et sur la deuxième couche, pour tendre ensuite vers la valeur trouvée pour le volume. L'étude de la formation de la bilacune sur la surface (111) a montré une stabilité qui est trois fois supérieure, en ordre de grandeur, à celle trouvée auparavant dans le cas du volume. En deuxième lieu, nous avons étudié l'adsorption de l'oxygène sur les différentes surfaces défectueuses de nickel. Nous avons établi que la présence de la monolacune facilite davantage le processus d'adsorption de l'oxygène. Le gain énergétique calculé dépend du type de la surface considérée. Il est de 0.22 eV pour la surface (111) et de 0.1 eV pour les deux autres surfaces. Partant de ces résultats, nous avons aussi étudié le processus de ségrégation de plusieurs atomes d'oxygène sur la surface (111) défectueuse. Les résultats de calculs indiquent que la monolacune peut accommoder favorablement jusqu'à 4 atomes d'oxygène situés sur les sites d'adsorption périphériques de la monolacune. Ceci nous laisse à penser que ce processus de ségrégation au niveau du défaut aura une influence déterminante sur les étapes initiales amorçant le développement de la couche d'oxyde sur la surface. Les barrières énergétiques pour la diffusion de l'oxygène sur la surface parfaite et de cette surface vers le premier plan inférieur ont été aussi déterminées. Les énergies d'activation calculées pour la diffusion de l'oxygène sur la surface et dans la première sous-couche sont de 0.53 eV et 2.9 eV, respectivement ; ce qui indique que la pénétration de l'oxygène dans la première sous-couche est beaucoup plus difficile, comparativement à sa diffusion sur le plan externe et, par conséquent, une couche riche en oxygène peut se former aisément sur la surface.

*Mot-clés : Nickel, oxygène, énergie d'adsorption, interaction monolacune-oxygène, énergie de ségrégation.*

## Abstract

The subject of the research undertaken in this work is within the context of theoretical research aimed at providing answers in relation to the influence of native defects on the oxidation and corrosion processes of materials in general, and in nickel-based alloys, in particular. These are known for their good resistance to oxidation and corrosion, and are nowadays heavily relied upon in a number of advanced technological fields, such as aeronautics and energy production. As the oxidation/corrosion process always begins at the air/metal interface, in this thesis work, we have conducted numerical simulations of the DFT ab initio type for the study of the formation processes of void defects, on (111), (110) and (100) surfaces of nickel, as well as their influence on the adsorption of oxygen on these different surfaces. First, we present the energies of formation of the monovacancy on the considered surfaces, along with their evolution with the depth of the layers at which the monovacancy is located. Compared to its value in the bulk, we found that the monovacancy formation energy is lower on the upper plane and on the second layer. It then progresses towards its value in the bulk as the monovacancy is located deeper and deeper into the metal. The study of the divacancy formation on the (111) surface showed a stability which is three orders of magnitude higher than that previously found in the case of the bulk. Secondly, we studied the adsorption of oxygen on different defective surfaces of nickel. We have established that the presence of a monovacancy further enhances the process of oxygen adsorption at the surfaces. The calculated energy gain depends on the type of surface considered. It is of 0.22 eV for the (111) surface, and of about 0.1 eV for the other two surfaces. Continuing on these results, we also studied the segregation process of several oxygen atoms on the defective (111) surface. The results of our calculations indicate that the monovacancy can accommodate favorably up to 4 oxygen atoms located at the adsorption sites in its vicinity. This leads us to think that this segregation process around the defect will have a decisive influence on the initial stages of the formation of an oxide layer at the surface. Energy barriers for the oxygen diffusion on the perfect surface, and from this surface towards the first lower atomic layer, have also been determined. The activation energies calculated for the oxygen diffusion on the surface and in the first sublayer are of 0.53 eV and 2.9 eV, respectively. This clearly indicates that the oxygen diffusion into the first sublayer is difficult, and, as a consequence, a layer rich in oxygen can easily form on the surface.

**Keywords** : Nickel, oxygen, adsorption energy, monovacancy-oxygen interaction, segregation energy.

# Table des matières

---

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Méthodologie et validation</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	5
1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	6
1.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	6
1.2.1.1 Premier théorème . . . . .	6
1.2.1.2 Deuxième théorème . . . . .	6
1.2.2 Les équations de Kohn-Sham . . . . .	7
1.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation . . . . .	9
1.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) . . . . .	9
1.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) . . . . .	10
1.3.3 Les fonctionnelles hybrides . . . . .	12
1.4 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham . . . . .	12
1.4.1 Le théorème de Bloch et les ondes planes . . . . .	12
1.4.2 Maillage de la première zone de Brillouin . . . . .	14
1.4.3 Smearing . . . . .	14
1.5 Optimisation des géométries . . . . .	15
1.6 Pseudopotentiels . . . . .	15
1.6.1 Pseudo-potentiels à norme conservée . . . . .	15
1.6.2 Pseudo-potentiels à norme relaxée . . . . .	17
1.7 Formalisme PAW . . . . .	17
1.8 Code de calcul . . . . .	18
1.9 Validation de la méthode . . . . .	18
1.9.1 Propriétés énergétiques et structurales du nickel en volume . . . . .	19

1.9.1.1	Paramètre de maille	19
1.9.1.2	Module de compression	20
1.9.1.3	Énergie de cohésion	20
1.9.2	Surfaces (111), (110) et (100) du nickel	21
1.9.2.1	Paramètres de calculs	21
1.9.2.2	Optimisation des couches de vide	21
1.9.2.3	Énergie de surface	23
1.9.2.4	travail de sortie	26
1.9.2.5	Relaxations des surfaces (111), (110) et (100)	27
1.9.2.6	Moment magnétique	29
1.10	Conclusion	30
<b>2</b>	<b>Étude de la formation de petits clusters de lacunes <math>V_m</math> (<math>m=1-3</math>) sur les surfaces (111), (100) et (110) de nickel</b>	<b>31</b>
2.1	Synthèse des travaux théoriques et expérimentaux antérieurs	32
2.2	Paramètres de calculs	34
2.3	Modélisation des clusters de lacunes	35
2.4	Étude de la monolacune sur la surface (111)	36
2.4.1	Discussion de nos résultats	36
2.4.2	Confrontation de nos résultats avec d'autres travaux théoriques	39
2.5	Conclusion	41
<b>3</b>	<b>Adsorption d'oxygène sur les surfaces parfaites et défectueuses (111),(110) et (100) du nickel</b>	<b>43</b>
3.1	Modélisation et paramètres de calculs	44
3.1.1	Les sites considérés pour l'adsorption de l'oxygène sur les surfaces parfaites	44
3.1.1.1	Surface (111)	44
3.1.1.2	Surface (110)	44
3.1.1.3	Surface (100)	45
3.1.2	Paramètres de calculs	46
3.1.2.1	Paramètres généraux	46
3.1.2.2	Systèmes de référence : oxygène atomique et moléculaire	47
3.2	Résultats	48
3.2.1	Adsorption de l'oxygène sur les surfaces parfaites Ni (111),(110) et (100)	48

3.2.2	Adsorption de l'oxygène atomique sur les surfaces défectueuses (111),(110) et (100) de nickel . . . . .	51
3.2.2.1	Surface (111) . . . . .	51
3.2.2.2	Les surfaces (100) et (110) . . . . .	56
3.3	Conclusion . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Ségrégation de multi-atomes d'oxygène au niveau des surfaces (111), (110) et (100) défectueuses</b>	<b>61</b>
4.1	Modélisation de l'énergie de ségrégation . . . . .	62
4.2	Résultats . . . . .	63
4.2.1	Ségrégation de multi-atomes d'oxygène sur la surface (111) . . . . .	63
4.2.2	Ségrégation de multi-atomes d'oxygène sur les surfaces (100) et (110)	66
4.2.3	Introduction à la ségrégation de l'oxygène au voisinage de la bilacune pour la surface (111) . . . . .	68
4.2.3.1	Adsorption d'oxygène atomique au voisinage de la bilacune	68
4.2.3.2	Ségrégation de l'oxygène au voisinage de la bilacune . . . . .	69
4.3	Introduction à l'étude de la diffusion de l'oxygène à travers la surface (111) de nickel . . . . .	71
4.3.1	Diffusion de l'oxygène sur la surface parfaite . . . . .	71
4.3.2	Diffusion de l'oxygène de la surface vers la subsurface . . . . .	72
4.3.3	Diffusion de l'oxygène sur la surface défectueuse . . . . .	74
4.4	Conclusion . . . . .	76
	<b>Conclusion générale</b>	<b>77</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>80</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>83</b>
	<b>Annexe A</b>	<b>85</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>95</b>

# Introduction générale

---

Ce travail de thèse rentre dans le cadre de l'étude théorique des défauts ponctuels ou complexes présents dans les métaux ou alliages. Pour bien situer le contexte de cette étude, nous devons rappeler que de nombreuses propriétés physiques des solides cristallins sont conditionnées par la présence de défauts ponctuels : lacunes et interstitiels isolés ou en amas. Ces défauts sont responsables des phénomènes de diffusion atomique observés à la suite d'un recuit thermique ou d'une irradiation par des particules énergétiques. Il est cependant souvent difficile de comprendre en détail tous les phénomènes résultant de l'existence et de la mobilité de ces défauts car leurs propriétés caractéristiques ne sont pas toujours susceptibles d'une détermination expérimentale sans équivoque. Il est donc primordial de savoir calculer théoriquement les propriétés de ces défauts, soit simplement pour suppléer l'absence de données expérimentales sur un point précis, soit plus largement pour ouvrir le champ à des interprétations alternatives des résultats expérimentaux.

Concernant ce dernier point, dans le cas du nickel massif, ces mécanismes ont fait l'objet d'une étude expérimentale réalisée par Simon Perusin [1]. Au terme de cette étude, on a constaté une diffusion d'oxygène dans le nickel nettement supérieure à celle prévue en adoptant une approche classique de la diffusion. L'hypothèse d'une éventuelle assistance des lacunes présentes ou générées lors de la croissance de la couche d'oxyde dans le processus de diffusion d'oxygène a été proposée pour valider les constatations expérimentales. Concernant le nickel à l'état massif, assez récemment, plusieurs travaux théoriques de type dynamique moléculaire [2]- [3]- [4] et *ab initio* [5] [6]- [7] ont été menés afin de déterminer les interactions lacunes-oxygène, ainsi que l'influence des monolacunes présentes dans le volume sur la diffusion de l'oxygène au sein du métal. Ces études ont mis en évidence une influence de ce type de défauts sur la solubilité et la diffusion de l'oxygène au sein de la matrice.

Comme le processus d'oxydation est toujours initié à partir de l'interface air/métal et oxyde/métal, plusieurs études théoriques et expérimentales portant sur l'adsorption de l'oxy-

gène sur les différentes surface parfaites (111), (110) et (100) de nickel ont été réalisées. Cependant, la prise en compte de la présence des imperfections au niveau de ces surfaces n'est, à notre connaissance, que très rarement prise en compte dans les différents calculs. Parmi ces cas rarissimes, nous pouvons citer le travail de Das et *al.* [8], où l'influence de la présence des atomes du chrome sur l'énergie d'adsorption de l'oxygène sur la surface (111) a été étudiée. Au terme de cette étude, il a été montré que la substitution d'un atome de nickel par un atome du chrome conduit à un gain énergétique dans le processus d'adsorption d'oxygène de 0.75 eV et de 1.30 eV dans le cas où deux atomes du chrome sont placés juste au-dessus de deux atomes voisins de nickel, formant le plan supérieur de la surface (111). Récemment, Alexandrov et *al.* [9] ont étudié l'effet des atomes de Al, Cu, Cr et Mn sur les processus d'adsorption et de migration de l'oxygène et du soufre sur les surfaces (111) et (110) de nickel. Leurs résultats montrent que la présence d'éléments tels que Cr, Mn, Al et Fe à la surface (111) induit un gain énergétique dans le processus d'adsorption de l'oxygène de 3.19 eV, 2.96 eV, 0.24 eV et 0.15 eV, respectivement. Un gain énergétique de 0.2 eV a été aussi obtenu par Baker et *al.* [10] pour l'adsorption de l'oxygène sur la surface (111) de l'or contenant une monolacune. Concernant le nickel et dans le cas de la présence d'une monolacune et d'une bilacune sur la surface, à notre connaissance, en dehors des calculs effectués par Lopez-Moreno et *al.* [11] sur le complexe monolacune-oxygène sur la surface (111), nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'autres études théoriques incluant d'autres orientations de surface. D'autre part, il n'existe aucune étude portant sur l'influence de la monolacune et de la bilacune sur le processus de ségrégation de l'oxygène au niveau des surfaces de nickel.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de voir l'influence des défauts simples tels que la monolacune et la bilacune sur le processus d'adsorption et de ségrégation d'oxygène sur les surfaces de nickel. Il est structuré comme suit :

Dans le premier chapitre, on présentera une rapide description de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Bien qu'il s'agisse d'une théorie exacte dans son principe, sa mise en œuvre pratique dans un code de simulation nécessite un certain nombre d'approximations dont il faut impérativement contrôler la portée et l'influence sur la précision des résultats. Nous détaillerons les approximations utilisées pour décrire l'échange-corrélation. Nous exposerons ainsi les techniques utilisées pour construire les pseudopotentiels. Nous traitons aussi les systèmes purs qui serviront de référence dans la suite de ce travail. Les paramètres contrôlant la précision des calculs (nombre de points  $k$ , smearing, énergie de coupure  $E_{cut}, \dots$ ) ont été optimisés afin de permettre l'obtention de la meilleure précision possible pour des temps de calculs raisonnables. Ensuite, nous décrivons la méthode de construction des slabs, qui serviront dans la suite pour l'étude de l'adsorption et la ségrégation.

Dans le deuxième chapitre, afin de voir l'influence des défauts lacunaires sur l'adsorption d'oxygène sur les surfaces (111), (110) et (100) de nickel, nous commençons par l'étude de la formation de petits clusters de lacunes  $V_m$  ( $m=1$  à  $3$ ) sur les surfaces considérées. Nous considérons leurs énergies de formation ainsi que leurs stabilités dans différentes configurations.

Compte tenu des résultats obtenus dans le deuxième chapitre, le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption d'oxygène sur les surfaces parfaites et défectueuses.

Dans le quatrième chapitre nous aborderons le processus de la ségrégation de multi-oxygène au niveau d'une monolacune située sur le plan supérieur des différentes surfaces du nickel (111), (110) et (100), et au niveau d'une bilacune située sur le plan supérieur de la surface (111). A la fin du chapitre, nous présentons les résultats de l'étude préliminaire concernant la diffusion de l'oxygène sur la surface (111) parfaite et défectueuse.

Enfin, la conclusion générale résumera les principaux résultats de cette thèse et on citera les perspectives offertes par ce travail.



# Méthodologie et validation

---

## 1.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques *ab initio* les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C'est une méthode dite de premiers principes. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales : pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recours à des approximations comme, par exemple, l'approximation de Born-Oppenheimer. La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques. Au cours de ce chapitre, nous présenterons les fondements sur lesquels repose la DFT, en discutant des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger.

## 1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\psi$ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ici, les  $N$  électrons, ( $3N$  coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps, en un problème monocorps (fonction du spin), avec comme variable la densité électronique.

### 1.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'étude de Hohenberg et Kohn [12] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi [13]. L'approche de HK s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction qui évolue dans un potentiel externe  $V_{ext}$ . La DFT se base sur deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn.

#### 1.2.1.1 Premier théorème

En présence d'un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique ( $N$  électrons) est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$ . Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique.

#### 1.2.1.2 Deuxième théorème

Il existe une et une seule fonctionnelle universelle, notée  $F[\rho]$ , indépendante du potentiel externe  $V_{ext}$ . L'énergie de l'état fondamental électronique correspond au minimum de cette fonctionnelle pour la densité électronique de l'état fondamental.

La connaissance de  $\rho$  permet de déterminer toutes les observables du système comme le nombre des électrons, l'énergie cinétique, l'énergie d'interaction des électrons et l'énergie totale.

Cela revient à écrire :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.1)$$

avec :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.2)$$

où  $T[\rho]$  est la fonctionnelle énergie cinétique des électrons et  $V_{ee}[\rho]$  la fonctionnelle représentant l'interaction électrostatique. Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$V_{ee}[\rho] = \int \int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + W_{ee}[\rho] \quad (1.3)$$

où l'intégrale représente la répulsion électron-électron classique et  $W_{ee}[\rho]$  constitue la partie principale dans l'énergie d'échange-corrélation.

La somme  $F[\rho]$  est une fonctionnelle universelle de la densité électronique, i.e. elle ne dépend pas du potentiel externe, et d'autre part, l'énergie de l'état fondamental électronique correspond au minimum de cette fonctionnelle pour la densité électronique de l'état fondamental.

La contrainte sur le nombre d'électrons dans le système est donnée par :

$$N = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.4)$$

Malheureusement, la forme de  $F[\rho]$ , n'est pas connue et des approximations doivent être faites pour mettre en oeuvre la DFT.

### 1.2.2 Les équations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [14] ont développé une approche dans laquelle ils ramènent le système réel composé de  $N$  électrons interagissants à un système fictif de  $N$  électrons indépendants, se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$ , de telle sorte que la densité d'électrons correspondante soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interactions, sont connues.

L'Hamiltonien du système est donné par l'expression suivante :

$$H^{KS} = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_{eff}(\mathbf{r}_i) \quad (1.5)$$

La fonction d'onde de l'Hamiltonien est formée de fonctions d'onde monoélectroniques  $\psi_i$  correspondant, à l'état fondamental, aux états propres définis par l'équation de Schrödinger

$$[-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (1.6)$$

L'énergie cinétique et la densité électronique sont données par

$$T_e[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\nabla_i^2 | \psi_i \rangle \quad (1.7)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N | \psi_i(\mathbf{r}) |^2 \quad (1.8)$$

Alors que l'énergie totale est obtenue à partir de

$$E[\rho] = T_e[\rho] + \int V_e(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.9)$$

$T_e[\rho]$  ne représente pas la vraie fonctionnelle énergie cinétique. Kohn et Sham ont résolu le problème de façon à faire correspondre  $T_e[\rho]$  à l'énergie cinétique exacte. Ces auteurs ont défini une fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ , qui correspond à l'échange-corrélation en écrivant l'énergie totale du système sous la forme :

$$E[\rho] = T_e[\rho] + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (1.10)$$

i.e, d'après les équations (1.2) et (1.3), l'énergie d'échange et de corrélation est alors définie par :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_e[\rho] + W_{ee}[\rho] \quad (1.11)$$

Cette quantité contient la différence entre les énergies cinétiques  $T[\rho]$  exacte et  $T_e[\rho]$ , ainsi que la partie non classique de l'interaction électron-électron. L'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant  $E[\rho]$  donnée par (1.1) sous la contrainte (1.4).

En appliquant donc le principe variationnel, on obtient :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta T_e[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.12)$$

Si l'on compare cette dernière équation à celle pour un système d'électrons non-interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_e[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.13)$$

Les deux équations sont identiques si :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres, appelées équations de Kohn-Sham :

$$[-\nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r})]\psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

avec  $\varepsilon_i$  représentant l'énergie propre associée à l'orbitale  $\psi_i$ .

Partant des orbitales  $\psi_i^{KS}$  définies dans les équations (1.15), il est possible de définir la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad (1.16)$$

L'expression de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  n'est pas connue de manière explicite. Par conséquent, la résolution des équations de Kohn-Sham, qui constituent la base des calculs DFT, nécessite d'effectuer une approximation sur le potentiel d'échange-corrélation. Nous présentons les principales fonctionnelles  $E_{xc}[\rho]$  utilisées en physique du solide.

## 1.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation

### 1.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Pour des systèmes ayant une densité qui varie lentement en un point, l'énergie locale  $\varepsilon_{xc}$  peut être considérée comme étant celle d'un gaz uniforme d'électrons [15], de même densité de charge, que l'on peut décomposer en un terme d'échange  $\varepsilon_x$  et un terme de corrélation  $\varepsilon_c$ . Par conséquent,  $E_{xc}$  peut se mettre sous la forme [16] d'une somme de petits éléments de volume  $dr$  possédant un environnement constant : c'est l'approximation de la densité locale, encore appelée LDA.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho]d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_x[\rho]d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_c[\rho]d\mathbf{r} \quad (1.17)$$

La dérivée de cette fonctionnelle nous donne le potentiel d'échange corrélation

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (1.18)$$

Dans les systèmes magnétiques, il est nécessaire de tenir compte du spin. Pour ce faire, on utilise la LSDA (Local Spin Density Approximation) qui est exprimée par :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d\mathbf{r} \quad (1.19)$$

dans laquelle  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin majoritaire (up ou  $\uparrow$ ) et minoritaire (down ou  $\downarrow$ ).

Le terme  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  de la relation (1.17) peut être approximé par une somme de deux contributions, l'une correspondant au terme d'échange  $\varepsilon_x[\rho]$ , l'autre au terme de corrélation  $\varepsilon_c[\rho]$ . La contribution provenant de l'échange électronique, dans l'approximation de la densité locale, est donnée par la fonctionnelle d'échange formulée par Dirac [17] :

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \sqrt[3]{\rho(\mathbf{r})} \quad (1.20)$$

La partie corrélation ne peut être exprimée de manière exacte et nécessite d'être approchée. Plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. C'est le type de paramétrisation qui distingue les fonctionnelles entre elles.

Bien que la LDA fournisse de bons résultats dans de nombreux cas, elle reste inadaptée pour le traitement des états de transition et pour le calcul des énergies de liaison. Les énergies de liaisons et les fréquences harmoniques sont généralement surestimées. Dans les solides et les molécules, la L(S)DA donne de bons résultats pour les propriétés géométriques des systèmes ; par contre, elle surestime les énergies de cohésion. Les bandes interdites des semi-conducteurs et des isolants sont aussi largement sous-estimées. Ceci s'explique par le fait que la DFT est une théorie de l'état fondamental du système, les états excités ne sont donc pas décrits avec la même précision.

### 1.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La LDA donne de bons résultats lorsqu'il s'agit de système à densité de charge lentement variable et suppose donc une densité électronique uniforme. Afin de prendre en compte, en partie, les effets d'inhomogénéité de la densité électronique, les approximations de type gradient généralisé (GGA) ont été proposées, en utilisant une énergie d'échange-corrélation, par particule, qui dépend du gradient de la densité  $\nabla\rho$  :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1.21)$$

dans laquelle les contributions relatives aux termes d'échange et de corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho; \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho; \nabla\rho] \quad (1.22)$$

car les contributions d'échange et de corrélation sont séparées :

$$\varepsilon_{xc}^{GGA} = \varepsilon_x^{GGA} + \varepsilon_c^{GGA} \quad (1.23)$$

L'expansion de  $\varepsilon_{xc}^{GGA}$  est difficile à implémenter et requiert l'application de certaines règles pour le bon comportement mathématique de  $\varepsilon_{xc}^{GGA}$ . Les différentes approximations effectuées ont donné lieu à une famille de fonctionnelles GGA où l'énergie d'échange peut être écrite de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = E_x^{LDA} - \int F(x_\sigma)\rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.24)$$

où  $x_\sigma$  représente, pour le spin  $\sigma$ , le gradient de densité réduit.

$$x_\sigma = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (1.25)$$

Nous allons nous contenter d'explicitier la fonction  $F(x_\sigma)$  pour la GGA due à Perdew et Wang (PW91) [18] :

$$F(x_\sigma) = \frac{1 + 0.1645x_\sigma + \sinh^{-1}(7.795x_\sigma) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_\sigma^2})x_\sigma^2}{1 + 0.1645x_\sigma + \sinh^{-1}(7.795x_\sigma) + 0.004x_\sigma^4} \quad (1.26)$$

avec

$$x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho_\sigma^{4/3}} \quad (1.27)$$

Dans les années 1990, de nouvelles fonctionnelles ont été proposées afin d'améliorer les résultats fournis par les méthodes GGA. Les fonctionnelles dites méta-GGA (ou m-GGA) , où la fonctionnelle d'échange et corrélation dépend, en plus de la densité et de son gradient, de la dérivée seconde de la densité électronique. Un des exemples de fonctionnelle m-GGA est la fonctionnelle VSXC, développée par van Voohris et Scuseria [19].

### 1.3.3 Les fonctionnelles hybrides

Depuis les années 90, une nouvelle approche est apparue, fournissant des énergies, des structures et propriétés moléculaires en meilleur accord avec l'expérience que les LDA et les GGA. Cette approche combine les traitements Hartree-Fock et ceux de la DFT sur les effets d'échange (et de corrélation) aux travers des fonctionnelles hybrides, on parle alors de fonctionnelles H-GGA (hybrid-GGA functional). Les fonctionnelles HM-GGA (hybrid-Meta GGA functional) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnelles hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelle m-GGA à la place de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient, ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire le laplacien de la densité). C'est le cas, par exemple, de la fonctionnelle B1B95 [20]. Le pourcentage d'échange Hartree-Fock, à inclure dans la fonctionnelle, est déterminé de manière empirique. L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue, depuis plusieurs années, le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique.

## 1.4 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

### 1.4.1 Le théorème de Bloch et les ondes planes

Les équations de Kohn et Sham, utilisant la fonctionnelle de la densité, font intervenir pour les systèmes quantiques (molécules, agrégats,.....), tous les électrons de chaque atome ; ceci est coûteux en temps de calculs à mesure qu'augmente la taille du système à étudier. Aussi, nous nous fixons pour objectif principal la réduction du nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. Afin d'élaborer un calcul réel, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde. Il est préférable que les fonctions de cette base soient mathématiquement simples, ce qui permet de faciliter le développement théorique, ainsi que le travail analytique. On peut choisir différentes bases de fonctions dont on retient généralement deux classes :

- les bases dites "localisées" : ce sont souvent des bases construites sur des gaussiennes centrées sur les atomes du système ayant pour vocation de représenter les orbitales atomiques.
- les bases dites "systématiques" : ce sont des bases dont chaque fonction n'a pas nécessairement de réalité physique pour le problème étudié, mais qui

simplifient le traitement mathématique du problème. Elles ont par ailleurs l'avantage de pouvoir être facilement étendues afin d'améliorer la description de la fonction d'onde globale. Nous utiliserons par la suite des bases d'ondes planes. Suivant cette formulation, les fonctions d'onde mono-électroniques s'écrivent comme une somme continue d'ondes planes, ce qui revient à calculer la transformée de Fourier des  $\psi_i$ .

L'utilisation de bases continues n'est pas possible numériquement, il faut avoir une base discrète. Ceci peut être réalisé en travaillant sur des systèmes périodiques, en passant ainsi de la transformée de Fourier à des séries de Fourier. Par ailleurs, pour les systèmes périodiques, le théorème de Bloch permet de décrire toute fonction d'onde comme le produit d'une onde plane de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  (vecteur de la première zone de Brillouin) et d'une fonction radiale  $F$  ayant la périodicité du système. Cette fonction  $F$  se décompose en série de Fourier, ce qui permet d'écrire :

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.28)$$

où les  $\mathbf{G}$  sont les vecteurs du réseau réciproque, définis par

$$\mathbf{G}\cdot\mathbf{r} = 2\pi m \quad (1.29)$$

avec  $\mathbf{r}$  un vecteur du réseau direct et  $m$  un nombre entier quelconque.

Les ondes planes constituent une base qui décrit uniformément l'espace, contrairement aux bases localisées qui représentent bien la densité autour de l'atome.

La partie cinétique de l'hamiltonien est facilement diagonalisable dans une base d'ondes planes et l'évaluation du potentiel prendra, selon le système considéré, un temps plus au moins appréciable. Par ailleurs, si on a des systèmes qui possèdent des lacunes (un défaut ponctuel qui nous intéresse dans cette présente étude) ou qui ne sont pas périodiques, le temps de convergence est important car il faut décrire le vide avec la même précision que les autres régions de l'espace. Par ailleurs, l'étude des molécules isolées nécessite une cellule de taille suffisante afin d'éviter les interactions entre les répliques et, par conséquent, d'avantage d'ondes planes.

La troncature de la base d'ondes planes repose sur le fait que le potentiel de Kohn-Sham converge rapidement avec l'augmentation du nombre du vecteur  $\mathbf{G}$  ( $\mathbf{G}$  vecteur du réseau réciproque). Pour cette raison, pour chaque point- $\mathbf{k}$ , seuls les vecteurs  $\mathbf{G}$  avec une énergie cinétique inférieure ou égale à l'énergie de coupure  $E_{cut}$  sont inclus dans la base d'ondes planes :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (1.30)$$

Cette coupure enlève les ondes planes de grande énergie cinétique qui correspondent aux variations rapides des fonctions d'ondes. Plus l'énergie de coupure est grande, plus la base utilisée pour le calcul est grande. Il s'avère que les contributions des ondes planes de grande énergie deviennent négligeables quand  $G^2$  devient grand ( les  $C_{i,k,G}$  tendent vers 0). Ceci justifie l'introduction d'une coupure. Il conviendra tout de même de vérifier la convergence en énergie de coupure en testant l'évolution de l'énergie avec l'augmentation de  $E_c$ .

### 1.4.2 Maillage de la première zone de Brillouin

Pour déterminer la densité de charge électronique d'un système périodique, le code de calcul travaille dans l'espace réciproque. Il est donc nécessaire de préciser le maillage de cet espace, et plus précisément, celui de la première zone de Brillouin. Le nombre de points-k dans la première zone de Brillouin a une grande influence sur le temps et la précision des calculs. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies sur un nombre infini de points-k. D'un point de vue numérique, la discrétisation revient à calculer la densité électronique sur un nombre de points-k fini. Il faut donc générer une grille de points-k dans l'espace réciproque. Dans le cadre de notre travail, la méthode de Monkhorst-Pack a été utilisée [21]. Dans le cas de cellules de simulation larges (atome isolé, molécules isolées), l'approximation du point- $\Gamma$  est suffisante et donne des résultats précis pour des temps de calcul raisonnables. En revanche, pour les calculs sur le nickel (massif ou surface), il faut prendre suffisamment de points-k dans l'espace réciproque pour une représentation correcte de la structure électronique. Il est connu qu'un maillage très fin de la zone de Brillouin permet de reproduire avec précision la structure électronique des métaux et l'énergie électronique du système résulte de la contribution des énergies des états occupés pour tous les points-k de l'espace réciproque.

### 1.4.3 Smearing

Les systèmes métalliques possèdent des bandes partiellement remplies proches du niveau de Fermi. Cela entraîne une difficulté supplémentaire pour calculer leurs propriétés électroniques. L'intégration sur la première zone de Brillouin par des fonctions discontinues au niveau de Fermi implique d'utiliser un maillage très fin, donc très coûteux en temps de calcul. Une alternative consiste à remplacer la fonction d'occupation électronique de Fermi à 0 K par une autre fonction (type Fermi-Dirac, gaussienne,...). Dans ce travail, nous utilisons

cette dernière méthode. Le smearing  $\sigma$  est le facteur qui nous permet de régler l'étalement de la gaussienne.

## 1.5 Optimisation des géométries

Une fois l'état fondamental déterminé, les forces sont calculées sur chaque atome, ce qui permet par la suite de pouvoir optimiser les géométries. Les forces sont calculées selon le théorème de Hellmann-feynman. A l'état fondamental, la force agissant sur l'atome  $i$  s'écrit :

$$F_i = -\frac{dE}{dR_i} \quad (1.31)$$

A partir des forces, la relaxation géométrique qui consiste à déplacer les atomes dans un minimum local, est réalisée avec une méthode de minimisation standard.

## 1.6 Pseudopotentiels

Bien que le théorème de Bloch nous permette l'utilisation d'une base d'ondes planes pour la description des orbitales de Kohn-Sham, la description fine des orbitales de cœur nécessite de prendre en compte un nombre important d'ondes planes. En plus du principe de Pauli, il faut s'assurer de l'orthogonalité des fonctions d'onde de valence et de cœur. De plus, au voisinage du cœur, les fonctions d'onde des électrons de valence présentent d'importantes oscillations. Pour toutes ces raisons, la prise en compte de toutes les bandes d'énergie et toutes les ondes planes impliquerait des temps de calcul trop longs. Or, seules les dernières bandes occupées déterminent les propriétés des solides : lors de son introduction dans un solide, un atome voit avant tout une modification de la distribution de ses électrons de valence, réduisant ainsi l'étude des états électroniques aux dernières bandes occupées par les électrons de valence. Il n'est donc pas nécessaire de définir la forme des bandes occupées par les électrons des couches profondes. Nous utilisons des pseudopotentiels, qui ne tiennent compte de manière explicite que des électrons de valence, et approchent les électrons de cœur par un potentiel plus doux.

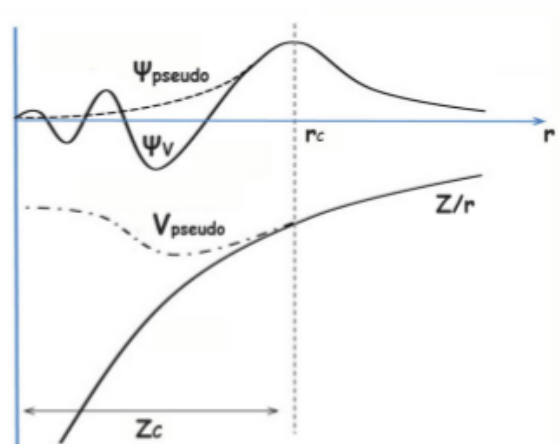
### 1.6.1 Pseudo-potentiels à norme conservée

Pour construire un pseudo-potentiel à norme conservée, il est nécessaire de respecter certaines contraintes. La première condition est l'additivité. Elle impose au potentiel effectif total d'un système d'atomes d'être la somme des pseudo-potentiels définis pour chaque atome. La

seconde condition est qu'il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents.

Les véritables fonctions d'onde  $\psi_i(\mathbf{r})$ , qui représentent les électrons de valence, sont remplacées par des pseudo-fonctions  $\psi_i^{ps}(\mathbf{r})$ , en respectant les conditions suivantes :

1. Les  $\psi_i^{ps}(\mathbf{r})$  doivent être strictement identiques aux vraies fonctions d'onde  $\psi_i(\mathbf{r})$  dans la région de valence ( $r \succ r_c$ ). Le paramètre  $r_c$  est en général choisi au niveau du maximum après le dernier nœud de la fonction d'onde réelle (voir figure 1.1).
2. Les valeurs propres de référence (obtenues par le calcul avec tous les électrons) et les valeurs propres du calcul avec le pseudopotentiel doivent être identiques.
3. La pseudo fonction d'onde est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'onde.
4. L'intégrale, entre 0 et  $r_c$ , de la densité électronique réelle et celle obtenue avec le pseudopotentiel doivent être identiques pour chaque orbitale de valence (propriété de conservation de la norme).



**Figure 1.1:** Comparaison entre une vraie fonction d'onde et sa pseudo-fonction d'onde (en haut) et le vrai potentiel et le pseudo-potentiel généré. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudograndeurs en pointillés. Le rayon de coupure  $r_c$  correspond à la ligne verticale en pointillés.

Ces conditions permettent d'obtenir des pseudopotentiels de bonne qualité, mais laissent une grande liberté de choix dans la région de cœur. De nombreuses méthodes pour générer des pseudopotentiels ont donc été proposées, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires. Ils ont été développés par Troullier et Martins [22], Hamman *et al.* [23]. Leurs formulations sont différentes, puisque la méthode de Hamann nécessite des rayons

de coupure plus petits et des pseudofonctions d'onde se rapprochant exponentiellement des fonctions d'onde de valence au-delà de  $r_c$ , alors que dans la méthode de Touiller et Martin, l'égalité est imposée pour  $r > r_c$ . Cependant, ces deux approches présentent un coût prohibitif en temps de calcul pour les éléments de la deuxième ligne du tableau périodique. Mais la conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées. Dans ce cas, il faut utiliser une combinaison linéaire de plusieurs fonctions d'ondes pour les décrire correctement. La principale contrainte imposée par ce type de pseudopotentiels réside dans la nécessité d'avoir une très forte convergence du calcul. D'autres classes de pseudo-potentiels ont donc été proposées afin de contourner cette contrainte. Ce sont les pseudopotentiels à norme relaxée.

### 1.6.2 Pseudo-potentiels à norme relaxée

Ces pseudopotentiels, dits ultra-doux (ultrasoft) introduits par Vanderbilt [24], ne sont pas à conservation de norme ; l'idée principale de cette méthode est d'abandonner la condition de conservation de la norme pour les fonctions d'onde, et de la réintroduire uniquement pour la densité. En s'affranchissant de cette contrainte, on peut créer des pseudopotentiels nécessitant très peu d'ondes planes pour la description des fonctions d'onde. L'approche des pseudopotentiels ultrasoft (USPP) est largement utilisée dans le cas des métaux de transition. Le grand avantage de cette approche est la convergence rapide en fonction de l'énergie de coupure.

Malgré cet avantage, les pseudopotentiels Ultrasoft présentent un inconvénient qui vient surtout des difficultés de les générer, et pour certaines gammes de matériaux, les pseudopotentiels ainsi générés n'assurent pas une meilleure transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique.

## 1.7 Formalisme PAW

Pour éviter les inconvénients de l'approche ultrasoft, Bloch [25] a proposé une nouvelle méthode, approche formalisée par Kresse et Joubert [26]. Elle est basée sur les mêmes idées que celle des ultrasoft, mais elle considère une grille radiale autour de chaque atome pour reconstruire la densité électronique. L'idée de la méthode PAW (Projected Augmented Waves) consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des coeurs, et l'autre un ensemble de fonctions d'onde planes dans la région interstitielle. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif des électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale

est plus faible que celle à l'intérieur des cœurs. Par conséquent, quelques ondes planes sont suffisantes pour décrire correctement les états de valence.

## 1.8 Code de calcul

Les calculs que nous avons réalisés, et dont les résultats sont présentés dans cette partie, ont été effectués avec le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), développé depuis 1991 à l'Institut de Physique Théorique de l'Université Technique de Vienne par Kresse, Furthmüller et Hafner [27]. VASP est un code, dit *ab initio*, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui nous permet notamment d'avoir accès à l'énergie de l'état fondamental d'un système, ainsi qu'aux forces s'exerçant sur les atomes. Les fonctions propres sont développées sur une base d'ondes planes et les potentiels des différents atomes sont donnés par les pseudopotentiels appropriés à chaque élément. Ce code permet de résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente et peut être utilisé dans différents types de machines.

Bien que la théorie soit *ab initio*, son implémentation numérique introduit certains paramètres de calcul liés au traitement des fonctions d'onde dans les équations de KS. Pour obtenir un résultat valide, il est nécessaire que la propriété que l'on souhaite évaluer, l'énergie totale  $E_{tot}$  d'un système donné par exemple, soit indépendante de la valeur des paramètres de calcul. Les différents paramètres utilisés par la suite, permettant de résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, sont :

- L'énergie de coupure  $E_{cut}$ , qui détermine la taille de la base d'ondes planes utilisées.
- Le maillage de points  $k$ , qui correspond au nombre de points  $k$  décrivant l'espace réciproque.
- Le smearing, paramètre qui gère le remplissage des électrons dans les niveaux d'énergie calculés.

Une étape initiale de calcul, sur les systèmes massifs étudiés, permet de fixer ces paramètres de convergence pour l'énergie totale  $E_{tot}$  d'un système donné. Pour cela, on doit faire des séries de calculs de l'énergie totale  $E_{tot}$  en faisant varier chacun des paramètres pour obtenir une convergence ciblée de la quantité choisie.

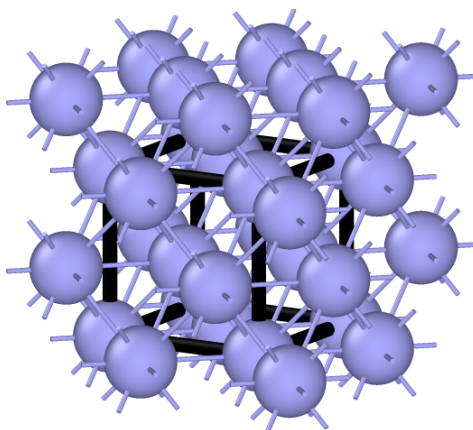
## 1.9 Validation de la méthode

Dans les calculs relatifs à cette partie, les électrons du cœur des atomes de nickel ont été représentés par des pseudopotentiels de type PAW [25, 27]. L'approximation de Perdew et Wang (PW91) [28] a été utilisée pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation.

### 1.9.1 Propriétés énergétiques et structurales du nickel en volume

Nous avons tout d'abord mené des calculs sur le nickel massif dans la phase cubique à faces centrées (CFC) (voir figure 1.2) avec le code VASP. Différentes propriétés physiques ( paramètres de maille, énergie de cohésion, module de compressibilité, etc.) ont été déterminées. Nous avons comparé nos résultats avec les données de la littérature.

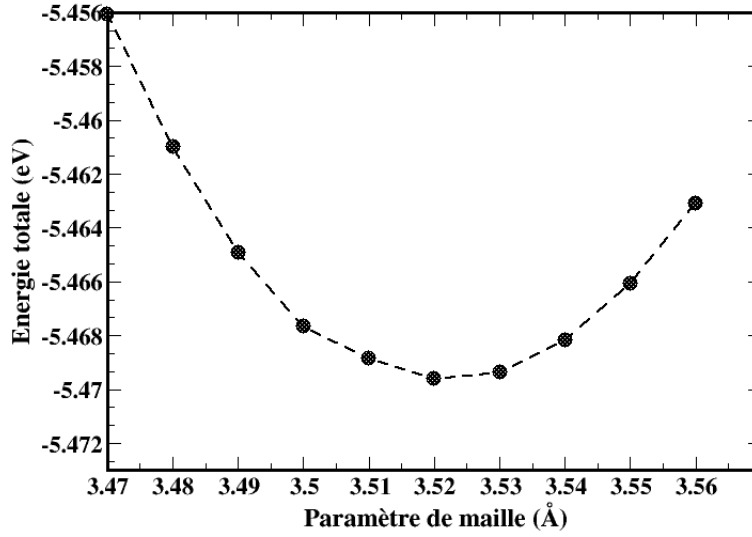
Les calculs ont été effectués avec les paramètres de convergence optimisés, à savoir une énergie de coupure  $E_{cut} = 400$  eV, un maillage de la première zone de Brillouin de  $16 \times 16 \times 16$  points-k et un smearing de type gaussienne avec une valeur de  $\sigma = 0.2$  eV. Les géométries ont été relaxées avec un algorithme de type gradient conjugué; les critères de convergence pour l'énergie totale et pour la relaxation ionique ont été fixés à  $10^{-4}$  eV et  $10^{-3}$  eV, respectivement.



**Figure 1.2:** Représentation schématique de la structure CFC.

#### 1.9.1.1 Paramètre de maille

Pour le nickel à l'état massif dans sa structure stable CFC, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour une énergie de coupure de 400 eV et avec un maillage de la PZB plus dense de  $16 \times 16 \times 16$ . La figure 1.3 montre l'évolution de l'énergie totale en fonction de la valeur du paramètre de maille élémentaire. Le paramètre de maille correspondant au minimum de l'énergie totale est  $a = 3.522$  Å. Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale de 3.52 Å [29]. La différence entre le paramètre de maille optimisé et expérimental est inférieure à 0.1%. D'autre part, nos résultats sont en parfait accord avec d'autres travaux théoriques, issus des calculs *ab initio* qui sont de 3.53 Å [30] et 3.518 Å [31].



**Figure 1.3:** Minimisation de l'énergie en fonction du paramètre de maille  $a$  pour Ni à l'état massif dans l'approximation GGA-PW91 (calculs effectués avec 408 points irréductibles dans la PZB correspondant à un maillage de 16x16x16) .

### 1.9.1.2 Module de compression

Le module de compression, ou module de rigidité (bulk modulus), est défini comme étant la résistance d'un système à une compression uniforme. Cette grandeur est liée à la pression par la relation :

$$\beta = -V \frac{dP}{dV} = -V \frac{d^2 E_{bulk}^{tot}}{dV_{v=v_0}^2}$$

Cette grandeur exprime le taux de variation de la pression  $P$  dans le système en fonction du volume  $V$ . La pression nulle correspond au volume  $V_0$  à l'état d'équilibre.

La valeur du module de compression obtenue est de 195.6 Gpa. Comparativement à la valeur expérimentale qui est de 186 Gpa [29], nos résultats présentent une erreur relative de 5 % . D'autre part, nos résultats sont comparables à d'autres travaux théoriques effectués dans la même approximation [32].

### 1.9.1.3 Énergie de cohésion

L'énergie de cohésion d'un cristal est définie comme l'énergie qu'il faut fournir au cristal pour le dissocier en atomes neutres situés à l'infini les uns des autres. Physiquement, cette

énergie est la différence de l'énergie d'un atome dans le volume et son énergie à l'état isolé. Elle est donnée par cette équation :

$$E_{coh} = \frac{E_{tot}}{N} - E_{at} \quad (1.32)$$

où  $E_{tot}$  est l'énergie totale du système contenant N atomes de nickel et  $E_{at}$  l'énergie d'un seul atome Ni isolé.

Pour modéliser l'atome de nickel isolé, nous avons placé celui-ci dans une boîte de différentes largeurs. Les tests de convergence effectués indiquent que, à partir d'une boîte de largeur de 10 Å, nous obtenons une pseudo-énergie ( $E_{at}$ ) de 0.58 eV avec une précision de  $10^{-3}$  eV (voir tableau 1.1). L'énergie calculée pour l'atome de nickel dans le massif est de l'ordre de 5.46 eV (voir figure 1.3). Nous obtenons alors une énergie de cohésion de 4.87 eV. Le résultat est en bon accord avec les résultats DFT de 4.82 eV et 4.87 eV effectués dans l'approximation non locale GGA par Megchiche [5] et Kandaskalov et al. [16], respectivement. Par rapport à la valeur expérimentale de 4.44 eV [29], on remarque qu'il y a une surestimation de 8 %.

Cellule de simulation(Å) <sup>3</sup>	Cubique		Orthorhombique
	10×10×10	12×12×12	12×11×10
$E_{atom}$	-0.5862794	-0.58491360	-0.585295

**Tableau 1.1:** Énergies atomiques ( $E_{atom}$ , en eV) de l'atome de nickel isolé ; boîte cubique et orthorhombique.

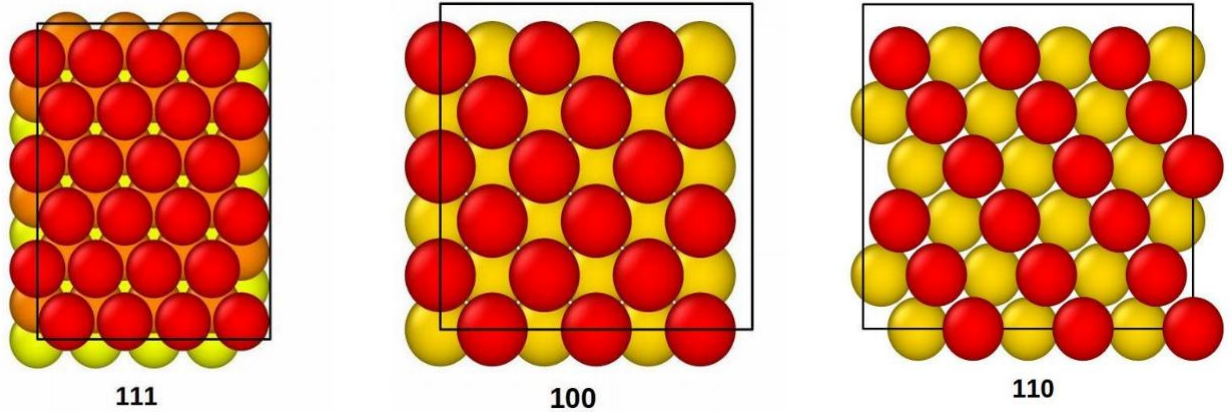
## 1.9.2 Surfaces (111), (110) et (100) du nickel

### 1.9.2.1 Paramètres de calculs

Nous avons effectué des calculs sur trois orientations de surfaces : (100), (110) et (111) parfaites de nickel (figure 1.4). Nous avons calculé l'énergie de surface, le travail de sortie, les distances intercouches et les moments magnétiques. Comme nous recherchons la plus grande précision possible, nous avons fixé l'énergie de coupure à 400 eV. Par ailleurs, l'échantillonnage en points k a été fait avec la méthode de Monkhorst et Pack [21] et une grille de  $7 \times 7 \times 1$ , ce qui donne une précision suffisante pour les calculs. La relaxation est réalisée en suivant la méthode des gradients conjugués.

### 1.9.2.2 Optimisation des couches de vide

Les surfaces propres et les phénomènes de surfaces, tels que l'adsorption et la diffusion, peuvent être étudiés avec des conditions aux limites périodiques. Les cellules de simulation,



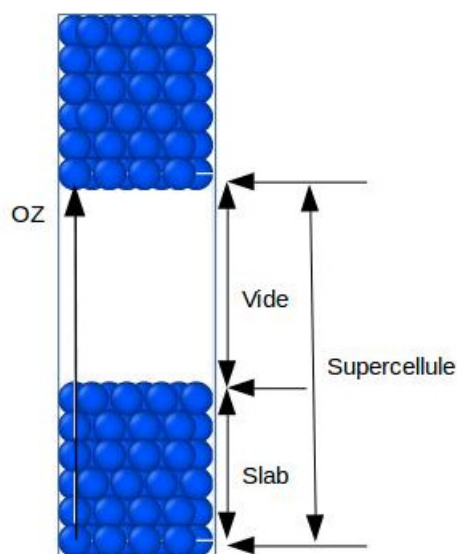
**Figure 1.4:** Représentation des surfaces libres de faibles indices de Miller dans une structure cristalline de type CFC.

constituées d'empilements de plans atomiques (slab) et de vide, sont reproduites dans les trois directions de l'espace selon ces conditions périodiques (voir figure 1.5). Du point de vue simulation, pour reproduire fidèlement un effet de surface, il faut prendre en compte principalement les deux faits suivants :

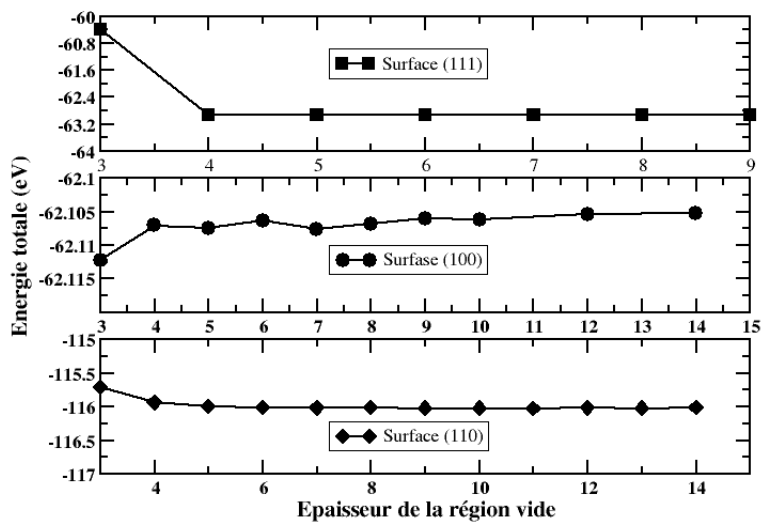
1. Le nombre de plans atomiques doit être suffisamment grand pour reproduire le comportement du système massif (voir figure 1.5) au centre du slab et pour éviter les interactions éventuelles entre les états de surface.
2. L'épaisseur de la région du vide entre les slabs doit être suffisante pour éviter que la surface du slab n'interagisse pas avec l'image périodique de la base du slab. Pour les différentes surfaces (111), (110) et (100), la distance entre les couches de la base a été fixée au paramètre structural calculé pour les phases volumiques, soient  $d_{111} = 2.03 \text{ \AA}$ ,  $d_{110} = 1.24 \text{ \AA}$  et  $d_{100} = 1.76 \text{ \AA}$ , respectivement.

Concernant le premier point, nous avons constaté qu'à partir de cinq couches atomiques, les atomes situés au milieu du slab exhibent un comportement semblable à ceux du massif. Nous avons trouvé que six plans atomiques sont suffisants pour la description des trois surfaces (111), (110) et (100).

Concernant le deuxième point, nous avons effectué un calcul de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de couches du vide ( $n_v$ ) pour les différentes surfaces. Les résultats obtenus sont indiqués sur la figure 1.6. Nous constatons que l'énergie totale du slab converge pour une épaisseur supérieure ou égale à cinq couches. Par conséquent, pour tous les systèmes étudiés, nous avons choisi de construire des supercellules dans lesquelles les slabs sont séparés par un vide de  $14.08 \text{ \AA}$ ,  $14.08 \text{ \AA}$  et  $16.30 \text{ \AA}$  pour les surfaces (111), (110) et (100), respectivement, ce qui correspond respectivement aux valeurs de  $n_v$  de 7, 11 et 9.



**Figure 1.5:** La supercellule utilisée dans les calculs pour représenter les différentes surfaces.



**Figure 1.6:** Énergie totale du slab en fonction de l'épaisseur du vide pour les surfaces (111), (100) et (110).

### 1.9.2.3 Énergie de surface

L'énergie de surface notée  $\gamma_{surf}$  est définie comme étant l'énergie d'excès par rapport à l'énergie de volume pour créer une surface. Pour l'obtenir, nous évaluons l'énergie libre d'un

système possédant des surfaces d'aire  $A$  et de lui soustraire l'énergie libre d'un système équivalent sans surfaces. Cette démarche repose sur la relation proposée par Gibbs [33] :

$$\gamma_{surf} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ \frac{E_{slab}^N - N E_{bulk}}{2A} \right] \quad (1.33)$$

où  $E_{slab}^N$  est l'énergie totale du slab contenant  $N$  atomes,  $E_{bulk}$  l'énergie par atome dans le massif,  $A$  l'aire de la surface de la cellule de calcul. Le facteur  $1/2$  provient du fait que le système simulé présente deux surfaces.

Sur la figure 1.7, nous présentons l'évolution de l'énergie de surface en fonction de nombre de plans atomiques. Nous remarquons que, pour les trois surfaces, l'énergie  $\gamma_{surf}$  présente des fluctuations et ne convergera donc pas vers une valeur précise. Comme l'ont indiqué Zhang *et al.* [34], ceci provient de l'énergie  $E_{bulk}$  qui est obtenue avec des paramètres de calculs différents à ceux employés dans les calculs relatifs aux slab.

Cependant nous notons que lorsque  $N$  devient grand et que la convergence est approchée, la définition de l'énergie de surface dans l'équation 1.33 peut se réécrire sous la forme suivante :

$$E_{slab}^N = N E_{bulk} + 2 \gamma_{surf} A \quad (1.34)$$

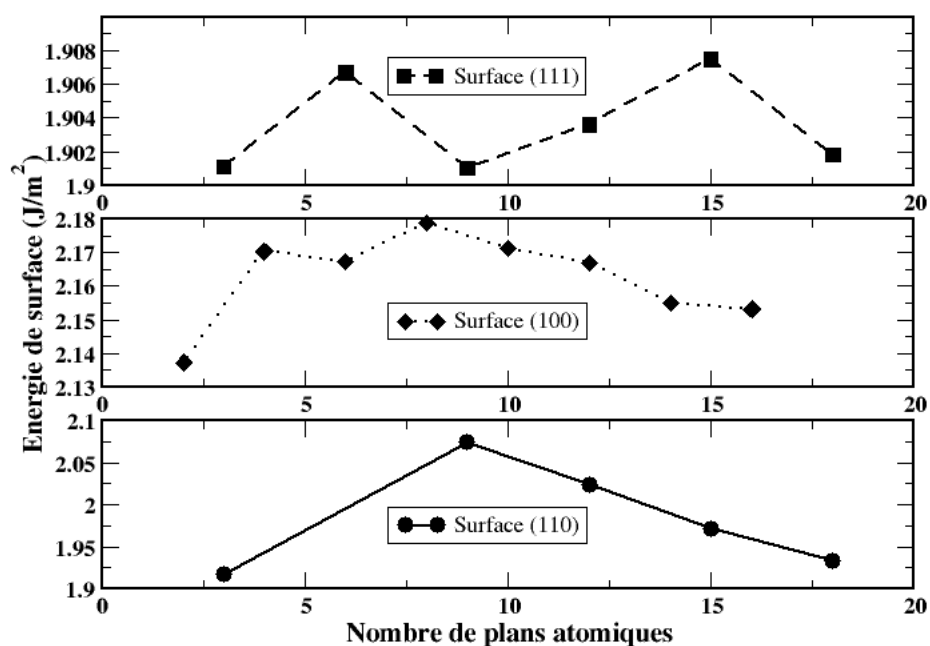
Ainsi le moyen le plus simple d'extraire la quantité  $E_{bulk}$  consiste à fitter linéairement les variations des énergies  $E_{slab}^N$  en fonction du nombre total d'atomes pris en compte dans le slab (voir la figure 1.8). La valeur de la pente nous permet alors d'obtenir l'énergie  $E_{bulk}$  du système et l'ordonnée à l'origine représente deux fois la valeur de l'énergie de surface (voir 1.34). Comme indiqué dans le tableau 1.2, les énergies de surface obtenues sont 1.90, 1.98 et 2.16  $J/m^2$  pour les surfaces (111), (100) et (110), respectivement.

	Méthode de régression linéaire
(111)	$E_{bulk} = -5.46 \text{ eV}$
	$\gamma_{surf} = 1.90 \text{ J/m}^2$
(110)	$E_{bulk} = -5.43 \text{ eV}$
	$\gamma_{surf} = 1.98 \text{ J/m}^2$
(100)	$E_{bulk} = -5.45 \text{ eV}$
	$\gamma_{surf} = 2.16 \text{ J/m}^2$

**Tableau 1.2:** Valeurs de  $\gamma_{surf}$  et  $E_{bulk}$  obtenues à partir de la méthode de régression linéaire.

A titre de comparaison, nous avons regroupé dans le tableau 1.3 nos résultats avec d'autres issus d'approches de type *ab initio* ou de type dynamique moléculaire. Nos résultats sont en très bon accord avec les résultats théoriques effectués par Kandaskalov *et al.* [16] et

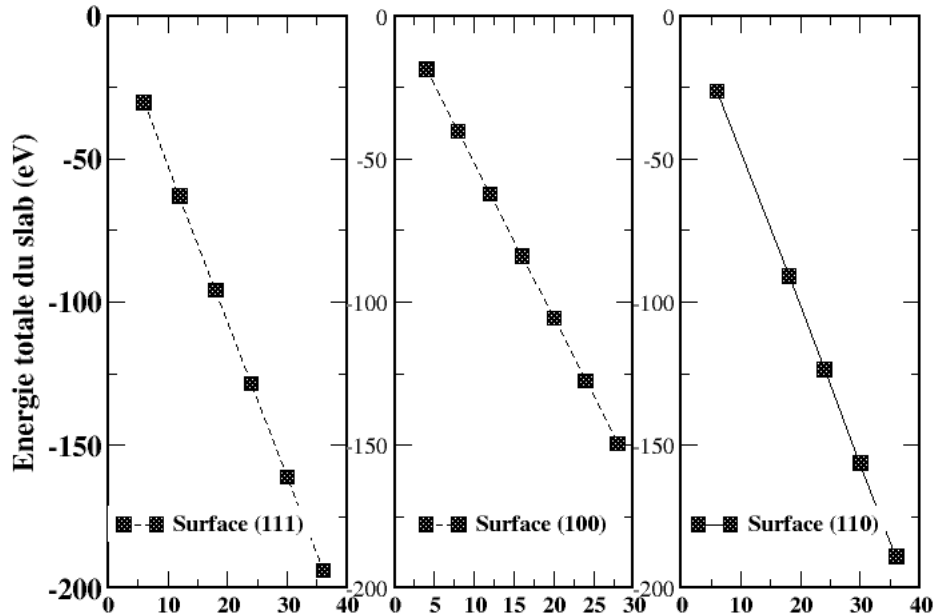
Mittendorfer *et al.* [35] en utilisant le même type d'approche (*ab initio*). Par ailleurs, comme nous pouvons le constater à partir de ce même tableau, nos résultats sont aussi en accord avec les résultats théoriques de type dynamique moléculaire obtenus par Assowe *et al.* [30] en utilisant un potentiel Reaxff et ceux menés par Mishin [36] et [37] avec un potentiel de type EAM.



**Figure 1.7:** Variation de l'énergie de surface en fonction du nombre de plans atomiques contenus dans le substrat pour les orientations (111), (100) et (110).

Surfaces	Nos résultats	Autre calculs	
		Calculs ab initio	Calculs DM
(111)	1.90	1.88 [16], 1.86 [38], 2.01 [39], 1.93 [35]	1.84 [30], 1.63 [36], 1.62 [37]
(110)	1.98	2.25 [35]	2.14 [30], 2.05 [36], 1.97 [37]
(100)	2.16	2.16 [16], 1.98 [38], 2.42 [39], 2.19 [35]	1.97 [30], 1.88 [36], 1.75 [37]

**Tableau 1.3:** Énergies de surfaces calculées en ( $J/m^2$ ), comparées avec d'autres travaux issus de la littérature.



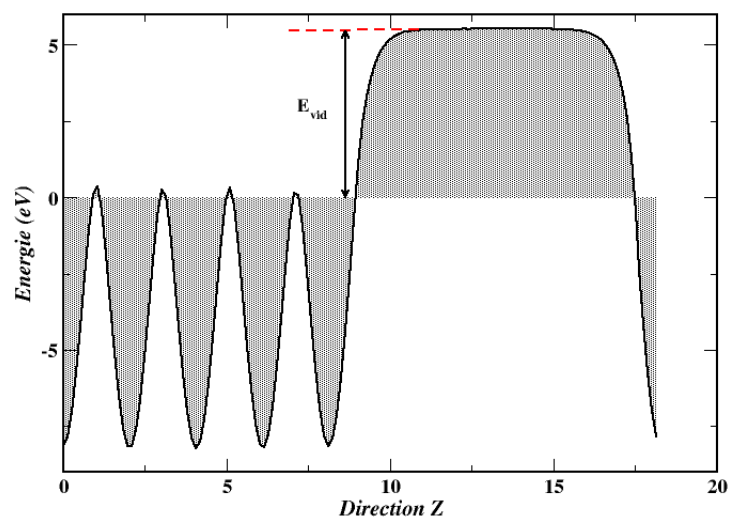
**Figure 1.8:** Variation de l'énergie du slab  $E_{slab}^N$  en fonction du nombre d'atomes contenus dans le substrat pour les orientations (111), (100) et (110).

#### 1.9.2.4 travail de sortie

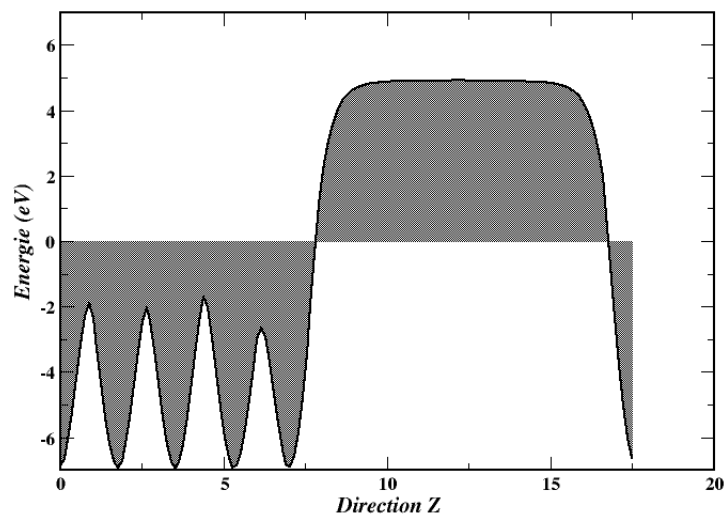
Un autre test de validation de la méthode utilisée consiste à évaluer le travail de sortie  $\Phi$  qui est une propriété fondamentale des surfaces métalliques. Il représente l'énergie nécessaire pour extraire un électron de la surface du métal. Cette propriété intervient dans une large gamme de phénomènes de surface, en particulier, dans l'étude de l'adsorption d'atomes sur des surfaces métalliques. Le travail de sortie est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\Phi = E_{vid} - E_F \quad (1.35)$$

où  $E_F$  est l'énergie de Fermi du système et  $E_{vid}$  le potentiel électrostatique moyen au milieu de la région de vide de cellule. Du point de vue simulation, cette dernière est obtenue en étudiant les variations du potentiel électrostatique moyen dans la direction perpendiculaire aux slab. Pour les surfaces (111) et (100), cette variation est représentée sur les figures 1.9 et 1.10. Le travail de sortie obtenu pour les trois surfaces considérées, ainsi que les résultats de calculs théoriques antérieurs, sont reportés dans le tableau 1.4.



**Figure 1.9:** Potentiel électrostatique moyen d'un électron de la surface (111).



**Figure 1.10:** Potentiel électrostatique moyen d'un électron de la surface(100).

### 1.9.2.5 Relaxations des surfaces (111), (110) et (100)

Le passage de l'état massif (volume) à une surface se traduit par un abaissement de symétrie de cristal car l'environnement d'un atome de surface est différent de celui de volume. Il en

résulte que la structure géométrique de la surface peut être radicalement différente. Cette différence de structure peut se manifester sous la forme d'une relaxation, c'est-à-dire une dilatation ou une compression de la distance entre les premières couches atomiques. Dans nos calculs, nous avons procédé à une relaxation globale du slab. Cette relaxation peut essentiellement se diviser en une relaxation dans le même plan de la couche (reconstruction) et une relaxation hors plan (perpendiculaire au plan de la couche). À l'issue de nos calculs, nous avons constaté que la relaxation dans le plan est faible comparativement à la relaxation hors plan.

Pour quantifier cette dernière, nous avons calculé le changement de la composante selon l'axe perpendiculaire de l'atome de la couche  $i$  avec celui de la couche  $j$  ( $d_{ij}$ ). Le taux relatif de relaxation hors plan (relaxation interplans) est alors défini par :

$$\Delta_{ij} = \frac{(d_{ij} - d_0)}{d_0} \quad (1.36)$$

avec  $d_0$  distance interplans sans relaxation.

Le tableau 1.4 compare nos résultats avec d'autres études théoriques et expérimentales. Les signes + et - indiquent une dilatation et une contraction de la distance interplans, respectivement. Globalement, nos résultats confirment les nombreuses études *ab initio* qui montrent que les surfaces (111), (110) et (100) du nickel exhibent une contraction de la première distance interplans. Pour la surface (111), nous avons trouvé la contraction de la couche de surface de -1.26% et une dilatation de la couche de subsurface de 0.24%. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs issues des calculs *ab initio* de Kresse et Hafner [40]. Ces deux auteurs trouvent en effet des relaxations des couches de surface et de subsurface pour le même nombre de plans atomique de -1.2 % et 0.1 % , respectivement. Avec le même type de calcul, Moreno et al. [11] obtiennent des contractions de la première et de la seconde distance interplans pour quatre couches atomiques de -1.22 % et -0.56 % , respectivement.

Pour la surface (110), une très forte contraction de la première distance interplan a été observée de -11.9 %, alors que la seconde distance s'est dilatée de 3.03 %. Nos résultats sont en très bon accord avec les résultats *ab initio* de Li et al. [41], Kresse et Hafner [40] et Mittenderfer et al. [35], qui trouvent une contraction de la première distance interplan de -12.6 %, -10.4 % et -10.3 % et une dilatation de la deuxième distance interplan de 5.9 %, 1.8 % et 3.2 %, respectivement. Sur le plan expérimental, Michaelson [42] trouve une contraction pour le premier plan de -8.7 % et une dilatation de deuxième plan de 3.0 %.

Pour la surface (100), des relaxations dans les distances interplans ont été observées (une contraction et une dilatation de -3.8 % et 0.8 % ,respectivement). Nos résultats sont en

accord avec les résultats théoriques et expérimentaux qui prévoient des valeurs légèrement plus importantes, soit une différence entre 0.2 %-0.6 %.

La contraction de la première distance interplans  $\Delta_{12}$  peut être expliquée comme suit : chaque atome a un nombre fixe d'électrons de valence. Si l'on forme une surface, les atomes la constituant perdent de nombreux voisins. Nous pouvons supposer que les électrons qui étaient impliqués dans les liaisons avec ces voisins, se redistribuent du côté des atomes formant la couche atomique inférieure. Ceci renforce la liaison entre la première et la deuxième couche, ce qui se traduit par la relaxation vers le bas du premier plan et vers le haut du deuxième plan..

### 1.9.2.6 Moment magnétique

Il est important de signaler que les moments magnétiques calculés pour les différentes surfaces sont différents de ceux obtenus dans un environnement du massif. Cette différence peut être expliquée par l'environnement atomique qui est complètement différent de celui des couches profondes.

En effet, nous trouvons pour la surface (111) un moment magnétique de  $0.66 \mu_B$ , supérieur à la valeur trouvée pour le massif ( $0.61 \mu_B$ ). Les deux autres surfaces (110) et (100) sont caractérisées par des moments magnétiques relativement élevés,  $0.75\mu_B$  et  $0.72\mu_B$ , respectivement. Cette augmentation s'explique par le nombre de coordination réduit en surface. Plus la coordination est faible, plus le moment magnétique est important . Ce qui est en accord avec le nombre de coordination relatif à chaque surface, i.e 9, 8 et 7 pour les surfaces (111), (100) et (110), respectivement.

Dans le tableau 1.4, nous avons regroupé les résultats trouvés dans la littérature concernant les moments magnétiques des trois surfaces étudiées. Nous pouvons remarquer un très bon accord avec les calculs *ab initio* [11, 35, 40, 41]

Surfaces		nombre de couche	$\Delta_{12}\%$	$\Delta_{23}\%$	$\mu(\mu_B)$	$\Phi(eV)$
(111)	Ce travail	six	-1.26	0.24	0.66	5.12
	Ni [41]	cinq	-0.9	0.3	0.64	4.90
	Ni [40]	six	-1.2	0.1	0.66	5.07
	Ni [11]	quatre	-1.22	-0.56	0.68	5.07
	Ni [35]	neuf	-0.9	0.0	0.68	5.11
(110)	Ce travail	six	-11.9	3.03	0.75	4.58
	Ni [41]	cinq	-12.6	5.9	0.68	4.62
	Ni [40]	six	-10.4	1.8	0.76	4.55
	Ni [35]	neuf	-10.3	3.2	0.76	4.60
(100)	Ce travail	six	-3.8	0.8	0.72	4.95
	Ni [41]	cinq	-3.3	1.3	0.66	4.98
	Ni [40]	six	-3.6	1.0	0.71	4.97
	Ni [35]	neuf	-3.6	1.4	0.76	4.97

**Tableau 1.4:** Relaxation des distances interplans atomiques  $\Delta_{ij}(\%)$  pour les surfaces du nickel (111), (110) et (100). Travail de sortie  $\Phi(eV)$ . Moment magnétique  $\mu(\mu_B)$ .

## 1.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous venons de voir que les propriétés physiques du nickel à l'état massif et en surface sont bien reproduites avec une approche de type PAW dans l'approximation non locale (GGA). Les différentes grandeurs physiques calculées sont quantitativement satisfaisantes, comparativement aux résultats théoriques et expérimentaux trouvés dans la littérature. C'est qui valide l'approche théorique adoptée et donc c'est sur cette approche, que nous nous appuierons par la suite pour interpréter nos résultats des chapitres suivants.

# Étude de la formation de petits clusters de lacunes $V_m$ ( $m=1-3$ ) sur les surfaces (111), (100) et (110) de nickel

---

Comme l'objectif de ce travail de thèse est de voir l'influence de lacunes présentes en surface sur le processus d'adsorption d'oxygène, nous devons nous assurer en premier lieu de la stabilité de ce type de défauts sur les surfaces considérées. Pour cela, nous allons présenter dans ce chapitre, les résultats de notre étude concernant le processus de formation et la stabilité de petits amas de lacunes  $V_m$  ( $m = 1 - 3$ ). L'objectif de cette étude est double :

- Il s'agit en premier lieu de déterminer les configurations géométriques les plus stables de ces amas de lacunes au niveau de la surface, en sous-surface et dans le massif. Dans le cas des surfaces de nickel, ces types de défauts sont, à notre connaissance, pas encore réalisés à l'aide des calculs DFT ;
- D'autre part, cette étude est primordiale pour amorcer les calculs concernant les effets de la présence de ces petits clusters de lacunes sur le processus d'adsorption de l'oxygène.

## 2.1 Synthèse des travaux théoriques et expérimentaux antérieurs

Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux concernant la formation et la stabilité de petits clusters de lacunes dans le nickel sont disponibles dans la littérature. La plus grande partie de ces travaux a été consacrée à l'étude d'une monolacune  $V_1$  et d'une bilacune  $V_2$  dans le nickel à l'état massif. Une recherche bibliographique assez exhaustive concernant ces derniers clusters a été effectuée durant le travail de thèse de Megchiche [5, 43, 44]. Dans les tableaux 2.1 et le tableau 2.2, nous donnons une récapitulation actualisée des résultats théoriques relatifs à  $V_1$  et  $V_2$ . Pour la monolacune, nous avons indiqué uniquement ceux réalisés dans le cadre de calculs de type *ab initio*. Dans le tableau 2.3, nous avons fait une synthèse des résultats expérimentaux concernant les deux clusters sus-cités.

Année	Méthode	Spin	Température	$E_{1v}^f$ (eV)	Référence
1992	LDA	NM	$T = 0$ K	1.76	Dederichs <i>et al.</i> [45]
1995	LDA	NM		1.77	Korhonen <i>et al.</i> [46]
1999	LDA	NM		1.78	Korzavyi <i>et al.</i> [47]
2001	LDA	FM		1.81	Mizuno <i>et al.</i> [48]
2001	LDA	NM		1.68	
2001	PW91	FM		1.54	
2001	PW91	NM		1.43	
2006	PW91	FM		1.37	Megchiche <i>et al.</i> [43]
2006	LDA	FM		1.62	
2012	AM05	FM		1.69	Nazarov <i>et al.</i> [49]
2012	LDA	FM		1.66	
2012	PBE	FM		1.44	
2012	PW91	FM		1.38	
2014	LDA	NM		Approximation QH	1.63...1.70
2014	LDA	FM	Approximation QH	1.63...1.66	

**Tableau 2.1:** Résultats théoriques, issus des calculs *ab initio*, des énergies de formation de la monolacune dans le nickel massif, trouvés dans la littérature .

Les résultats théoriques disponibles dans la littérature, relatifs aux clusters de lacunes sur la surface de nickel sont assez rares. Concernant la monolacune, les seules études théoriques de type *ab initio* sont celles effectuées par Li *et al.* [41] et Moreno *et al.* [11]. Dans la première, des énergies de formation de la monolacune de 1.52, 0.48 et 0.63 eV ont été obtenues pour les surfaces (111), (110) et (100), respectivement. Dans la deuxième, les calculs aboutissent à une énergie de formation de la monolacune de 1.40 eV sur la surface (111). Concernant les calculs semi-empiriques, Eremeev *et al.* [74] ont trouvé, pour la surface (111), une énergie de formation de 0.82 eV, alors qu'elles sont de 0.34 eV et de 0.66 eV pour les surfaces (110)

Année	Type de calcul	$E_{2v}^b$ (eV)	Référence
1966	Semi-empirique	0.25	Johnson [51]
1983		0.27	Kornblit [52]
1979		0.44	Baskes <i>et al.</i> [53]
1986		0.40	Foiles <i>et al.</i> [54]
1989		0.12	Daw [55]
1997		0.21-0.34	Baskes [56]
1985	Dynamique moléculaire	0.014	Vasilyev <i>et al.</i> [57]
1986		0.004	Lam <i>et al.</i> [58]
1997		0.23	Shimomura [59]
2002		0.19	Ortega <i>et al.</i> [60]
1991	DFT-LDA	0.07	Klemradt <i>et al.</i> [61]
2008	DFT-GGA	0.04	Zhang <i>et al.</i> [62]
2010		0.02-0.07	Megchiche <i>et al.</i> [44]
2017		0.06	Das <i>et al.</i> [63]

**Tableau 2.2:** Résultats théoriques relatifs aux énergies de liaison de la bilacune dans le nickel massif, trouvés dans la littérature.

Monolacune			
Technique expérimentale	Année	$E_{1v}^f$	Référence
Mesure de la résistivité électrique	1969	1.60	Mamalui <i>et al.</i> [64]
	1976	1.58	Wycisk <i>et al.</i> [65]
	1978	1.63	Wycisk <i>et al.</i> [66]
Annihilation des positrons	1979	1.72	Maier <i>et al.</i> [67]
	1981	1.80	Smedskjaer <i>et al.</i> [68]
	1982	1.78	Schaefer <i>et al.</i>
	1989	1.60	Troev <i>et al.</i> [69]
Mesure de dilatation thermique	2001	1.56	Scholz [70]
Bilacune			
Technique expérimentale	Année	$E_{2v}^b$	Référence
Annihilation des positrons	1977	$0.4 \pm 0.2$	Nanao <i>et al.</i> [71]
Mesure de la résistivité électrique	1982	0.51	Schule <i>et al.</i> [72]
Analyse de mesures	1979	0.33, 0.44	Schule <i>et al.</i> [73]

**Tableau 2.3:** Résumé de mesures expérimentales relatives à l'énergie de formation d'une monolacune et l'énergie de liaison d'une bilacune dans le nickel, recueillies dans littérature.

et (100), respectivement. Pour ces mêmes surfaces, Liu *et al.* [75] donnent des énergies de formation de la monolacune de 0.86 eV, 0.35 eV et 0.69 eV. Enfin, Zhang *et al.* [76], avec la méthode semi-empirique MEAM (**M**odified **E**mbedded **A**tom **M**ethod), aboutissent à des énergies de formation de 0.87 eV, 0.36 eV et 0.51 eV pour les surfaces (111), (110) et (100), respectivement. Tous ces résultats sont regroupés dans le tableau 2.4.

En ce qui concerne l'étude des clusters  $V_2$  et  $V_3$  sur les surfaces de nickel, à notre connaissance, aucune étude *ab initio* n'est disponible dans la littérature. Le seul travail trouvé est celui de Eremeev *et al.* [77], qui ont étudié avec une approche semi-empirique de type MEAM, le processus de formation de la bilacune sur la surface (111). Une énergie de liaison de 0.24 eV est obtenue sur cette surface.

Année	Type de calcul	Orientation de la surface	$E_{1v}^f$	Référence
1992	Semi-empirique	(111)	0.86	Liu <i>et al.</i> [41]
		(100)	0.69	
		(110)	0.35	
1997		(111)	0.82	Eremeev <i>et al.</i> [74]
		(100)	0.66	
		(110)	0.34	
2007		(111)	0.87	Zhang <i>et al.</i> [76]
		(100)	0.51	
		(110)	0.36	
2007	PW91	(111)	1.52	Li <i>et al.</i> [41]
		(100)	0.63	
		(110)	0.58	
2015	GGA-PBE	(111)	1.40	Moreno <i>et al.</i> [11]

**Tableau 2.4:** Résultats théoriques, issus de la littérature relatifs aux énergies de formation de la monolacune sur les surface (111), (100) et (110).

## 2.2 Paramètres de calculs

Les calculs relatifs à la modélisation de la mono-, la bi- et la trilacune sur la surface d'orientation (111) de nickel ont été effectués avec des supercellules contenant six et neuf plans atomiques, avec un vide qui est l'équivalent de quatre fois le paramètre de réseau. Afin de minimiser les interactions des défauts avec leurs images répliques induites par la périodicité du réseau, nous avons pris en compte des plans atomiques composés de 16 et 24 atomes. Les électrons du coeur des atomes de nickel ont été représentés par des pseudopotentiels de type PAW [25], tandis que les fonctions d'ondes des électrons de valence ont été développées sur une base d'ondes planes de taille limitée par une énergie de coupure de 400 eV. L'approximation de Perdew et Wang (PW91) [28] a été utilisée pour traiter le potentiel d'échange-corrélation. En ce qui concerne la relaxation, le code VASP nous offre plusieurs possibilités, à savoir la relaxation seule des positions atomiques à volume constant, la relaxation de volume et celle de la forme de la supercellule, ainsi que toute combinaison de ces dernières. En ce qui concerne nos calculs, nous avons procédé à une relaxation totale du

réseau (positions atomiques, volume et forme) en utilisant l'algorithme du gradient conjugué. Des grilles de points  $k$  de taille  $5 \times 5 \times 1$  et  $7 \times 7 \times 1$  ont été respectivement utilisées pour échantillonner la zone de Brillouin, suivant la méthode de Monkhorst et Pack [21].

## 2.3 Modélisation des clusters de lacunes

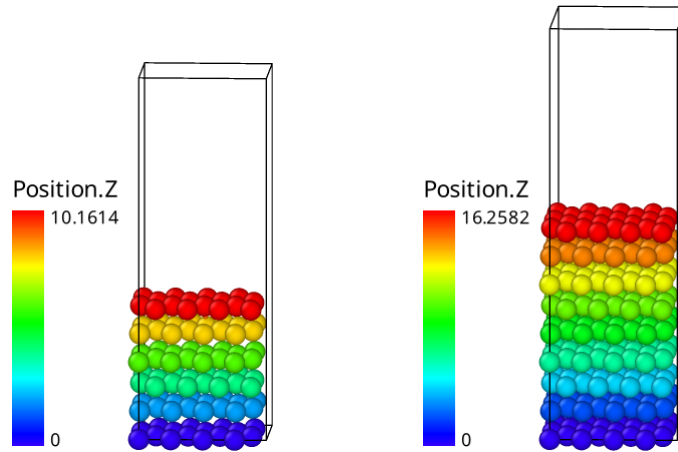
Le processus de création d'un amas de lacunes sur une surface ou en volume peut se présenter sous forme d'équation où l'on part d'un système parfait pour arriver à un système défectueux. De point de vue de la modélisation, les énergies de formation  $E_{mv}^f$  de ces amas de lacunes de taille  $m$  sont calculées en utilisant la relation suivante :

$$E_{mv}^f = E_{Ni-slab}^{(N-m) \times Ni} - (E_{Ni-slab}^{N \times Ni} - mE_c) \quad (2.1)$$

L'énergie caractérisant leurs stabilité  $E_{mv}^b$  est défini comme suit :

$$E_{mv}^b = mE_{1v}^f - E_{mv}^f \quad (2.2)$$

où  $E_{Ni-slab}^{(N-m) \times Ni}$  et  $E_{Ni-slab}^{N \times Ni}$  sont les énergies totales des systèmes contenant  $N - m$  et  $N$  atomes respectivement.  $E_c$  est l'énergie de cohésion,  $E_{1v}^f$  l'énergie de formation d'une monolacune. Telle que l'équation 2.2 est définie, si  $E_{mv}^b$  est positive, la formation du cluster de lacunes est favorable à partir des  $m$  lacunes isolées.



**Figure 2.1:** Représentation schématique des slab constitués de 96 atomes et six plans (à gauche) et 216 atomes et neuf plans (à droite). Les atomes formant les deux slab sont colorés suivant leurs positions selon l'axe perpendiculaire  $Z$ .

## 2.4 Étude de la monolacune sur la surface (111)

### 2.4.1 Discussion de nos résultats

Dans le cas de la monolacune, nous avons calculé son énergie de formation sur le premier ( $1P$ ), sur le deuxième ( $2P$ ) et le troisième plan ( $3P$ ). Les énergies obtenues sont indiquées dans le tableau 2.5 au même temps que d'autres travaux théoriques, rencontrés dans la littérature. Comme représenté sur la figure 2.2 et reporté dans le tableau 2.5, pour les trois plans considérés, nous obtenons respectivement des énergies de formation de 1.05, 1.20 et 1.37 eV. Ces énergies augmentent avec la profondeur du plan et convergent vers celle obtenue pour le volume, à partir du troisième plan. De ces résultats, nous pouvons tout de suite noter que le processus de la formation d'une monolacune sur la surface est énergétiquement plus favorable en surface et en sub-surface comparativement au cas du volume. Ainsi, comme premier effet perceptible de la présence de la surface, nous pouvons dire que celle-ci facilite la nucléation des lacunes en amas. En premier lieu, cet état de fait peut être mis en relation avec la diminution du nombre  $n_c$  de coordination des atomes de la surface ( $n_c=9$ ), comparativement à ceux du volume ( $n_c=12$ ).

Plans atomique	$E_{1v}^f$		
	Nos calculs		Autres travaux
	96	216	
$1P$	1.04 <sup>a</sup> , 1.06 <sup>b</sup> , 1.08 <sup>c</sup>	1.05	1.52 [41] <sup>d</sup> , 1.40 [11] <sup>e</sup> ,
$2P$	1.20	1.21	0.86 [75] <sup>f</sup> , 0.82 [74] <sup>f</sup> ,
$3P$	1.37	1.38	0.87 [76] <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Nos Calculs GGA-PW91 avec un pseudopotentiel PAW .

<sup>b</sup> Nos calculs GGA-PW91 avec un pseudopotentiel USPP.

<sup>c</sup> Nos calculs GGA-PBE avec un pseudopotentiel PAW-PBE.

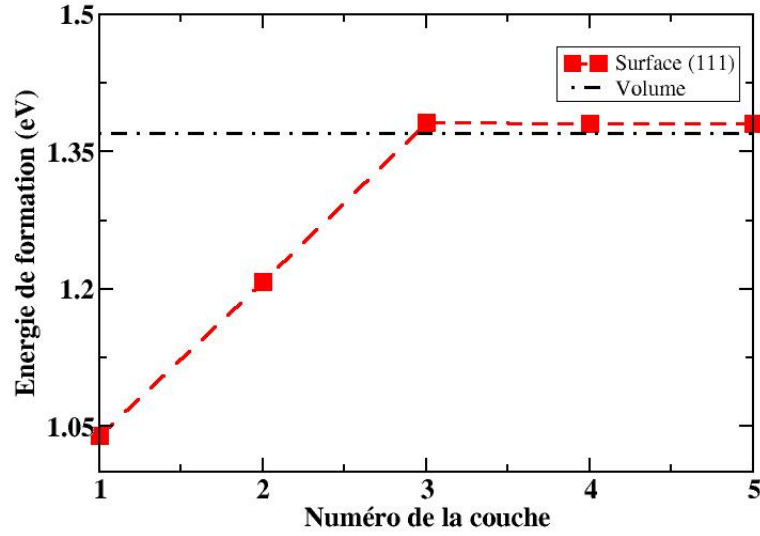
<sup>d</sup> Calcul GGA-PW91 avec un pseudopotentiel USPP.

<sup>e</sup> Calcul GGA-PBE avec un pseudopotentiel PAW-PBE.

<sup>f</sup> Calculs empiriques

**Tableau 2.5:** Valeurs des énergies de formation en (eV) obtenues pour les slab à 96 et 216 atomes. D'autres travaux théoriques sont donnés à titre de comparaison.

Cependant, si nous focalisons uniquement sur la différence du nombre de coordination, nous ne pourrions pas expliquer l'écart énergétique  $\Delta\varepsilon = E_{1v}^{f-3P} - E_{1v}^{f-2P} = 0.17$  eV (voir tableau 2.5), étant donné que les atomes du second et du troisième plan possèdent la même coordination  $n_c=12$ . Nous avons donc décidé de voir la relaxation des atomes proche voisins de la monolacune et situés dans le même ( $nP$ ), au dessus ( $nP+1$ ) et au dessous ( $nP-1$ ) du



**Figure 2.2:** Évolution de l'énergie de formation d'une monolacune sur la surface en fonction de la profondeur de plan atomique pour la surface Ni(111).

plan où la monolacune est créée. Cette relaxation peut être divisée en deux contributions, i.e une relaxation dans le plan des atomes et une autre dans la direction perpendiculaire (hors plan). Les résultats obtenus pour les deux cas ( $n = 2$  et  $n = 3$ ) sont indiqués dans le tableau 2.6 et le tableau 2.7. Dans ces tableaux, la numérotation des atomes est indiquée sur la figure 2.3. Une comparaison des taux de relaxation (dans le plan et hors plan) des plans atomiques, relatifs aux deux configurations de la monolacune ( $2P$  et  $3P$ ), fait ressortir deux choses :

1. Le taux de relaxation dans le plan est globalement identique pour les deux configurations de la monolacune ;
2. Le taux de relaxation hors plan des atomes  $2P + 1$  est quasiment le triple de celui des atomes du plan  $3P + 1$  (voir le tableau 2.6 et le tableau 2.7), tandis que celui relatif aux relaxations des atomes des plans  $2P - 1$  et  $3P - 1$  est globalement de même ordre.

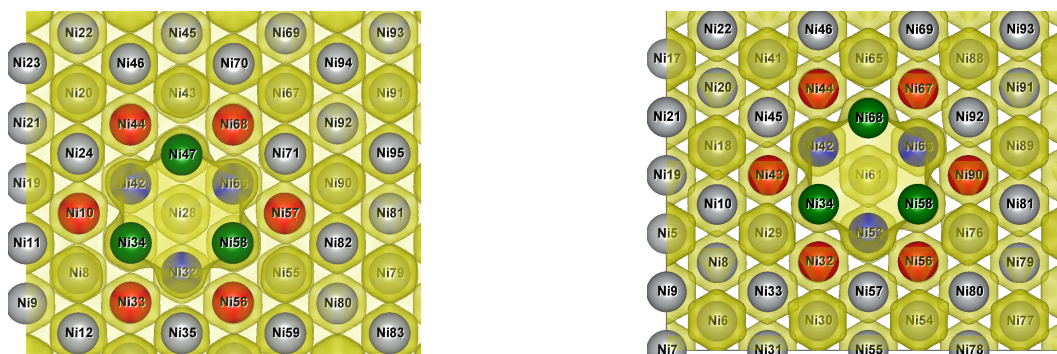
Cette différence de relaxation des plans supérieurs se répercute sur l'accumulation de la charge sur des atomes des plans  $2P + 1$  et  $3P + 1$ . Pour quantifier cette accumulation de charge, après introduction de la monolacune dans le slab, nous avons calculé la différence de charge  $\Delta\rho$  entre la charge totale du slab avec une monolacune  $\rho_{slab-1v}$  et celle du slab parfait  $\rho_{slab}$  :

$$\Delta\rho = \rho_{slab-1v} - \rho_{slab} \quad (2.3)$$

Dans la figure 2.4, nous avons représenté  $\Delta\rho$  pour les atomes des plans  $2P + 1$  et  $3P + 1$ . Nous constatons qu'après relaxation, les atomes appartenant aux deux plans sus-mentionnés

exhibent des excédents de charges, comparativement au cas parfait (voir figure 2.4). Le réarrangement électronique, qui suit la relaxation des atomes vers l'intérieur (voir la colonne hors plan dans le tableau 2.6 et le tableau 2.7), compense le déficit des liaisons  $Ni - Ni$  dû à la formation de la monolacune dans les deuxième et troisième plans. Cependant, cet excédent de charge est plus prononcé pour les atomes du plan  $2P + 1$ , comparativement aux atomes du plan  $3P + 1$  (voir la partie gauche et droite de la figure 2.4). Ceci est conforme avec le taux de relaxation élevé enregistré pour les atomes du plan  $2P + 1$  par rapport à ceux du plan du plan  $3P + 1$ .

Ces deux états de faits (relaxation et accumulation de charge) peuvent être corrélés avec la présence de la surface et donc, en retour, avec le nombre de coordination  $n_c$ . En effet, dans le cas où la monolacune est créée dans le deuxième plan ( $2P$ ), les atomes de la surface ( $2P + 1$ ) ont plus de liberté ( $n_c=8$ ) de se relaxer vers la cavité de la monolacune, réduisant ainsi considérablement l'énergie du slab. D'autre part, dans le cas où la monolacune est créée dans la troisième couche, les atomes entourant celle-ci relaxent faiblement car ils sont liés à d'autres atomes de chaque côté ( $n_c=11$ ) et ils doivent ensuite étirer ces liaisons supplémentaires, ce qui augmente l'énergie du slab en question.



**Figure 2.3:** Figure schématique illustrant les proches voisins de la monolacune créée sur le deuxième plan (à gauche) et sur le troisième plan (à droite). Les couleurs rouge, verte et bleu font référence respectivement aux atomes voisins situés sur le même, au dessus et au dessous du plan où la monolacune est créée. Les atomes colorés en couleur grise sont les atomes restants du slab.

Numéro de l'atome	Plan	Dans le plan	Hors plan
10	2P	-2.706E-02	-6.297E-03
33		-3.338E-02	-8.043E-03
44		-3.462E-02	-5.779E-03
56		-3.338E-02	-8.043E-03
57		-2.706E-02	-6.297E-03
68		-3.462E-02	-5.779E-03
34	2P+1	-2.892E-02	-9.596E-02
47		-3.113E-02	-9.261E-02
58		-2.892E-02	-9.596E-02
32	2P-1	-2.148E-02	2.582E-02
42		-1.926E-02	2.775E-02
66		-1.926E-02	2.775E-02

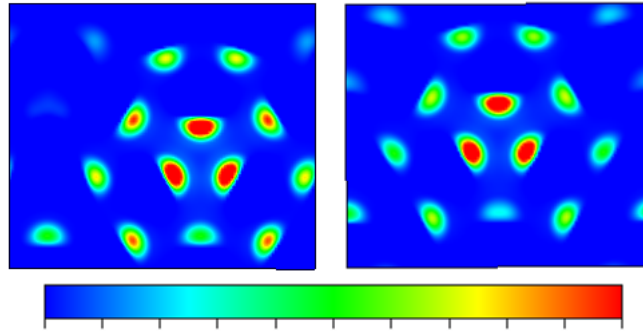
**Tableau 2.6:** Relaxations des atomes voisins de la monolacune créée sur le deuxième plan (2P). Les signes plus et moins indiquent un éloignement et un rapprochement des voisins de la monolacune, respectivement.

Numéro de l'atome	Plan	Dans le plan	Hors plan
32	3P	-3.553E-02	-1.788E-03
43		-2.755E-02	-1.050E-03
44		-3.596E-02	-2.754E-04
56		-3.553E-02	-1.788E-03
67		-3.596E-02	-2.754E-04
90		-2.755E-02	-1.050E-03
34	3P+1	-2.481E-002	-3.855E-002
58		-2.481E-002	-3.855E-002
68		-2.625E-002	-3.553E-002
42	3P-1	-1.779E-002	2.957E-002
53		-1.776E-002	2.678E-002
66		-1.779E-002	2.957E-002

**Tableau 2.7:** Relaxations des atomes voisins de la monolacune créée sur le troisième plan (3P). Les signes plus et moins indiquent un éloignement et un rapprochement des voisins de la monolacune, respectivement.

## 2.4.2 Confrontation de nos résultats avec d'autres travaux théoriques

Les résultats obtenus pour les énergies de formation sont globalement en accord avec les calculs semi-empiriques de Eremeev *et al.* [74] (0.82 eV) et de Liu *et al.* [75] (0.86 eV). Cependant, en comparaison avec les calculs de type *ab initio*, l'accord est moins bon avec la valeur de 1.52 eV obtenue par Li *et al.* [41] avec un calcul DFT-GGA, en utilisant un



**Figure 2.4:** Variation de la densité de charge ( $\Delta\rho$ ) des atomes de nickel du plan  $2P + 1$  (à gauche) et du plan  $3P + 1$  (à droite) en présence d'une monolacune sur le deuxième plan ( $2P$ ) et le troisième plan ( $3P$ ), respectivement. L'échelle s'étale de zéro (en bleu) à la valeur maximale (en rouge) correspondant à la valeur de 0.05 (unité).

pseudopotentiel ultrasoft (USPP), et avec la valeur de 1.40 eV reportée par Lopez-Moreno *et al.* [11], obtenue par un calcul effectué dans l'approximation non locale, en utilisant un pseudopotentiel de type PAW-PBE. C'est pourquoi, nous avons effectué des calculs de même types que ceux employés par ces deux auteurs et leurs collaborateurs [11, 41]. Ces deux valeurs avoisinent les valeurs trouvées pour le massif avec des calculs GGA (voir tableau 2.1). Comme déjà constaté dans des études antérieures menées sur le cuivre [78], sur le palladium [79] et sur l'aluminium [80], l'énergie de formation de la monolacune augmente en allant de la surface vers le volume. Comme le montre la figure 2.2, ce comportement est bien reproduit dans cette présente étude. L'écart énergétique dans le processus de formation de la monolacune entre le premier plan de la surface et le volume est de l'ordre de 0.3 eV, qui est de même ordre de grandeur que celui trouvé pour les autres éléments sus-cités [78-80]. Maintenant, si nous extrapolons les valeurs de [41] et [11] au cas du massif, nous devons nous attendre à des énergies de formation de la monolacune en volume de 1.7-1.8 eV qui seront alors largement surestimées, comparativement aux valeurs obtenues dans notre précédent travail, en utilisant les mêmes fonctionnelles pour la partie échange et corrélation (Cf. au tableau 4 de la référence [44]).

## 2.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude concernant la stabilité des petits clusters de lacunes  $V_m$  ( $m=1-3$ ) sur les surfaces (111), (100) et (110) de nickel. L'un des principaux objectifs de cette étude était d'examiner l'effet de la surface et de la subsurface sur le processus de formation, et sur la stabilité de la monolacune, la bilacune et la trilacune.

Pour la monolacune, les résultats obtenus pour les énergies de formation sur le premier plan de la surface montrent que celle-ci se forme aisément sur la surface de faible coordinence. Ainsi pour les surfaces (111), (100) et (110) ayant respectivement des nombres de coordination de 09, 08 et 07, nous trouvons respectivement des énergies de formation de 1.05 eV, 0.55 eV et 0.35 eV. A partir du troisième plan, l'effet de la présence de la surface disparaît et toutes les énergies de formation tendent vers celle trouvée pour le massif.

En ce qui concerne l'étude de la bilacune et la trilacune sur le plan supérieur de la surface, nous avons trouvé que ces agrégats gagnent beaucoup en stabilité comparativement au cas du massif. Pour la bilacune, nous trouvons que celle-ci est plus stable sur la surface (100) avec une énergie de liaison de 0.92 eV. Cet effet de surface est plus prononcé pour la trilacune pour laquelle nous avons trouvé une énergie de liaison de l'ordre de 2 eV sur la surface (111). Ces énergies de liaison sont largement supérieures aux valeurs de 0.03 eV et 0.16 eV trouvées dans le cas du massif pour les clusters  $V_2$  et  $V_3$ , respectivement. Ainsi, la grande stabilité de ces agrégats sur les plans atomiques supérieurs des surfaces peut jouer un rôle prépondérant dans les mécanismes de croissance et de diffusion à des températures élevées.



## Adsorption d'oxygène sur les surfaces parfaites et défectueuses (111),(110) et (100) du nickel

---

Dans l'étude précédente, nous avons mis en exergue la stabilité de petits clusters de lacunes  $V_m$  ( $m=1$  à  $3$ ) sur les différentes surfaces de nickel. Cette stabilité augmente avec la taille du cluster de lacunes. Par conséquent, leur concentration à l'équilibre thermodynamique est importante et la prise en compte de ce type de défauts est primordiale dans l'étude des processus physico-chimiques s'opérant au niveau des interfaces air-métal (adsorption) et oxyde-métal (injection de lacunes et processus de diffusion). Dans ce chapitre, nous allons donc étudier l'interaction de l'oxygène avec des surfaces parfaites et défectueuses de nickel. Nous exposerons principalement les résultats de nos calculs concernant l'adsorption d'oxygène sur les surfaces parfaites et celles présentant une monolacune sur le plan de la surface. Pour un site d'adsorption donné, l'accent sera mis sur les modifications induites par la présence du défaut sur les propriétés électroniques de l'atome d'oxygène et ses proches voisins de nickel.

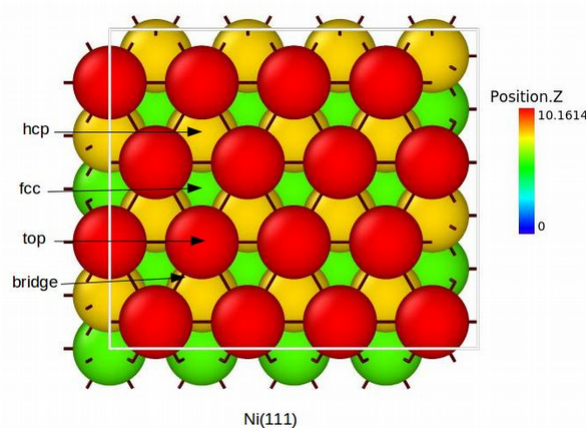
## 3.1 Modélisation et paramètres de calculs

### 3.1.1 Les sites considérés pour l'adsorption de l'oxygène sur les surfaces parfaites

#### 3.1.1.1 Surface (111)

Du point de vue théorique, la surface (111) a été plus étudiée par rapport aux deux autres surfaces (100) et (110) car étant la plus compacte. Les surfaces compactes sont considérées comme étant plus adaptées pour modéliser certains effets expérimentaux. Il est donc intéressant d'étudier cette surface pour comprendre théoriquement sa réactivité lors de l'adsorption d'oxygène ou d'autres espèces atomiques.

La surface (111) possède 4 sites de haute symétrie, la figure 3.1 montrant l'ensemble des sites considérés : le site "top", est l'emplacement au-dessus de l'atome de nickel de la couche supérieure. C'est généralement un site présentant une forte répulsion et donc défavorable à une adsorption. Le site "bridge" se situe entre deux atomes de la face supérieure. Les sites fcc et hcp se sont des sites ternaires, Ces deux sites ne sont pas équivalents, mais, dans les deux cas, un adsorbat à trois atomes proches voisins.

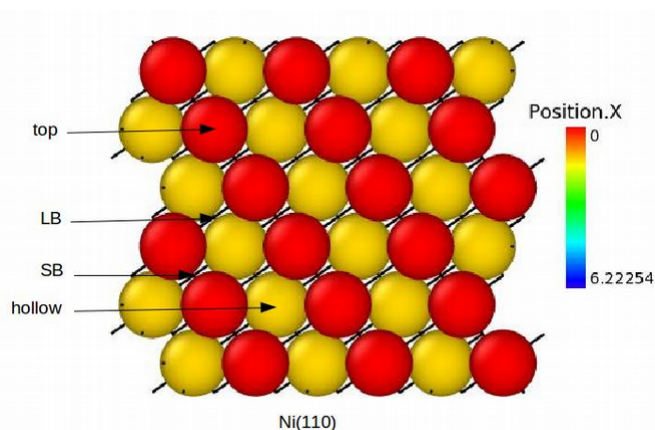


**Figure 3.1:** Représentation de la surface (111) avec différents sites d'adsorption.

#### 3.1.1.2 Surface (110)

La surface (110) a une structure qui est relativement plus complexe. La maille correspondante est rectangulaire, quatre types de sites d'adsorption d'atomes sont considérés, le short bridge (SB), le long bridge (LB), le site hollow qui est au centre de la maille et le site top. Dans la

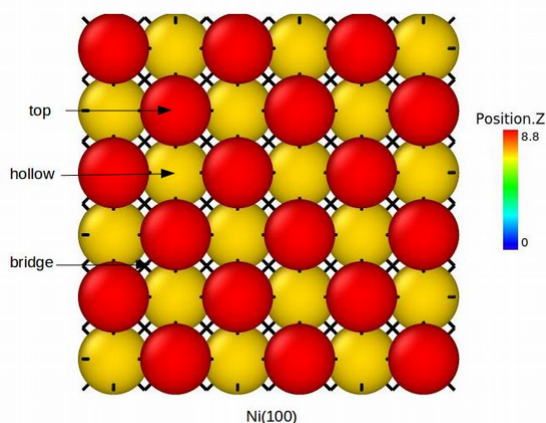
figure 3.2, nous avons schématisé les différents sites considérés pour l'adsorption de l'atome d'oxygène sur la surface (110).



**Figure 3.2:** Représentation de la surface (110) avec différents sites.

### 3.1.1.3 Surface (100)

Pour la surface (100), nous avons considéré trois sites de haute symétrie (voir figure 3.3) : le site mono-coordonnée (top), 2-coordonnées (bridge) et tétra-coordonnées (hollow) qui est au centre de la maille au dessus de l'atome de nickel situé sur la couche de subsurface du slab, un adsorbat à quatre atomes proches voisins. L'espace au centre de la cellule est suffisant pour un atome d'oxygène. A première vue, ce site semble favorable à une adsorption.



**Figure 3.3:** Représentation de la surface (100) avec différents sites.

### 3.1.2 Paramètres de calculs

#### 3.1.2.1 Paramètres généraux

La distance du vide pour reproduire l'état d'une surface a été fixée à 14.08 Å pour les surfaces (111) et (110) et à 16.30 Å pour (100). Dans le même ordre, le nombre de plans constituant notre supercellule de simulation est de six. Pour les calculs, nous nous sommes placés dans l'approximation non locale en utilisant la fonctionnelle PW91 de Perdew et Wang [28]. Le pseudopotentiel utilisé est de type PAW [26, 81]. Comme nous recherchons la plus grande précision possible, nous avons fixé l'énergie de coupure à 400 eV. Par ailleurs, l'échantillonnage en points  $k$  a été fait avec la méthode de Monkhorst-Pack [21] et une grille de  $7 \times 7 \times 1$ , ce qui donne une précision suffisante pour les calculs. La relaxation est réalisée en suivant la méthode des gradients conjugués [82]. Du point de vue modélisation, l'énergie d'adsorption  $E_{ad}$  de l'oxygène atomique sur les différentes surfaces est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_{ad} = E_{Ni}^{Tot} + E_O^{Tot} - E_{Ni+O}^{Tot} \quad (3.1)$$

les termes  $E_{Ni+O}^{Tot}$  et  $E_{Ni}^{Tot}$  sont les énergies totales des supercellules avec et sans atome d'oxygène, respectivement. Le terme  $E_O^{Tot}$  représente l'énergie totale d'un atome d'oxygène seul, situant dans une boîte dissymétrique ayant pour dimension latérales de 10, 11 et 12 Å.

Les cas considérés pour l'adsorption de l'oxygène sur les surfaces (111), (110) et (100) sont représentés sur les figures (3.1),(3.2) et (3.3), respectivement.

En présence d'une monolacune sur les plans supérieurs constituant les différentes surfaces, l'énergie d'adsorption  $E_{ad}^{1v}$  est définie de la même manière :

$$E_{ad}^{1v} = E_{Ni-1v}^{Tot} + E_O^{Tot} - E_{(Ni-1v)+O}^{Tot} \quad (3.2)$$

où  $E_{Ni-1v}^{Tot}$  et  $E_{(Ni-1v)+O}^{Tot}$  sont les énergies totales des supercellules contenant une monolacune avec et sans atome d'oxygène, respectivement. L'influence de la monolacune dans le processus d'adsorption de l'oxygène peut être quantifiée en comparant ces deux derniers termes. A cet effet, nous définissons une énergie de liaison monolacune-oxygène  $E_b$  :

$$E_b = E_{ad}^{1v} - E_{ad} = [E_{Ni+O}^{Tot} - E_{Ni}^{Tot}] - [E_{(Ni-1v)+O}^{Tot} - E_{Ni-1v}^{Tot}] \quad (3.3)$$

### 3.1.2.2 Systèmes de référence : oxygène atomique et moléculaire

L'atome d'oxygène possède une configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Les électrons de valence pris en compte dans le pseudopotentiel sont ceux des orbitales 2s et 2p, soit six électrons de valence.

En premier lieu, nous avons évalué l'énergie totale pour l'oxygène atomique ( $E(O)$ ) sans brisure de symétrie. Nous avons placé un atome d'oxygène dans une boîte de  $12\text{Å} \times 12\text{Å} \times 12\text{Å}$ ; l'énergie obtenue est  $-1.536 \pm 10^{-3}$  eV. Par ailleurs, le calcul d'énergie avec brisure de symétrie, pour une boîte de  $10\text{Å} \times 11\text{Å} \times 12\text{Å}$ , nous donne une énergie  $-1.738 \pm 10^{-3}$  eV. Nous constatons que l'effet de la brisure de symétrie est important, l'écart étant estimé à 0.2 eV.

En procédant avec la même démarche de calcul que celui de l'oxygène atomique, l'énergie totale de l'oxygène moléculaire ( $E(O_2)$ ) obtenue sans brisure de symétrie, dans une boîte de  $12\text{Å} \times 12\text{Å} \times 12\text{Å}$  est égale à  $-9.773 \pm 10^{-3}$  eV. Par la suite, cette énergie est calculée avec brisure de symétrie pour une boîte de  $10\text{Å} \times 11\text{Å} \times 12\text{Å}$ , nous obtenons une énergie de  $-9.770 \pm 10^{-3}$  eV.

La différence entre ces deux grandeurs  $E(O)$  et  $E(O_2)$  est liée à l'énergie de dissociation d'une molécule d'oxygène  $O_2$  par l'équation suivante :

$$E_{diss}(O_2) = 2E(O) - E(O_2) \quad (3.4)$$

La valeur expérimentale de l'énergie de dissociation de dioxygène est de  $5.114 \pm 0.002$  eV [83]. La valeur établie avec notre approche est de  $6.700 \pm 10^{-3}$  eV et  $6.2937 \pm 10^{-3}$  eV, sans et avec brisure de symétrie, respectivement. La longueur de liaison O-O est de  $1.23 \text{Å}$ . Nos résultats sont en accord avec d'autres travaux effectués dans le cadre de la DFT-PW91 en GGA-PW91 de Li et *al.* [84] ( $6.27$  eV et  $1.23 \text{Å}$ ) et Neaton et Ashcroft [85] ( $\sim 6$  eV et  $1.23 \text{Å}$ ) pour l'énergie de dissociation et la longueur de liaison, respectivement. La différence entre les énergies de dissociation est due certainement à la taille de la base utilisée.

## 3.2 Résultats

### 3.2.1 Adsorption de l'oxygène sur les surfaces parfaites Ni (111),(110) et (100)

Les énergies d'adsorption de l'oxygène calculées pour les différents sites des surfaces (111), (110) et (100), ainsi que les distances des liaisons  $d_{O-Ni}$  relatives à chaque surface sont respectivement rassemblées dans les tableaux 3.1 et 3.2.

Pour la surface (111), nous constatons que le site d'adsorption préférentiel de l'oxygène sur la surface est le site fcc avec une énergie d'adsorption  $E_{ad}$  égale à 5.62 eV. Les énergies d'adsorption calculées pour les sites hcp, bridge et top sont respectivement de l'ordre 5.52, 5.08 et 3.73 eV. Nos résultats sont en accord avec d'autres travaux théoriques de type *ab initio* de Das *et Shoji* [86] et de Pozzo *et al.* [87] qui prédisent des énergies d'adsorption pour le site fcc de l'ordre 5.56 eV et 5.50 eV, respectivement. La distance Ni-O entre l'oxygène et l'atome de nickel dépend du site d'adsorption. Cependant, pour le site fcc dont la distance 1.83 Å est en bon accord avec les résultats de [88], [86] et [89] qui trouvent des valeurs de 1.84, 1.85 et 1.86 Å, respectivement. Pour le site hcp la distance Ni-O qui est de 1.84 Å est en cohérence avec celle trouvée par Das *et Shoji* [86]. Expérimentalement, une distance de 1.83 Å a été estimée par [90]- [91]- [92], cette valeur concorde bien avec celle que nous avons trouvé pour le site fcc. [93] et [94] trouvent des résultats comparables aux nôtres ( 1.88, 1.80 Å, respectivement).

Pour la surface (100), le site d'adsorption le plus stable est le site hollow avec une énergie de 5.84 eV. Pour les sites bridge et top, nous obtenons respectivement des énergies d'adsorption de 5.17 eV et 3.94 eV. Ces résultats sont globalement en accord avec les résultats *ab initio* de Das *et Shoji* [31] qui prédisent des énergies d'adsorption de 5.69 eV, 5.12 eV et 3.98 eV pour les sites hollow, bridge et top, respectivement. En utilisant un slab de quatre plans atomiques A. Mohsenzadeh *et al.* [98] trouvent une valeur de 5.62 eV qui est en accord avec nos résultats pour le site hollow. Herron *et al.* [99] et Blaylock *et al.* [101] obtiennent des valeurs respectives 5.38 eV et 5.46 eV pour le site hollow. Les distances Ni-O calculées pour les différentes configurations étudiées sont représentées dans le tableau 3.2, pour les sites hollow, bridge et top, les distances Ni-O optimisées sont 1.95, 1.77 et 1.65 Å, respectivement. Das *et Shoji* [31] a trouvé des valeurs identiques aux nôtres pour les trois sites.

En ce qui concerne la surface (110), Quant aux sites d'adsorption qui sont nommés (S-B) et (L-B) représentés sur la figure 3.2, ils représentent des positions intermédiaires (short-bridge et long-bridge), nous avons trouvé que le site (S-B), avec une énergie d'adsorption de 5.31 eV, est le plus stable comparativement aux autre sites considérés (L-B, hollow et le site top).

Surfaces	Sites	$Z_c$	$E_{ad}(eV)$	
			Ce travail	Calculs théoriques
(111)	fcc	9	5.62	5.50 [87], 5.56 [86], 5.46 [95], 5.65 [96] 5.30 [98], 4.94 [99], 4.81 [100]
				5.14 [101], 5.67 [102]
	hcp bridge top	5.52 5.08 3.73	5.41 [87], 5.43 [86] 4.96 [87], 5.28 [86] 3.69 [87], 3.78 [86]	
	hollow	5.84	5.69 [31], 5.62 [98], 5.38 [99] 5.46 [101]	
(100)	bridge top	5.17 3.94	5.12 [31] 3.98 [31]	
	Short-bridge(SB) Long-bridge(LB) hollow top	5.31 5.13 5.17 4.11	5.22 [31], 5.35 [104] 5.05 [31], 5.29 [104] 5.11 [31] 4.14 [31]	
(110)				5.64 [97] 5.00 [103]

**Tableau 3.1:** Les sites d'adsorption, le nombre de coordination ( $Z_c$ ), énergie d'adsorption ( $E_{ads}$ ) pour les trois surfaces parfaites (111), (110) et (100).

Au regard des autres résultats assez récents effectués dans le même cadre théorique que celui adopté dans ce présent travail, nous trouvons un bon accord. Nous observons que l'oxygène est adsorbé sur le site SB avec une énergie d'adsorption de 5.31 eV qui est supérieure au site long bridge (LB) de 0.18 eV. La différence d'énergie entre les deux sites est en bon accord avec celle trouvée par le calcul théorique de Das et Shoji [31], qui ont obtenu une différence entre le SB et LB de 0.17 eV (voir tableau 3.1). Notre résultat peut être également confronté à la valeur 5.35 eV de Zhang [104] et à la valeur expérimentale qui est de 5 eV pour le site SB [105]. Nous avons aussi calculé la longueur de liaison Ni-O qui est de 1.77 Å. Das et Shoji [31] ont trouvé une valeur similaire au nôtre en employant la DFT et tight-binding QCMD méthode.

Surfaces	Sites	Ni-O (Å)		
		Ce travail	résultats théoriques	résultats expérimentaux
(111)	fcc	1.83	1.84 [88], 1.85 [86], 1.86 [89]	1.83 [90]- [91]- [92] 1.88±0.06 [93], 1.80 [94]
	hcp	1.84	1.85 [86]	
	bridge	1.79	1.84 [86]	
	top	1.79	1.84 [86]	
(100)	hollow	1.95	1.96 [31]	1.93 [90], 1.97 [90], 1.96±0.03 [106] 1.93±0.03 [107], 1.92±0.02 [108], 1.98±0.05 [93]
	bridge	1.77	1.78 [31]	
	top	1.65	1.67 [31]	
(110)	SB	1.77	1.77 [31]	1.91±0.08 [93]
	LB	1.88	1.93 [31]	
	hollow	2.07	2.10 [31]	
	top	1.66	1.66 [31]	

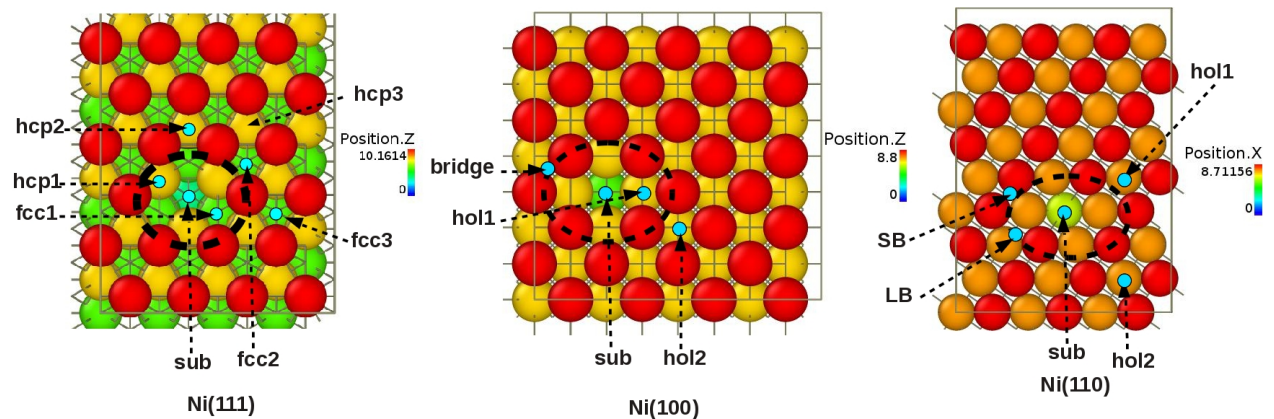
**Tableau 3.2:** Distances de liaison Ni-O pour les trois surfaces parfaites (111), (110) et (100).

### 3.2.2 Adsorption de l'oxygène atomique sur les surfaces défectueuses (111),(110) et (100) de nickel

Dans cette section, nous présentons nos résultats concernant le processus d'adsorption de l'oxygène en présence d'une monolacune sur le premier plan des surfaces (111),(110) et (100) de nickel. Les énergies d'adsorption sont calculées suivant la relation 3.2. Les différents sites d'adsorption d'oxygène sur chaque surface sont représentés sur la figure 3.4.

#### 3.2.2.1 Surface (111)

Pour cette surface, les sept sites considérés pour l'adsorption de l'oxygène, en présence d'une monolacune sur le plan supérieur, sont indiqués dans la partie gauche de la figure 3.4. Ces sites sont notés suivant leurs positions par rapport à la monolacune. Dans le tableau 3.3, nous présentons les énergies de liaison de la monolacune avec l'oxygène adsorbé. Comme on peut le constater de l'équation 3.3, ces énergies reflètent le gain ou la perte d'énergie dans le processus d'adsorption de l'oxygène comparativement aux cas des surfaces parfaites.



**Figure 3.4:** Représentation schématique des différents sites considérés pour l'adsorption de l'oxygène en présence d'une monolacune (indiquée par des traits discontinus entourant le site de sub) sur le plan supérieur des surfaces (111), (100) et (110) de nickel. Les atomes sont colorés suivant leur position selon l'axe Z pour les surfaces (111) et (100) et selon l'axe X pour la surface (110).

En comparant au site le plus favorable fcc de la surface parfaite, nous constatons que la présence de la monolacune induit une augmentation de l'énergie d'adsorption de l'oxygène de l'ordre 0.22 eV et 0.12 eV pour les sites les plus proches de la monolacune  $fcc_2$  et  $hcp_2$ ,

respectivement. En considérant l'énergie du site hcp comme énergie de référence, nous obtenons un gain d'énergie de l'ordre de 0.22 eV pour le site  $hcp_2$ , valeur assez comparable à celle obtenue dans le cas du site  $fcc_2$ .

Surface	Sites	$E_b(eV)$			
		Ce travail			Travaux théoriques
		$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{24}$	
(111)	$fcc_2$	0.17	0.22	0.24	0.35 [11]
	$hcp_2$	0.06	0.12	0.12	
	$fcc_3$		-0.03		
	$hcp_3$		-0.11		
	$fcc_1$		-0.34		
	$hcp_1$		-0.42		
	$sub$		-1.38		

**Tableau 3.3:** Énergies de liaison monolacune-oxygène  $E_b(eV)$  pour la surface (111).

Le processus d'adsorption de l'oxygène dans les sites  $fcc_3$  et  $hcp_3$  situés légèrement plus loin de la monolacune, ainsi que sur les sites  $fcc_1$  et  $hcp_1$  situés à l'intérieur de la cavité créée par la monolacune (voir la partie gauche de la figure 3.4) est largement défavorable. Nous enregistrons, en effet, des pertes dans le processus d'adsorption de l'oxygène pouvant aller jusqu'à 1.38 eV dans le cas du site de substitution (sub). Comme nous pouvons nous en apercevoir, à partir des résultats reportés sur le tableau 3.3, les effets stériques ont une moindre influence dans le processus d'adsorption (voir les énergies obtenues pour les sites  $fcc_1$ ,  $hcp_1$  et sub).

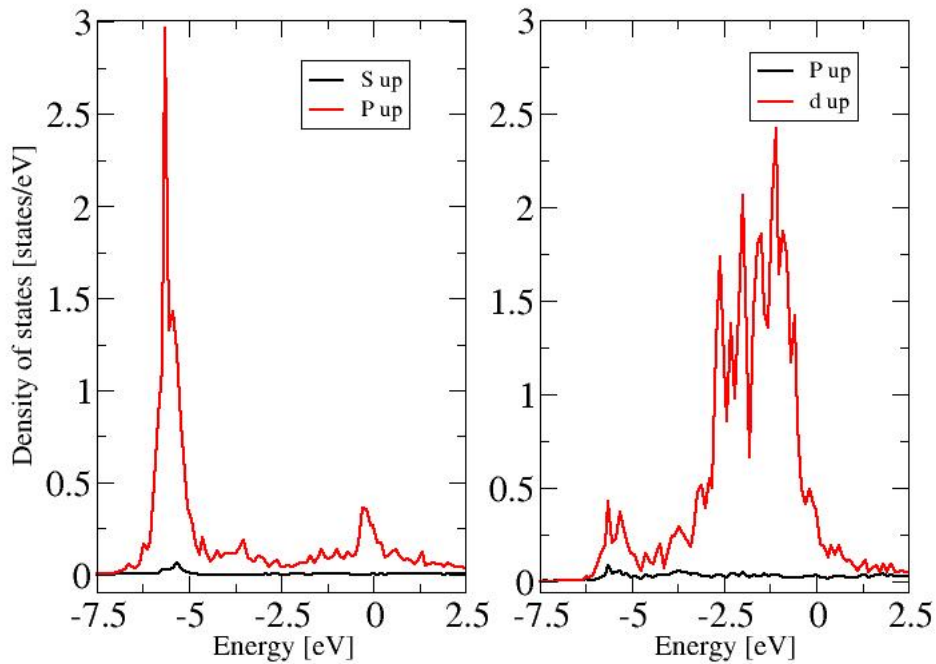
Pour les sites pour lesquels nous avons enregistré des gains énergétiques importants ( $fcc_2$  et  $hcp_2$ ), nous avons étudié l'effet du taux de recouvrement sur les énergies de liaison monolacune-oxygène. Les gains obtenus dans le processus d'adsorption de l'oxygène pour trois taux de recouvrement  $\frac{1}{12}$ ,  $\frac{1}{16}$  et  $\frac{1}{24}$  sont indiqués dans le tableau 3.3. Nous remarquons que l'énergie de liaison varie en fonction de la concentration de la monolacune, mais elle converge rapidement avec la diminution de la concentration. En effet, en passant d'un taux de recouvrement de  $\frac{1}{16}$  à un taux de  $\frac{1}{24}$ , l'énergie de liaison ne varie que de 0.02 eV.

Dans le but de voir les modifications induites par la présence de la monolacune sur les propriétés électroniques des atomes de nickel, nous avons analysé les densités d'états de l'atome d'oxygène et des atomes de nickel dans des configurations où le site d'adsorption est proche et relativement éloigné de celle-ci. Par ailleurs, la présence de la monolacune sur la surface induit aussi des changements dans le processus de transfert de charge entre les atomes de nickel et l'atome d'oxygène adsorbé. Afin de quantifier cette redistribution de

charge introduite par la monolacune, nous avons déterminé la différence des charges portées par chaque atome (nickel et oxygène) avant et après introduction de la monolacune.

### Densités d'états locales partielles

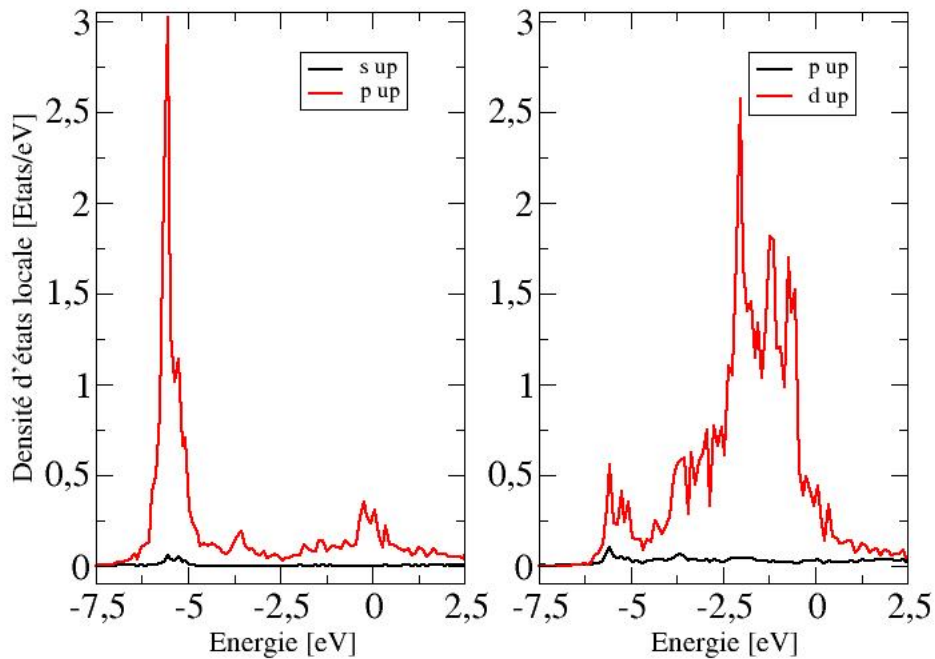
Nous avons procédé à l'analyse des densités d'états locales partielles (LDOS) de l'atome d'oxygène et de ses premiers voisins pour les deux sites d'adsorption  $fcc_2$  et  $fcc_3$ . Ces derniers sont directement comparables en nombre de liaisons  $Ni - O$ , à savoir trois liaisons pour ces deux sites, et uniquement deux liaisons  $Ni - O$  pour le site  $fcc_1$  (voir figure 3.4). Les courbes de densités d'états locales d'oxygène et de ses atomes de nickel premier voisins pour les sites  $fcc_2$  et  $fcc_3$  sont représentées sur les figures (3.5) et (3.6), respectivement. Les densités d'états locales partielles des atomes de nickel, seconds voisins de l'oxygène, sont données sur la figure 3.7.



**Figure 3.5:** Densités d'états locales partielles de l'oxygène (à gauche) et l'atome de Ni premier voisin (à droite) déterminées pour l'oxygène situé dans le site  $fcc_2$ .

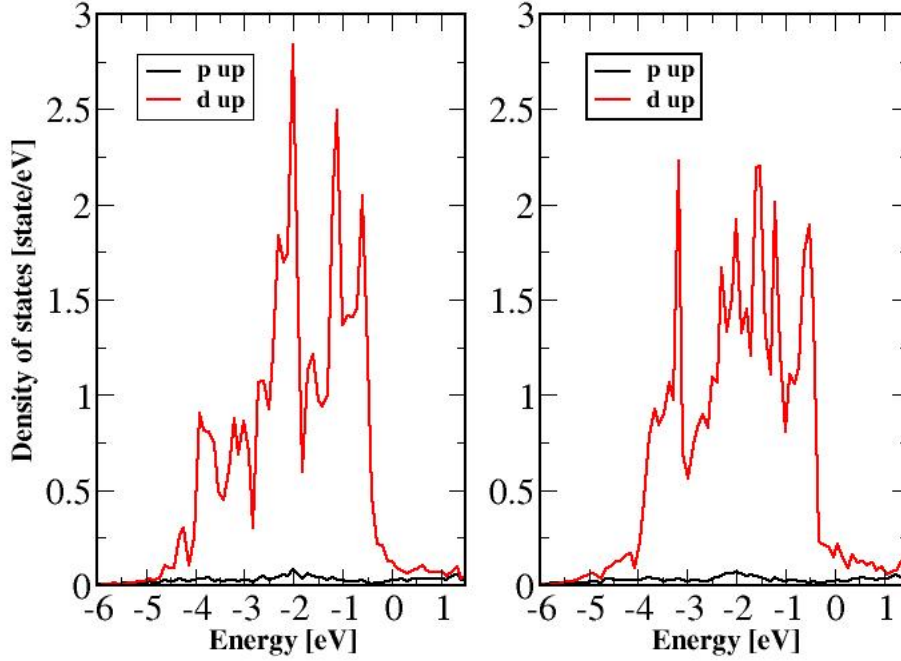
La comparaison entre les LDOS des orbitales  $d$  des atomes de Ni premiers voisins de l'oxygène avec celles des seconds voisins, montre que, d'un point de vue électronique, ce sont principalement les atomes de Ni premiers voisins de l'oxygène qui sont affectés par la présence de celui-ci. En effet, les premiers voisins de l'oxygène exhibent un état liant supplémentaire situé

à -5.6 eV et coïncidant avec le pic apparaissant dans les LDOS des orbitales  $p$  de l'atome d'oxygène. Ceci traduit une hybridation entre les orbitales  $p$  de l'oxygène et les orbitales  $d$  de Ni.



**Figure 3.6:** Densités d'états locales partielles de l'oxygène (à gauche) et l'atome de Ni premier voisin (à droite) déterminées pour l'oxygène situé dans le site  $fcc_3$ .

Pour expliquer la différence de stabilité de l'oxygène dans le site  $fcc_2$  comparativement au site  $fcc_3$  et étant donné que les courbes LDOS correspondantes montrent des allures globalement identiques, nous avons besoin d'une comparaison détaillée de leurs densités d'états. Ceci est réalisé en calculant le centre de masse de la densité d'états locale de l'atome d'oxygène adsorbé sur le site  $fcc_2$  et sur le site  $fcc_3$ . En effet, en considérant uniquement la contribution des orbitales  $p$  pour l'atome d'oxygène, nous obtenons une moyenne de densité d'états située à -3.12 eV et -3.04 eV pour les sites  $fcc_2$  et  $fcc_3$ , respectivement. Cette différence explique, au moins en partie, le fait que le site  $fcc_2$  a une énergie d'adsorption plus importante et est donc plus favorable que le site  $fcc_3$ .



**Figure 3.7:** Densités d'états locales partielles de Ni second voisin de l'oxygène dans le site  $fcc_2$  (à gauche) et dans le site  $fcc_3$  (à droite).

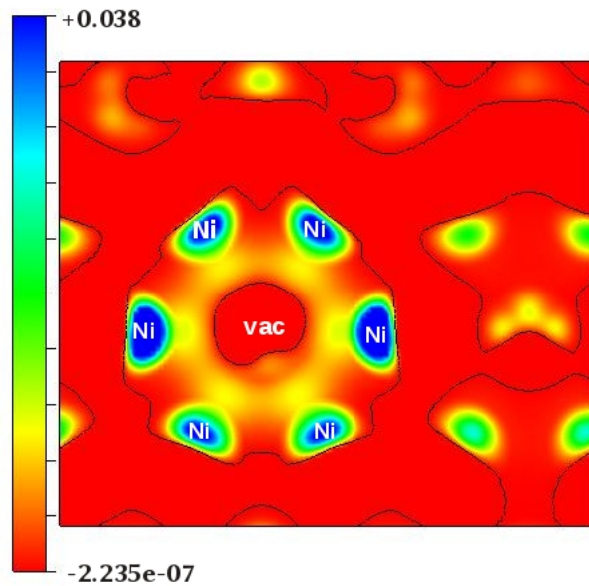
### Densités de charges électroniques

Une autre façon d'évaluer les modifications apportées par la présence de la monolacune consiste à examiner la répartition des charges dans son voisinage (voir figure 3.8). Cet état de fait peut être appréhendé en faisant une analyse topologique de la densité électronique, c'est-à-dire la détermination du transfert de charge avec la méthode de Bader [109]. La comparaison des charges portées par les atomes de nickel avant et après création de la monolacune fait apparaître une augmentation sensible de la charge électronique des atomes de nickel situés aux voisinage de la monolacune. A titre de visualisation et afin de mieux faire ressortir les modifications de charges induites par la présence de la monolacune sur les atomes de nickel premiers voisins, nous avons tracé la variation de la densité de charge électronique  $\Delta\rho(r)$  qui est donnée par la relation suivante [109] :

$$\Delta\rho(r) = \rho_{Ni-1v}(r) - [\rho_{Ni}^{slab}(r) - \rho_{Ni}^{isol}(r)]$$

où les termes  $\rho_{Ni-1v}(r)$ ,  $\rho_{Ni}^{slab}(r)$  et  $\rho_{Ni}^{isol}(r)$  font référence respectivement aux densités de charges obtenues pour le système avec monolacune, parfait et un atome de nickel isolé. Pour

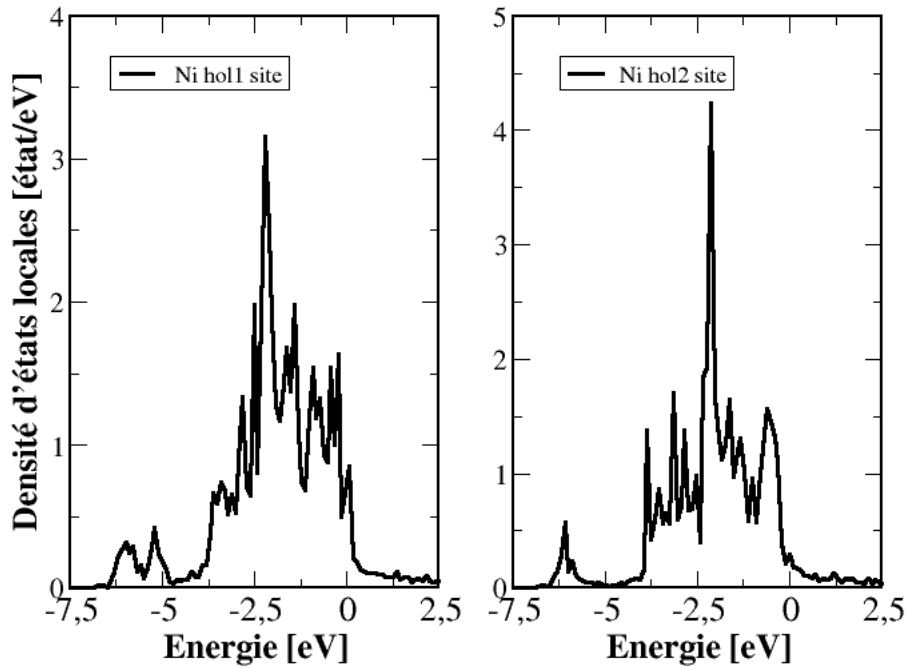
le système  $E_{Ni-1v}^{Tot}$  (en absence d'oxygène), nous constatons qu'en présence d'une monolacune, les atomes premiers voisins entourant celle-ci exhibent un aspect anionique plus prononcé, comparativement au cas parfait. Comme la liaison Ni-O est de type ionique, celle-ci se trouve donc plus renforcée quand la charge électronique au niveau des atomes de nickel est plus importante.



**Figure 3.8:** Variation de la densité de charge  $\Delta\rho(r)$  des atomes de nickel formant le plan supérieur de la surface (111) en présence d'une monolacune.

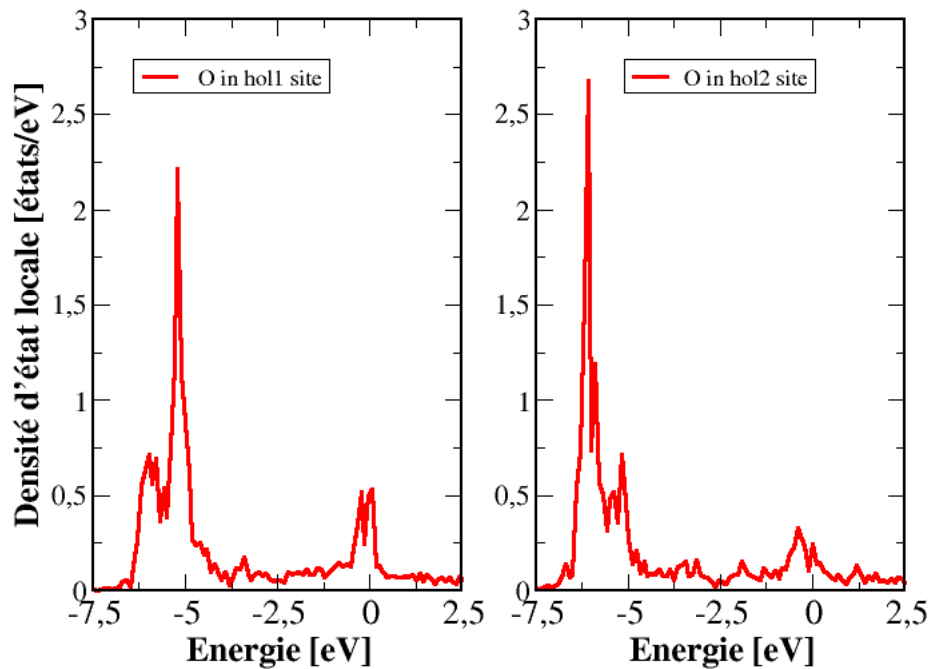
### 3.2.2.2 Les surfaces (100) et (110)

Les gains ou les pertes dans les énergies d'adsorption de l'oxygène, en présence d'une monolacune au niveau des plans supérieurs des surfaces (100) et (110) et sur les différents sites d'adsorption indiqués sur la figure 3.4, sont reportés sur le tableau 3.4. Les états de référence pris pour l'atome d'oxygène dans le calcul des gains énergétiques  $E_b$  sont ceux où l'oxygène est adsorbé sur les surfaces parfaites, à savoir le site hollow pour la surface (100) et le site SB pour la surface (110).



**Figure 3.9:** Les densités d'états locales de Ni premier voisin de l'oxygène dans le site *hol1*( à gauche) et dans le site *hol2*.( à droite).

Dans le cas de la surface (100), nous constatons qu'en présence de la monolacune, l'adsorption de l'oxygène est plus favorable dans le pseudo site hollow (*hol1*), qui présente trois liaisons  $Ni - O$  comparativement au site *hol2* où l'oxygène forme quatre liaisons  $Ni - O$  (voir figure 3.4). Les densités d'états locales de l'oxygène et des atomes de nickel premiers voisins, obtenues pour les sites d'adsorption *hol1* et *hol2*, sont représentées en figures 3.9 et 3.10. Le calcul du centre de masse des densités d'états des atomes de nickel, pour les deux sites d'adsorption, confirme la stabilité constatée du site *hol1* par rapport au site *hol2*. Nous obtenons en effet des centres de masse situés à -1.26 eV pour le site *hol1* et -1.20 eV pour le site *hol2*. Comme déjà évoqué dans le cas de la surface (111), cet état de fait peut être expliqué en tenant compte de l'enrichissement en charge électronique des trois atomes de nickel plus proches voisins de l'oxygène juxtaposant la monolacune. Cette augmentation de charge est suffisante pour compenser la liaison Ni-O manquante, comparativement au site *hol2*.



**Figure 3.10:** Les densités d'états locales de l'oxygène adsorbé dans le site *hol1* (à gauche) et dans le site *hol2* (à droite).

Pour la surface (110), nous constatons particulièrement, qu'en présence de la monolacune, le site LB (voir la partie droite de la figure 3.4) devient plus stable que les sites *hol1* et *hol2* qui sont, dans le cas de l'adsorption de l'oxygène sur la surface parfaite, les plus favorables (voir le site hollow à droite de la figure 3.4).

Afin de voir l'effet de taux de recouvrement sur la stabilité de l'oxygène sur les surfaces défectueuses (100) et (110), nous avons calculé la variation de l'énergie de liaison en fonction du taux de recouvrement. Les résultats obtenus pour les trois taux de recouvrement  $\frac{1}{12}$ ,  $\frac{1}{18}$  et  $\frac{1}{24}$  sont regroupés dans le tableau 3.4. Comme déjà constaté pour la surface (111), nous remarquons que l'énergie de liaison de l'oxygène varie en fonction de la concentration des monolacunes et elle converge rapidement avec la diminution de la concentration. En effet, la différence entre l'énergie de liaison de l'oxygène calculée pour un taux de  $\frac{1}{18}$  et  $\frac{1}{24}$  est faible (0.01 eV).

Surfaces	Sites	$E_b(eV)$		
		$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{24}$
(100)	<i>hol1</i>	0.06	0.08	0.09
	<i>hol2</i>		-0.01	
	<i>bridge</i>		-0.52	
	<i>sub</i>		-1.90	
(110)	<i>LB</i>	0.07	0.07	0.06
	<i>SB</i>	0.03	0.05	0.05
	<i>hol1</i>		-0.14	
	<i>hol2</i>		-0.13	
	<i>sub</i>		-0.80	

**Tableau 3.4:** Énergies de liaison monolacune-oxygène  $E_b(eV)$  sur le plan supérieur des surfaces (100) et (110).

### 3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la présence d'une monolacune sur le plan supérieur des surfaces (111), (100) et (110) de nickel sur l'énergie d'adsorption de l'oxygène. En premier lieu, nous avons considéré le processus d'adsorption de l'oxygène sur les surfaces parfaites. Les résultats obtenus concernant les énergies d'adsorption de l'oxygène sur différentes surfaces et dans différents sites sont en accord avec les résultats assez récents des calculs ab initio [31, 86, 87, 98]. Ensuite, nous avons étudié l'effet d'une monolacune sur le processus d'adsorption de l'oxygène sur les différentes surfaces sus-citées. Cette partie d'étude constitue la contribution majeure de ce présent travail où nous avons mis en évidence les points suivants :

- Il est clairement établi que la présence de la monolacune facilite d'avantage le processus d'adsorption de l'oxygène. Le gain énergétique enregistré dépend du type de la surface considérée. Il est de 0.22 eV pour la surface (111) et de l'ordre de 0.1 eV pour les surfaces (100) et (110).
- L'augmentation de la charge électronique des atomes de nickel premiers voisins de l'oxygène, localisés au voisinage proche de la monolacune, a un effet déterminant sur la stabilité de l'oxygène dans les différents sites d'adsorption étudiées. Cette augmentation de charge a principalement pour effet la consolidation de la liaison ionique  $Ni - O$ .



## Ségrégation de multi-atomes d'oxygène au niveau des surfaces (111), (110) et (100) défectueuses

---

L'étude qui sera abordée dans ce présent chapitre est une suite du travail de thèse réalisé au sein de notre équipe [110] où il a été mis en évidence que la présence des défauts lacunaires simples dans le nickel à l'état massif conduit à une augmentation de la solubilité de l'oxygène dans le métal. Ceci est alors mis en relation avec l'accélération du processus d'oxydation [1, 111] activé au niveau des cavités de lacunes saturées en oxygène. Cependant, comme le processus d'oxydation est initialement entamé depuis l'interface air-métal, nous pensons que la prise en compte de la présence de lacunes sur la surface est nécessaire pour comprendre les étapes initiales de la germination de la couche d'oxyde depuis la surface.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la présence de la monolacune sur les surfaces de nickel conduit à un gain énergétique dans le processus d'adsorption de l'oxygène, comparativement aux surfaces parfaites. Les gains énergétiques obtenus pour l'adsorption de l'oxygène sur les différentes surfaces étudiées sont importants et varient de 0.1 eV à 0.2 eV. L'étude réalisée dans ce même chapitre est centrée uniquement sur l'adsorption d'un seul atome d'oxygène au niveau des sites périphériques de la monolacune. Néanmoins, il est utile de voir si le gain énergétique se manifeste dans le cas où plusieurs atomes sont adsorbés, soit simultanément ou séquentiellement. En d'autres termes, il s'agit de voir si les atomes

d'oxygène adsorbés ont tendance à s'agréger préférentiellement<sup>1</sup> au niveau de la monolacune et de la bilacune présentes sur la surface. En terme de simulation, ceci revient à calculer l'énergie nécessaire pour la ségrégation  $E_s$  d'un certain nombre d'atomes d'oxygène autour de l'imperfection. Vis-à-vis de l'expérience, les calculs qui seront abordés dans ce chapitre seront d'un apport supplémentaire pour la compréhension des réactions physico-chimiques qui s'opèrent au niveau de l'interface air/métal lors du processus d'oxydation.

## 4.1 Modélisation de l'énergie de ségrégation

Selon les taux de concentration en oxygène dans le substrat, nous pouvons évaluer l'énergie de ségrégation  $E_s$  à partir de deux expressions différentes. En effet, si la concentration en oxygène est faible dans le substrat, le processus de ségrégation des oxygènes est réalisé de façon séquentielle (*seq*), i.e l'un après l'autre. L'énergie de ségrégation par atome d'oxygène correspondante  $\varepsilon_s^{seq}$  est obtenue à partir de l'expression suivante :

$$\varepsilon_s^{seq} = \left( E^{N \times Ni + O} - E^{N \times Ni} \right) - \left( E^{(N-m) \times Ni + n \times O} - E^{(N-m) \times Ni + (n-1) \times O} \right) \quad (4.1)$$

où  $E^{(N-m) \times Ni + n \times O}$  et  $E^{(N-m) \times Ni + (n-1) \times O}$  indiquent l'énergie totale du système contenant un agrégat de lacune de taille  $m$  avec  $n$  et  $(n-1)$  atomes d'oxygène à l'intérieur de la cavité  $V_m$  formée par cet agrégat, respectivement. Si la concentration en oxygène est forte, nous pouvons imaginer un processus de ségrégation qui impliquerait une adsorption simultanée (*sim*) de  $n$  oxygène dans la cavité de taille  $m$ . L'énergie de ségrégation moyenne par atome d'oxygène  $\varepsilon_s^{sim}$  est alors obtenue à partir de l'équation :

$$\varepsilon_s^{sim} = \left( E^{N \times Ni + O} - E^{N \times Ni} \right) - \frac{1}{n} \left( E^{(N-m) \times Ni + n \times O} - E^{(N-m) \times Ni} \right) \quad (4.2)$$

Le slab contenant la monolacune/bilacune est relaxé en utilisant la méthode des gradients conjugués. Dans le processus de ségrégation séquentielle, le *énième* atome d'oxygène n'est rajouté qu'après la relaxation du système contenant les  $(n-1)$  atomes d'oxygène.

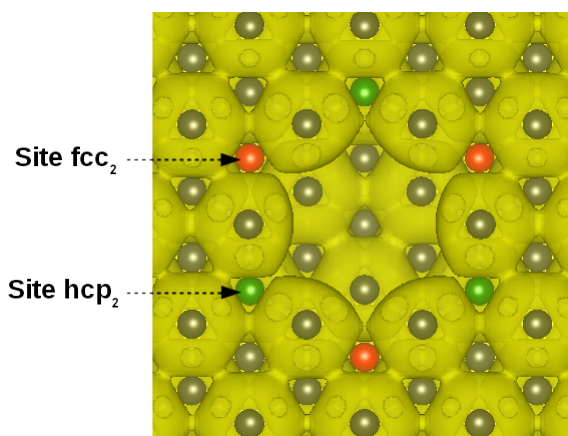
---

1. Comparativement au cas d'une surface parfaite

## 4.2 Résultats

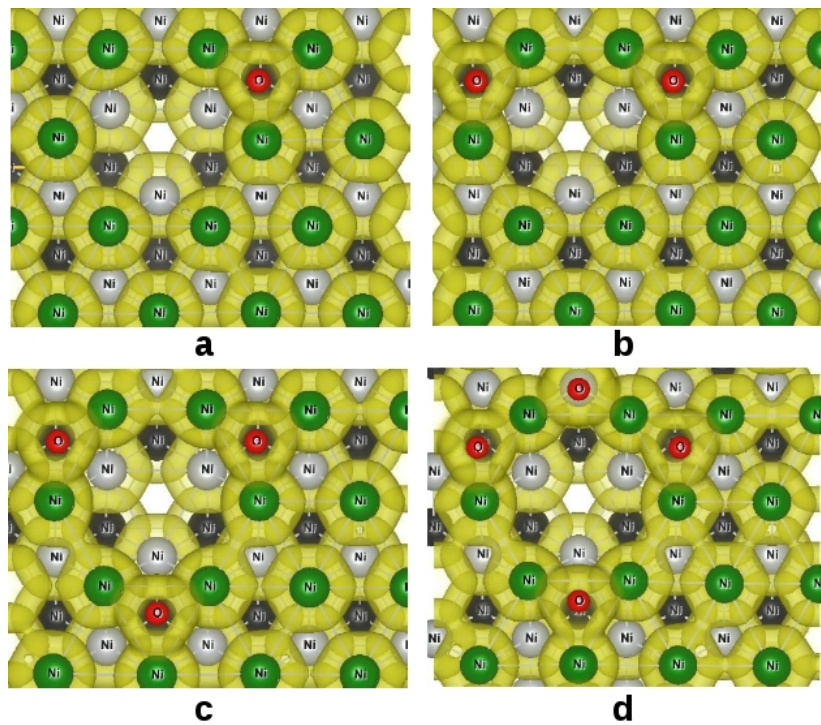
### 4.2.1 Ségrégation de multi-atomes d'oxygène sur la surface (111)

Comme nous venons de le constater dans les discussions précédentes, le gain énergétique dans le processus d'adsorption d'oxygène sur la surface (111) est plus important comparativement aux deux autres surfaces étudiées. Nous avons donc essayé de voir combien d'atomes d'oxygène peuvent être adsorbés favorablement au voisinage de la monolacune. Ceci est déterminé en calculant l'énergie de ségrégation moyenne par atome d'oxygène, identifiée par le terme  $\epsilon_s^{sim}$  défini dans l'équation 4.2. Dans cette équation, le système de référence de l'atome d'oxygène est le site  $fcc$  parfait. Au regard des résultats obtenus pour les énergies de liaison ( $E_b$ ) relatives aux sites d'adsorption sur la surface (111) défectueuse (voir la figure 3.4 et le tableau 3.3), nous avons donc pris en compte uniquement les sites d'adsorption favorables. Comme indiqué sur la figure 4.1, ces derniers sont en nombre de six : trois sites  $fcc_2$  et trois sites  $hcp_2$ .



**Figure 4.1:** Figure illustrative des sites  $fcc_2$  et  $hcp_2$  au voisinage de la monolacune. Les atomes de nickel sont colorés suivant leur position selon l'axe Z.

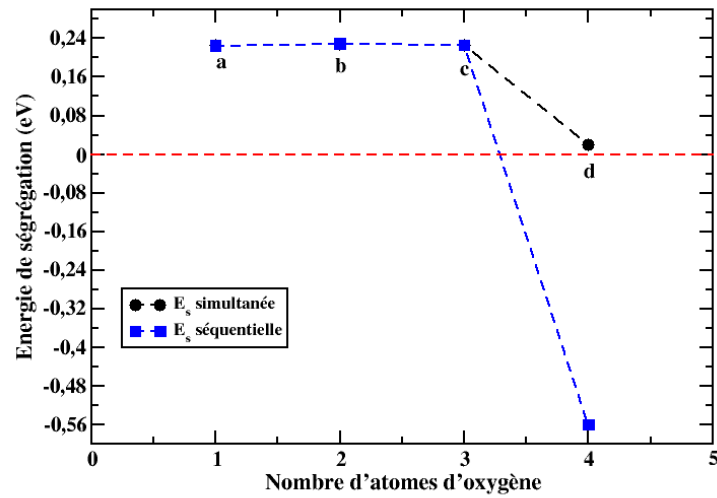
Selon les premiers sites considérés pour l'adsorption d'oxygène, nous pouvons avoir deux profils énergétiques pour la ségrégation d'oxygène au niveau de la monolacune. Si les trois premiers atomes d'oxygène sont adsorbés dans les sites  $fcc_2$  et le quatrième dans un site  $hcp_2$  (voir figure 4.2), comme indiqué sur la figure 4.3, nous aboutissons à un processus énergétiquement favorable pour la ségrégation de quatre atomes d'oxygène au voisinage de la monolacune.



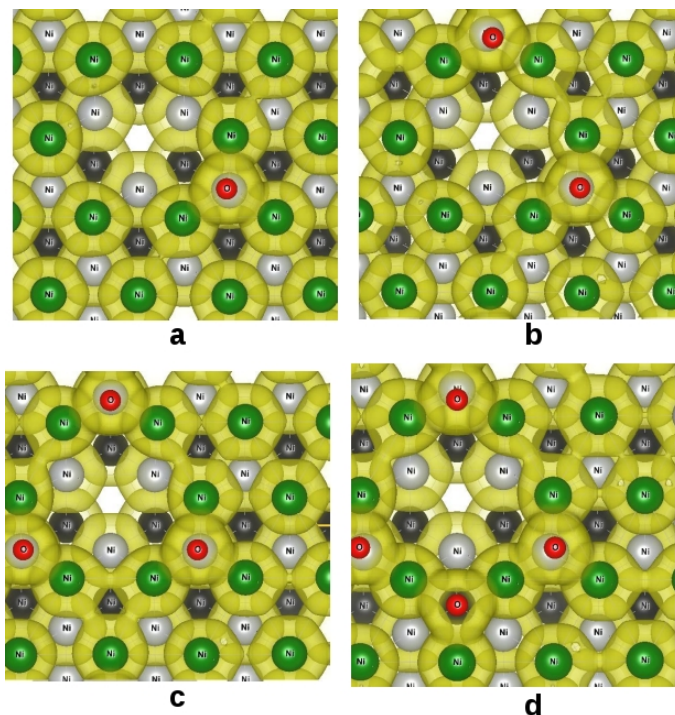
**Figure 4.2:** Les sites de la ségrégation d'oxygène au voisinage de la monolacune. Les trois premiers atomes d'oxygène sont adsorbés dans les sites  $fcc_2$  et le quatrième dans un site  $hcp_2$ . Les atomes d'oxygène (en couleur rouge) et les atomes de nickel (en couleur vert) formant le premier plan de la surface (111).

Si les trois premiers atomes d'oxygène sont maintenant adsorbés sur les trois sites  $hcp_2$  et le quatrième sur un site  $fcc_2$  (voir figure 4.4), nous constatons que le processus de ségrégation est énergétiquement favorable pour uniquement trois atomes d'oxygène, si le système de référence de l'atome d'oxygène est le site  $fcc$  (voir légende de la figure 4.5). Si le système de référence de l'atome d'oxygène est le site  $hcp$ , nous obtenons alors quatre atomes d'oxygène qui peuvent être adsorbés favorablement en comparaison avec le site de référence cité ci-haut (voir légende de la figure 4.5).

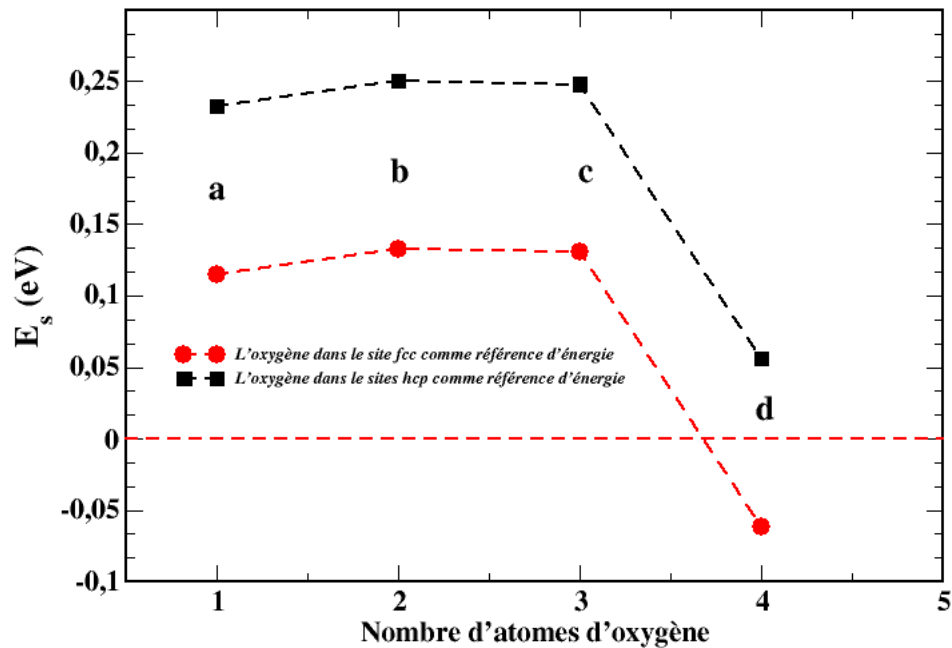
Pour les deux profils de ségrégation étudiés, nous constatons que le processus de piégeage d'oxygène supplémentaire est défavorable à partir du cinquième oxygène présent dans la cavité. En effet, une fois que les quatre premiers atomes d'oxygène sont adsorbés sur les sites  $fcc_2$  et  $hcp_2$ , la répulsion électrostatique s'exerçant entre les atomes d'oxygène devient plus importante. Ceci est dû en fait à un phénomène de transfert de charge entre les atomes d'oxygène et ceux de nickel.



**Figure 4.3:** Évolution des énergies de ségrégation ( $E_s$ ) simultanée et séquentielle en fonction du nombre d'atomes d'oxygène adsorbés au voisinage de la monolacune pour la surface (111).



**Figure 4.4:** Les sites de la ségrégation d'oxygène au voisinage de la monolacune. Les trois premiers atomes d'oxygène sont adsorbés dans les sites  $hcp_2$  et le quatrième dans un site  $fcc_2$ . Les atomes d'oxygène (en couleur rouge) et les atomes de nickel (en couleur vert) formant le premier plan de la surface (111).

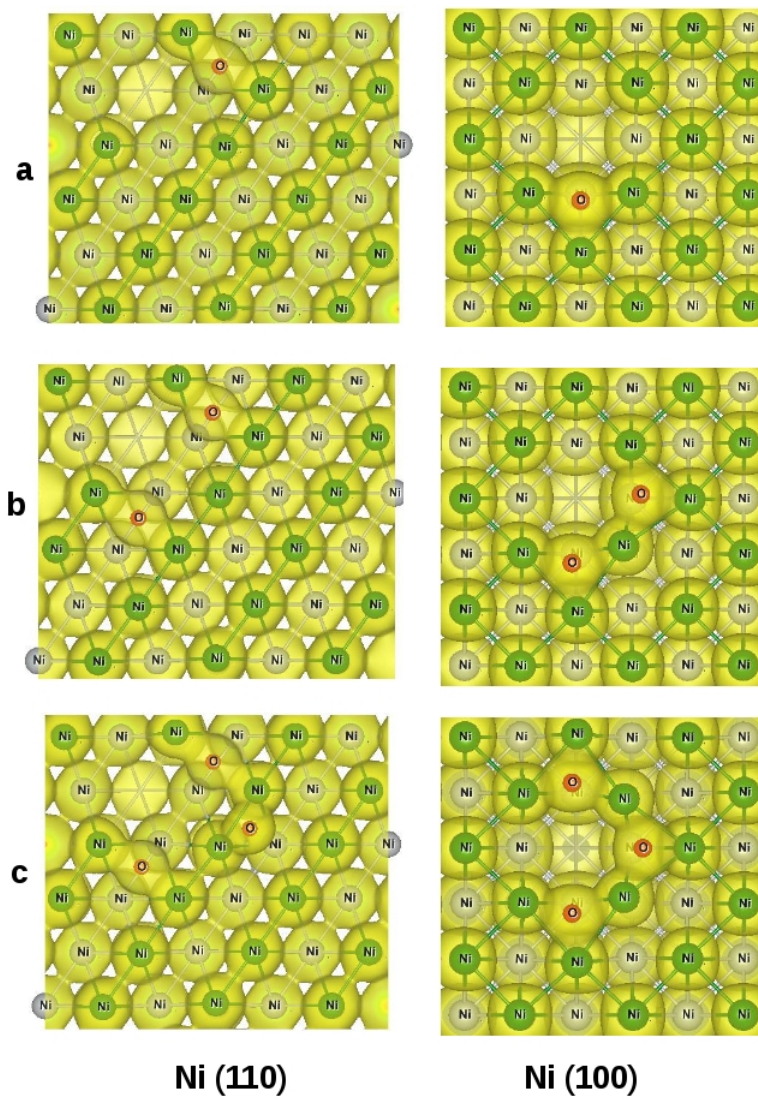


**Figure 4.5:** Évolution de l'énergie de ségrégation ( $E_s$ ) simultanée en fonction du nombre d'atomes d'oxygène adsorbés au voisinage de la monolacune. Les trois premiers atomes d'oxygène sont adsorbés dans les sites  $hcp_2$  et le quatrième dans un site  $fcc_2$ .

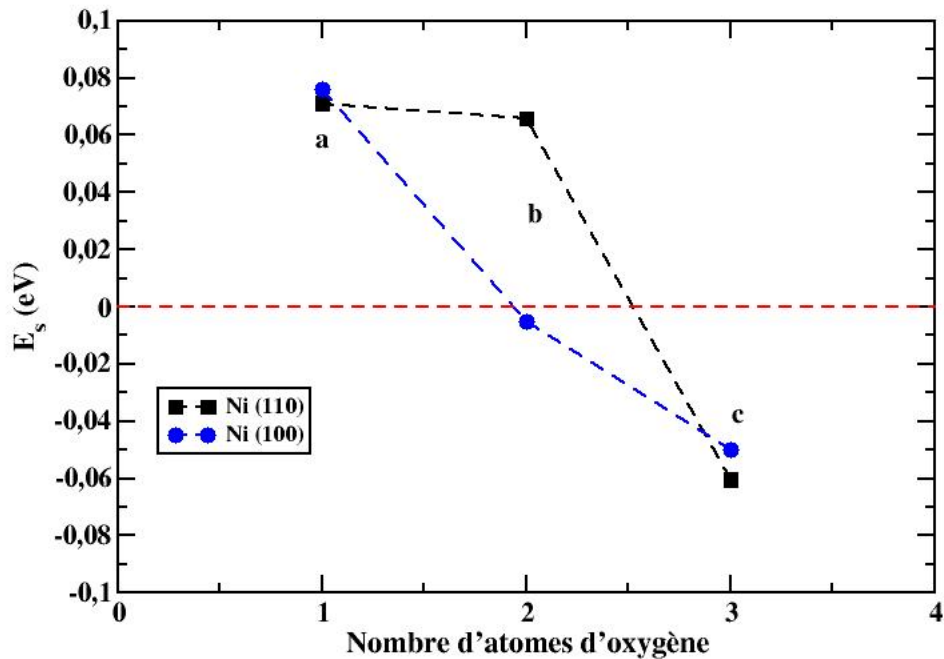
#### 4.2.2 Ségrégation de multi-atomes d'oxygène sur les surfaces (100) et (110)

Nous avons aussi effectué une étude portant sur la ségrégation d'oxygène au niveau du premier plan des surfaces (110) et (100) de nickel. Pour les deux surfaces étudiées, nous avons réalisé une étude similaire à l'étude précédente sur la surface (111). Les énergies de ségrégation ont été évaluées selon l'équation (4.2). Pour la surface (100), nous avons donc pris en compte les sites de haute symétrie au voisinage de la monolacune, à savoir quatre sites  $holl$  (voir la partie droite de la figure 4.6) et pour la surface (110) au voisinage de la monolacune, nous considérons deux sites de type SB et les deux autres de type LB (voir la partie gauche de la figure 4.6). L'évolution des énergies de ségrégation en fonction du nombre d'atomes d'oxygène adsorbés au voisinage de la monolacune pour les deux surfaces (110) et (100) sont schématisées sur la figure 4.7, qui montre que la monolacune peut piéger favorablement jusqu'à deux atomes d'oxygène sur la surface (110). Cependant, un seul atome d'oxygène

est adsorbé favorablement au voisinage d'une monolacune sur la surface (100). Ces résultats sont indépendants du fait que nous considérons une adsorption simultanée ou séquentielle.



**Figure 4.6:** Les sites de la ségrégation d'oxygène au voisinage de la monolacune pour la surface (110) à gauche et la surface (100) à droite. Les atomes d'oxygène (en couleur rouge) et les atomes de nickel (en couleur vert).



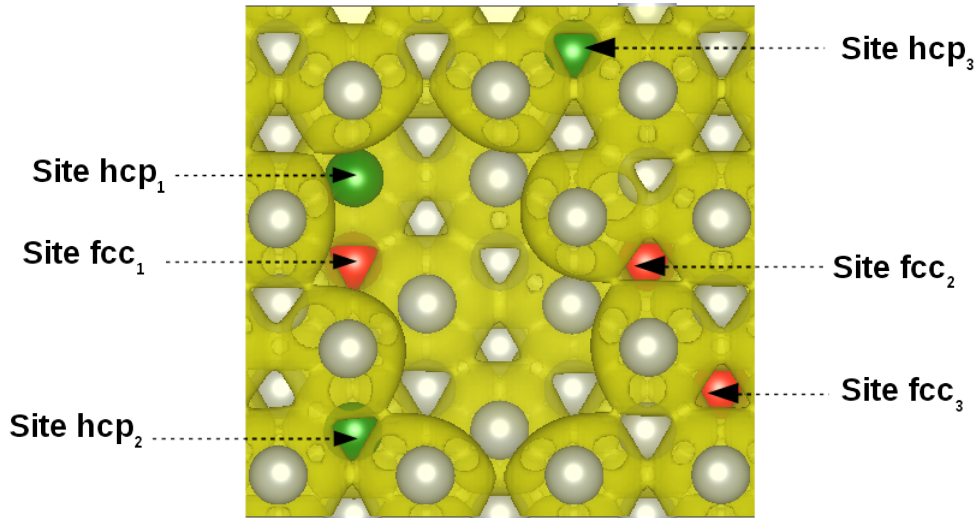
**Figure 4.7:** Évolution des énergies de ségrégation ( $E_s$ ) simultanée en fonction du nombre d'atomes d'oxygène adsorbés au voisinage de la monolacune pour les surfaces (110) et (100).

### 4.2.3 Introduction à la ségrégation de l'oxygène au voisinage de la bilacune pour la surface (111)

#### 4.2.3.1 Adsorption d'oxygène atomique au voisinage de la bilacune

Suivant le type de site (hcp ou fcc) et la position de celui-ci par rapport à la bilacune, nous avons pris en compte six sites distincts pour l'adsorption d'oxygène (voir la figure 4.8), trois sites de type hcp ( $hcp_1$ ,  $hcp_2$  et  $hcp_3$ ) et trois autres de type fcc ( $fcc_1$ ,  $fcc_2$  et  $fcc_3$ ). Pour les calculs, nous avons utilisé une supercellule de 216 atomes pour réduire les effets des limites périodiques.

Les résultats obtenus montrent que le gain dans le processus d'adsorption d'oxygène se manifeste principalement pour les sites de type  $fcc_2$  et  $hcp_2$ . Les gains énergétiques sont de l'ordre de 0.25 eV et 0.10 eV pour les deux sites, respectivement. Pour les sites qui se situent à l'intérieur (sites  $fcc_1$  et  $hcp_1$ ) ou éloignés (sites  $fcc_3$  et  $hcp_3$ ) de la bilacune (Cf. Fig 4.8), nous obtenons des énergies de ségrégation négatives (i.e une adsorption défavorable compa-



**Figure 4.8:** Les différents sites considérés pour l'adsorption d'oxygène au voisinage de la bilacune.

rativement au cas parfait) ou nulles (situation identique au cas parfait), respectivement. Ces résultats peuvent être expliqués en tenant compte des arguments suivants :

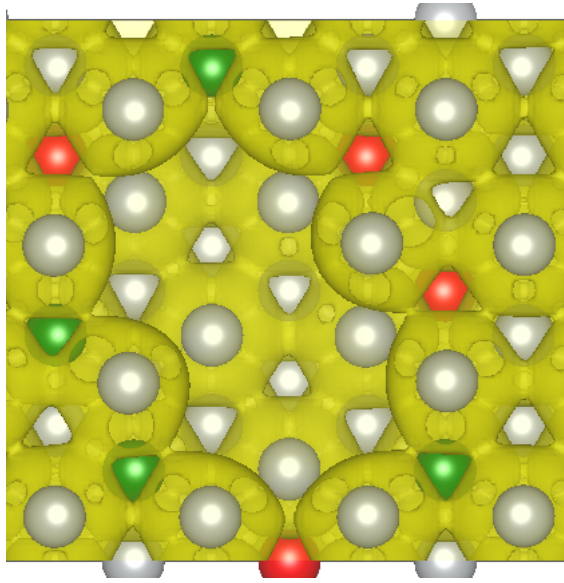
- Comparativement aux sites parfaits, les sites d'adsorption à l'intérieur de la bilacune ( $fcc_1$  et  $hcp_1$ ) présentent une liaison  $Ni - O$  en moins ;
- Les sites d'adsorption externes ( $fcc_3$  et  $hcp_3$ ), ne sont pas affectés par la réorganisation de charges induite par la création de la bilacune.

#### 4.2.3.2 Ségrégation de l'oxygène au voisinage de la bilacune

Comme suggéré par les résultats présentés ci-dessus, la présence de la bilacune induit un gain dans le processus d'adsorption d'oxygène pour des sites limitrophes de celle-ci. Comme dans le cas de la monolacune, nous avons étudié le processus de ségrégation des atomes d'oxygène au niveau de ce défaut. Nous nous sommes restreints uniquement aux types de sites qui sont favorables (sites  $fcc_2$  et  $hcp_2$ ), en nombre de huit comme illustré sur la figure 4.9.

Pour calculer l'énergie de ségrégation des atomes d'oxygène au voisinage de la bilacune, nous avons utilisé l'équation (4.2) avec  $m = 2$  pour la bilacune. Le nombre d'atomes d'oxygène piégés ainsi que le type de site dans lequel ils sont adsorbés, sont donnés dans le tableau 4.1 dans lequel  $nfcc_2 - lhcp_2$  correspond à la configuration où  $n$  et  $l$  atomes d'oxygène sont adsorbés sur les sites de type  $fcc_2$  et  $hcp_2$ , respectivement. Dans le même tableau, nous indiquons les énergies de ségrégation par atome d'oxygène  $\epsilon_s^{sim}$  sur la surface (111).

Comme indiqué dans le tableau 4.1, le processus de ségrégation reste favorable jusqu'à cinq atomes d'oxygène, dont quatre adsorbés sur le site  $fcc_2$  et le cinquième sur le site  $hcp_2$  ou  $fcc_3$  (voir les configurations  $4fcc_2 - 1hcp_2$  et  $4fcc_2 - 1fcc_3$  dans le tableau 4.1). Les



**Figure 4.9:** Sites  $fcc_2$  et  $hcp_2$  au voisinage de la bilacune.

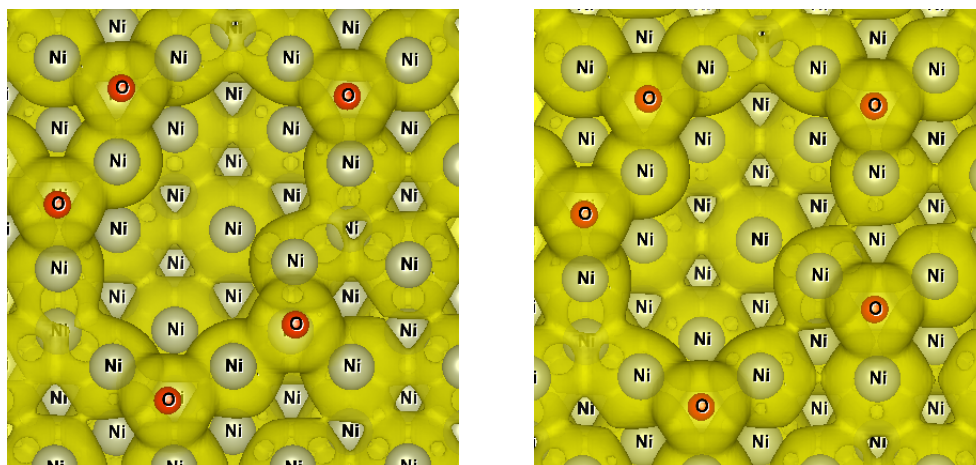
Sites	$\epsilon_s^{sim}$ (eV)
$1fcc_2$	0.25
$2fcc_2$	0.23
$3fcc_2$	0.09
$4fcc_2$	0.12
$4fcc_2 - 1hcp_2$	0.08
$4fcc_2 - 2hcp_2$	-0.04
$4fcc_2 - 3hcp_2$	-0.11
$4fcc_2 - 4hcp_2$	-0.17
$4fcc_2 - 1fcc_3$	0.06
$4fcc_2 - 2fcc_3$	-0.03
$4fcc_2 - 3fcc_3$	-0.15
$4fcc_2 - 4fcc_3$	-0.23

**Tableau 4.1:** Énergies de ségrégation par atome d'oxygène  $\epsilon_s^{sim}$  (eV) sur le plan supérieur de la surface (111).

positions optimisées des atomes d'oxygène sont schématisées sur la partie gauche et droite de la figure 4.10. Au delà des cinq atomes d'oxygène, les distances les séparant diminuent, ce qui induit une augmentation des répulsions électrostatiques entre les atomes d'oxygène et au final l'accroissement de l'énergie totale du système.

Si nous comparons maintenant les résultats obtenus pour la bilacune avec ceux de la monolacune, nous remarquons que les gains dans le processus d'adsorption d'oxygène sont de même ordre. La différence réside dans la capacité de piégeage des deux défauts. En effet, en augmentant la taille du cluster de lacunes, le nombre de sites disponible pour la ségréga-

tion d'oxygène devient plus important, et par la même occasion, l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène qui peuvent être piégés favorablement. On s'attend donc à l'accentuation de ce phénomène pour des clusters de taille supérieure, par exemple la trilacune qui, comme on vient de le voir au chapitre 2, est très stable avec une énergie de liaison importante (de l'ordre 1 eV).



**Figure 4.10:** Les positions optimisées des atomes d'oxygène autour de la bilacune dans la configuration  $4fcc_2 - 1hcp_2$  (à gauche) et  $4fcc_2 - 1fcc_3$  (à droite).

### 4.3 Introduction à l'étude de la diffusion de l'oxygène à travers la surface (111) de nickel

Nous venons de voir à partir des résultats précédents que, comparativement aux surfaces parfaites, la présence d'une monolacune ou une bilacune sur la surface de nickel a pour effet d'accroître le processus d'adsorption et de la ségrégation de l'oxygène. Dans cette partie, nous allons étudier la cinétique de diffusion de l'oxygène sur la surface (111) de nickel contenant une monolacune.

#### 4.3.1 Diffusion de l'oxygène sur la surface parfaite

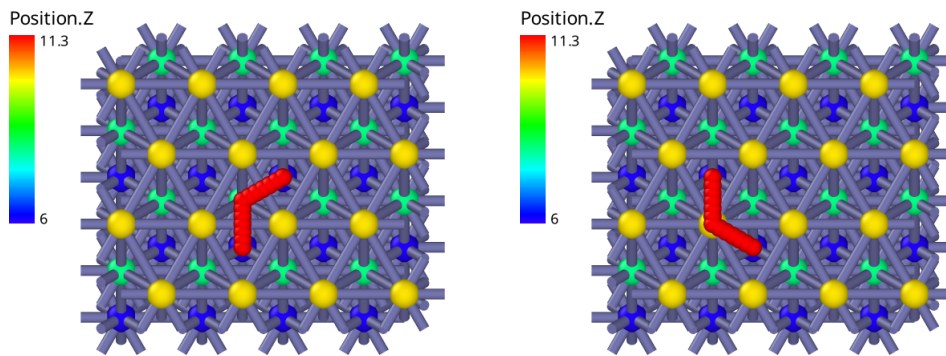
La détermination de la barrière de diffusion est faite en calculant la différence d'énergie totale du système dans deux configurations distinctes. La première correspond à un système avec un atome d'oxygène sur un site fcc ou hcp. La deuxième configuration correspond au système où l'atome d'oxygène est en position de col, qui correspond par symétrie à l'état de transition entre deux sites voisins (fcc ou hcp). La barrière de diffusion  $\epsilon_{mig}$  est alors donnée

par l'équation :

$$\epsilon_{mig} = E_{col}^{Ni+O} - E_{fcc-hcp}^{Ni+O} \quad (4.3)$$

Dans l'étude concernant le processus d'adsorption de l'oxygène sur la surface parfaite, nous avons trouvé que le site fcc est plus stable relativement aux autres sites (hcp, bridge et le top) ; par conséquent, nous avons pris en compte pour la diffusion d'oxygène des chemins de diffusion où le site de départ et d'arrivée est de type fcc et les autres sites (hcp, bridge et le top) comme sites intermédiaires pour la migration.

Nous avons donc pris en compte deux chemins de diffusion. Le premier implique le passage de l'oxygène d'un site fcc vers un site similaire proche voisin, en passant par trois sites intermédiaires bridge, hcp et bridge que nous noterons par la suite f-b-h-b-f (partie gauche de la figure 4.11 ) et une transition s'effectuant entre deux sites fcc en passant par un site top que nous appellerons f-t-f (partie droite de la figure 4.11 ).

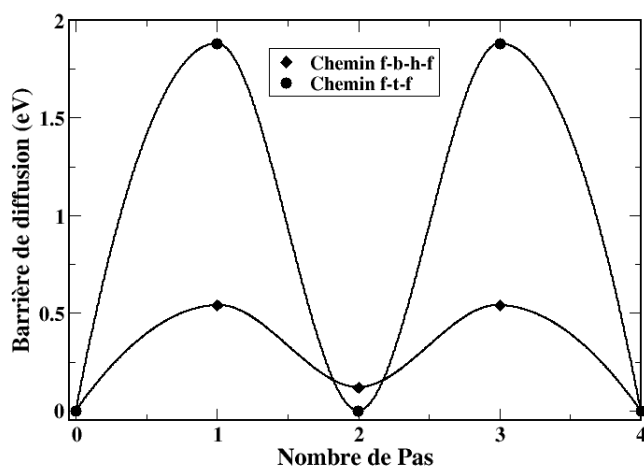


**Figure 4.11:** Chemins de migration d'un atome d'oxygène sur la surface Ni(111). A gauche le chemin f-b-h-b-f et à droite le chemin f-t-f.

Les barrières de diffusion calculées sont illustrées sur la figure 4.12. Nous constatons que pour la diffusion d'oxygène entre deux sites stables fcc, le chemin de diffusion le plus favorable est le chemin f-b-h-b-f avec une barrière de 0.53 eV. Cette valeur est en accord avec les énergies d'activation de 0.57 eV et 0.64 eV estimées expérimentalement [112] et de la valeur de 0.59 eV obtenue dans le cadre d'un calcul *ab initio* [6, 9, 113]. La diffusion de l'oxygène à travers le deuxième chemin (f-t-f) présente une barrière d'énergie élevée de 1.88 eV.

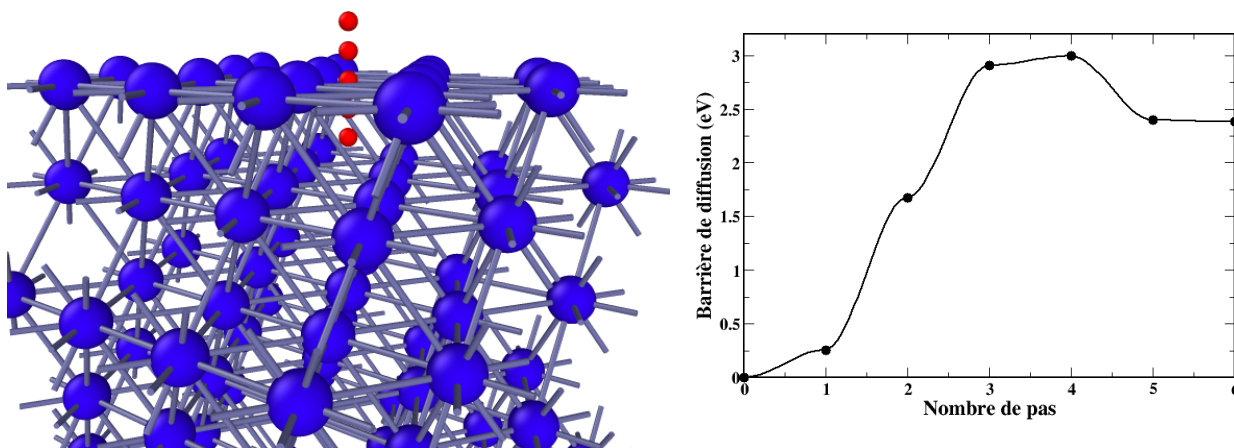
### 4.3.2 Diffusion de l'oxygène de la surface vers la subsurface

Nous avons aussi considéré la diffusion de l'oxygène de la surface ( à partir d'un site fcc) vers un site octaédrique situé dans la première sous-couche (voir partie gauche de la figure 4.13). Comme indiqué sur la partie droite de la figure 4.13, l'énergie d'activation calculée pour la diffusion de l'oxygène est de 2.99 eV. Cette dernière est largement supérieure à celles



**Figure 4.12:** Barrières de diffusion de l'oxygène sur la surface (111) de nickel selon les deux chemins de migration f-b-h-b-f et f-t-f.

trouvées pour les deux chemins de diffusion sur la surface. Ceci indique que la pénétration de l'atome d'oxygène dans la première sous-couche est beaucoup plus difficile et qu'une couche riche en oxygène peut se former à la surface.



**Figure 4.13:** Représentation schématique du chemin emprunté par l'atome d'oxygène pendant sa migration d'un site d'adsorption fcc vers site octaédrique situé en sub-surface (à gauche) et les barrières de diffusion associées (à droite).

### 4.3.3 Diffusion de l'oxygène sur la surface défectueuse

Nous avons aussi étudié les effets de la lacune sur la diffusion de l'atome d'oxygène sur la surface (111). Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, les sites d'adsorption situés à l'intérieur de la lacune ( $fcc_1$ ,  $hcp_1$  et le site de substitution) sont instables. Nous avons donc considéré la diffusion de l'oxygène le long de la lacune à travers les sites les plus stables  $fcc_2$ ,  $fcc_3$ ,  $hcp_2$  et  $hcp_3$ . Nous déplaçons donc l'atome d'oxygène pas par pas entre les positions relaxées obtenues autour de la lacune (voir en haut de la figure 4.14). Les barrières de diffusion correspondantes sont indiquées en bas de la figure 4.14. Le chemin de diffusion globale est composé de deux parcours :

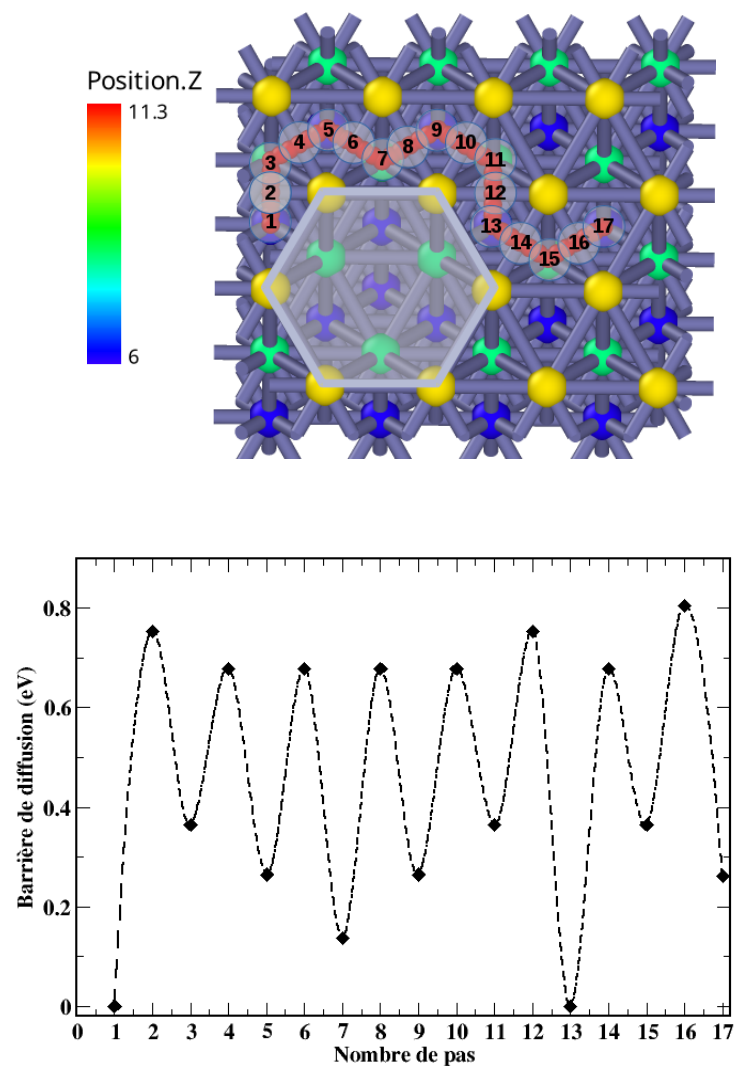
- Le premier parcours correspond à la migration de l'oxygène autour de la lacune. La migration débute à partir d'un site le plus stable  $fcc_2$  (Position n°1) pour aller vers un site  $hcp_2$  (Position n°3). La barrière de diffusion obtenue est alors 0.75 eV. Cette valeur est de 0.22 eV plus grande que celle obtenue pour la surface propre (voir la sous section 4.3.1). A partir de la position n°3, l'atome d'oxygène continue sa migration autour de la lacune pour aller vers un site  $fcc_3$  (Position n°5). La barrière d'énergie à franchir est de 0.31 eV.

A partir de cette position n°5, l'atome d'oxygène peut migrer vers un site  $hcp_2$  limitrophe de la lacune ou s'en éloigner de celle-ci (site  $hcp$  situé au dessus de la position n°5). Les barrières de diffusion correspondantes sont respectivement de 0.41 eV et 0.54 eV. La migration le long de la lacune est donc plus favorable d'un point de vue thermodynamique, avec la position n°7 plus stable de près de 0.10 eV, comparée à la position éloignée de la lacune. De la position n°7 jusqu'à la position n°13 qui correspond au deuxième site  $fcc_2$  le plus stable en contact direct avec la lacune, le chemin de migration est identique à celui emprunté de la position n°1 à n°7.

- Le deuxième parcours considéré correspond à la migration d'oxygène d'un site  $fcc_2$  le plus stable (position n°13) pour aller vers un site d'adsorption  $hcp_3$  (position n°15), éloigné de la lacune. La barrière de diffusion correspondante est de 0.67 eV. Celle-ci est supérieure de 0.14 eV à la valeur trouvée pour la surface propre. De la position n°15 à la position n°17, les barrières de diffusion restent identiques au cas parfait.

En résumé, dans cette étude concernant la diffusion de l'oxygène sur la surface, nous avons mis en évidence principalement les deux faits suivants :

1. Il est difficile pour l'atome d'oxygène de diffuser de la surface vers les sous-couches et il diffuse principalement sur la surface.
2. Pour les chemins de diffusion étudiés, nous constatons que les barrières énergétiques, nécessaires à l'atome d'oxygène pour s'extirper de la lacune, sont élevées comparativement à la surface parfaite. En d'autres termes, la mobilité de l'oxygène se trouve



**Figure 4.14:** Représentation schématique du chemin emprunté par l'atome d'oxygène pendant sa diffusion autour de la lacune (en haut) et les barrières de diffusion associées (en bas).

considérablement réduite dans les régions lacunaires. Ces dernières constitueront des centres de piégeage de l'oxygène et auront un impact dans les premières étapes de la formation de la couche d'oxyde sur la surface.

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la ségrégation de l'oxygène au voisinage de la monolacune sur les surfaces (111), (110) et (100) et au voisinage de la bilacune sur la surface (111) de nickel.

Dans le cas de la monolacune, les résultats obtenus montrent que le processus de ségrégation d'oxygène est plus prononcé pour la surface (111) comparativement aux autres surfaces. En effet, pour la surface (111), nous avons trouvé que la monolacune peut piéger jusqu'à quatre atomes d'oxygène. Alors que pour les surfaces (100) et (110), la monolacune peut piéger de façon favorable seulement un et deux atomes d'oxygène, respectivement.

Nous avons aussi amorcé l'étude de ségrégation d'oxygène au voisinage de la bilacune. Les premiers résultats obtenus indiquent que, comparativement au cas de la monolacune, la bilacune offre davantage de sites de piégeage et, par conséquent, un nombre plus élevé d'atomes d'oxygène qui peuvent s'agréger favorablement. Cet effet s'accroîtra avec des clusters de lacunes de taille supérieure. Ceci nous laisse penser que la prise en compte de la présence de ces défauts est primordiale dans des simulations portant sur les étapes initiales de la croissance des couches d'oxyde.

## Conclusion générale et perspectives

---

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de type *ab initio* pour étudier l'influence des défauts simples, tels que la monolacune et la bilacune, sur le processus d'adsorption et de ségrégation d'oxygène sur les différentes surfaces de nickel de bas indices de Miller : (111), (110) et (100).

Pour les simulations numériques, nous avons adopté l'approximation non locale de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, en utilisant la fonctionnelle PW91 de Perdew et Wang. Le pseudopotentiel utilisé est de type PAW distribué avec le code VASP. A titre de validation, nous avons effectué une série de tests pour fixer les différents paramètres utilisés dans la suite de nos calculs, à savoir l'énergie de surface, le travail de sortie, les distances intercouches et le moment magnétique.

Par la suite, nous avons étudié la formation de petits clusters de lacunes  $V_m$  ( $m=1$  à  $3$ ) sur les différentes surfaces de nickel (111), (110) et (100). Les résultats obtenus montrent une grande stabilité de ces agrégats sur les plans atomiques supérieurs des surfaces étudiées. En effet, pour la monolacune, nous avons trouvé des énergies de formation de 1.05 eV, 0.55 eV et 0.35 eV pour les surfaces (111), (110) et (100), respectivement. Nous avons constaté qu'à partir du troisième plan, l'effet de la présence de la surface disparaît et toutes les énergies de formation tendent vers celle trouvée pour le massif. En ce qui concerne l'étude de la bilacune et la trilacune sur le plan supérieur de la surface, nous avons trouvé que ces agrégats gagnent beaucoup en stabilité, comparativement au cas du massif. Si on prend l'exemple de la surface (111), pour la bilacune, nous avons trouvé une énergie de liaison de 0.30 eV. Cet effet de surface est plus prononcé pour la trilacune pour laquelle nous avons trouvé une énergie de liaison de l'ordre de 2 eV sur la même surface. Ces énergies de liaison sont largement supérieures aux valeurs de 0.03 eV et 0.16 eV trouvées dans le cas du massif pour la bilacune et trilacune, respectivement.

Ensuite, nous avons considéré l'adsorption de l'oxygène sur les différentes surfaces parfaites de nickel (111), (110) et (100). Nos résultats concernant l'adsorption d'oxygène, sur les différents sites de haute symétrie de ces surfaces, sont en très bon accord avec les résultats *ab initio* trouvés dans la littérature.

Pour la surface (111), le site fcc est le plus stable, tandis que, pour la surface (110), le site short bridge (SB) est le plus stable, comparativement aux autres sites considérés. Pour la surface (100), le site d'adsorption le plus stable est le site hollow.

Il a été montré expérimentalement que la présence de lacunes dans le métal induit une accélération du processus d'oxydation. Afin d'approcher ce comportement, nous avons étudié l'adsorption d'oxygène sur les surfaces de nickel défectueuses sus-citées. Nos résultats montrent que la présence de la monolacune facilite d'avantage le processus d'adsorption de l'oxygène et que le gain énergétique enregistré, pour l'énergie d'adsorption par rapport à sa valeur dans les surfaces parfaites, dépend du type de surface considérée. Il est de 0.22 eV pour la surface (111) et de 0.1 eV pour les surfaces (100) et (110). De plus, l'augmentation de la charge électronique des atomes de nickel premiers voisins de l'oxygène, localisés au voisinage proche de la monolacune, a un effet déterminant sur la stabilité de l'oxygène dans les différents sites d'adsorption des surfaces défectueuses étudiées. Cette augmentation de charge a principalement pour effet la consolidation de la liaison ionique Ni-O.

Partant de ces résultats, nous avons étudié aussi le processus de ségrégation de plusieurs atomes d'oxygène sur la surface (111) défectueuse contenant une monolacune qui présente un gain énergétique important comparativement aux autres surfaces. Les résultats de calculs indiquent que la monolacune peut piéger jusqu'à quatre atomes d'oxygène, malgré la répulsion électrostatique oxygène-oxygène. En effet, les atomes d'oxygène vont se répartir sur les sites de haute symétrie au voisinage de la cavité.

Les résultats satisfaisants, obtenus dans le cas de la monolacune, nous ont poussés à étendre l'étude au cas de la bilacune. Le piégeage d'oxygène au voisinage de la bilacune est amélioré par rapport au cas de la monolacune. Nos résultats montrent que la bilacune peut capter jusqu'à cinq atomes d'oxygène et que comparativement au cas de la monolacune, la bilacune offre davantage de sites de piégeage et, par conséquent, un nombre plus élevé d'atomes d'oxygène qui peuvent s'agréger favorablement. Nous prévoyons en conséquence que cet effet s'accroîtra avec des clusters de lacunes de taille supérieure.

Les résultats obtenus dans cette étude nous permettent de penser que la prise en compte de l'imperfection de la surface est un paramètre clé pour une reproduction fidèle des faits expérimentaux relatifs à la cinétique de la croissance de la couche d'oxyde à partir des simulations numériques.

Comme perspectives pour ce présent travail, nous projetons d'affiner et d'étendre nos calculs à l'étude du processus de diffusion de l'oxygène sur les autres surfaces défectueuses de nickel. Ceci nous permettra de mieux cerner le rôle joué par ces lacunes dans les processus du piégeage, ceci étant le thème de ce travail, et de la diffusion de l'oxygène vers le volume, et par conséquent, dans la formation de la couche d'oxyde à l'interface air-métal.

# Table des figures

---

1.1	Comparaison entre une vraie fonction d'onde et sa pseudo- fonction d'onde (en haut) et le vrai potentiel et le pseudo-potentiel généré. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudograndeurs en pointillés. Le rayon de coupure $r_c$ correspond à la ligne verticale en pointillés. . . . .	16
1.2	Représentation schématique de la structure CFC. . . . .	19
1.3	Minimisation de l'énergie en fonction du paramètre de maille $a$ pour Ni à l'état massif dans l'approximation GGA-PW91 (calculs effectués avec 408 points irréductibles dans la PZB correspondant à un maillage de 16x16x16) . . . . .	20
1.4	Représentation des surfaces libres de faibles indices de Miller dans une structure cristalline de type CFC. . . . .	22
1.5	La supercellule utilisée dans les calculs pour représenter les différentes surfaces. . . . .	23
1.6	Énergie totale du slab en fonction de l'épaisseur du vide pour les surfaces (111), (100) et (110). . . . .	23
1.7	Variation de l'énergie de surface en fonction du nombre de plans atomiques contenus dans le substrat pour les orientations (111), (100) et (110). . . . .	25
1.8	Variation de l'énergie du slab $E_{slab}^N$ en fonction du nombre d'atomes contenus dans le substrat pour les orientations (111), (100) et (110). . . . .	26
1.9	Potentiel électrostatique moyen d'un électron de la surface (111). . . . .	27
1.10	Potentiel électrostatique moyen d'un électron de la surface(100). . . . .	27
2.1	Représentation schématique des slab constitués de 96 atomes et six plans (à gauche) et 216 atomes et neuf plans (à droite). Les atomes formant les deux slab sont colorés suivant leurs positions selon l'axe perpendiculaire Z. . . . .	35
2.2	Évolution de l'énergie de formation d'une monolacune sur la surface en fonction de la profondeur de plan atomique pour la surface Ni(111). . . . .	37

2.3	Figure schématique illustrant les proches voisins de la monolacune créée sur le deuxième plan (à gauche) et sur le troisième plan (à droite). Les couleurs rouge, verte et bleu font référence respectivement aux atomes voisins situés sur le même, au dessus et au dessous du plan où la monolacune est créée. Les atomes colorés en couleur grise sont les atomes restants du slab. . . . .	38
2.4	Variation de la densité de charge ( $\Delta\rho$ ) des atomes de nickel du plan $2P + 1$ (à gauche) et du plan $3P + 1$ (à droite) en présence d'une monolacune sur le deuxième plan ( $2P$ ) et le troisième plan ( $3P$ ), respectivement. L'échelle s'étale de zéro (en bleu) à la valeur maximale (en rouge) correspondant à la valeur de 0.05 (unité). . . . .	40
3.1	Représentation de la surface (111) avec différents sites d'adsorption. . . . .	44
3.2	Représentation de la surface (110) avec différents sites. . . . .	45
3.3	Représentation de la surface (100) avec différents sites. . . . .	45
3.4	Représentation schématique des différents sites considérés pour l'adsorption de l'oxygène en présence d'une monolacune (indiquée par des traits discontinus entourant le site de sub) sur le plan supérieur des surfaces (111), (100) et (110) de nickel. Les atomes sont colorés suivant leur position selon l'axe Z pour les surfaces (111) et (100) et selon l'axe X pour la surface (110). . . . .	51
3.5	Densités d'états locales partielles de l'oxygène (à gauche) et l'atome de Ni premier voisin (à droite) déterminées pour l'oxygène situé dans le site $fcc_2$ . . . . .	53
3.6	Densités d'états locales partielles de l'oxygène (à gauche) et l'atome de Ni premier voisin (à droite) déterminées pour l'oxygène situé dans le site $fcc_3$ . . . . .	54
3.7	Densités d'états locales partielles de Ni second voisin de l'oxygène dans le site $fcc_2$ (à gauche) et dans le site $fcc_3$ (à droite). . . . .	55
3.8	Variation de la densité de charge $\Delta\rho(r)$ des atomes de nickel formant le plan supérieur de la surface (111) en présence d'une monolacune. . . . .	56
3.9	Les densités d'états locales de Ni premier voisin de l'oxygène dans le site $hol1$ (à gauche) et dans le site $hol2$ (à droite). . . . .	57
3.10	Les densités d'états locales de l'oxygène adsorbé dans le site $hol1$ (à gauche) et dans le site $hol2$ (à droite). . . . .	58
4.1	Figure illustrative des sites $fcc_2$ et $hcp_2$ au voisinage de la monolacune. Les atomes de nickel sont colorés suivant leur position selon l'axe Z. . . . .	63
4.2	Les sites de la ségrégation d'oxygène au voisinage de la monolacune. Les trois premiers atomes d'oxygène sont adsorbés dans les sites $fcc_2$ et le quatrième dans un site $hcp_2$ . Les atomes d'oxygène (en couleur rouge) et les atomes de nickel (en couleur vert) formant le premier plan de la surface (111). . . . .	64

4.3	Évolution des énergies de ségrégation ( $E_s$ ) simultanée et séquentielle en fonction du nombre d'atomes d'oxygène adsorbés au voisinage de la monolacune pour la surface (111). . . . .	65
4.4	Les sites de la ségrégation d'oxygène au voisinage de la monolacune. Les trois premiers atomes d'oxygène sont adsorbés dans les sites $hcp_2$ et le quatrième dans un site $fcc_2$ . Les atomes d'oxygène (en couleur rouge) et les atomes de nickel (en couleur vert ) formant le premier plan de la surface (111). . . . .	65
4.5	Évolution de l'énergie de ségrégation ( $E_s$ ) simultanée en fonction du nombre d'atomes d'oxygène adsorbés au voisinage de la monolacune. Les trois premiers atomes d'oxygène sont adsorbés dans les sites $hcp_2$ et le quatrième dans un site $fcc_2$ . . . . .	66
4.6	Les sites de la ségrégation d'oxygène au voisinage de la monolacune pour la surface (110) à gauche et la surface (100) à droite. Les atomes d'oxygène (en couleur rouge) et les atomes de nickel (en couleur vert ). . . . .	67
4.7	Évolution des énergies de ségrégation ( $E_s$ ) simultanée en fonction du nombre d'atomes d'oxygène adsorbés au voisinage de la monolacune pour les surfaces (110) et (100). . . . .	68
4.8	Les différents sites considérés pour l'adsorption d'oxygène au voisinage de la bilacune. . . . .	69
4.9	Sites $fcc_2$ et $hcp_2$ au voisinage de la bilacune. . . . .	70
4.10	Les positions optimisées des atomes d'oxygène autour de la bilacune dans la configuration $4fcc_2 - 1hcp_2$ ( à gauche) et $4fcc_2 - 1fcc_3$ (à droite). . . . .	71
4.11	Chemins de migration d'un atome d'oxygène sur la surface Ni(111). A gauche le chemin f-b-h-b-f et à droite le chemin f-t-f. . . . .	72
4.12	Barrières de diffusion de l'oxygène sur la surface (111) de nickel selon les deux chemins de migration f-b-h-b-f et f-t-f. . . . .	73
4.13	Représentation schématique du chemin emprunté par l'atome d'oxygène pendant sa migration d'un site d'adsorption fcc vers site octaédrique situé en subsurface (à gauche) et les barrières de diffusion associées (à droite). . . . .	73
4.14	Représentation schématique du chemin emprunté par l'atome d'oxygène pendant sa diffusion autour de la lacune (en haut) et les barrières de diffusion associées (en bas). . . . .	75

## Liste des tableaux

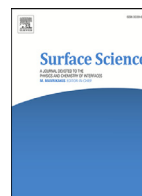
---

1.1	Énergies atomiques ( $E_{atom}$ , en eV) de l'atome de nickel isolé; boîte cubique et orthorhombique. . . . .	21
1.2	Valeurs de $\gamma_{surf}$ et $E_{bulk}$ obtenues à partir de la méthode de régression linéaire. . . . .	24
1.3	Énergies de surfaces calculées en ( $J/m^2$ ), comparées avec d'autres travaux issus de la littérature. . . . .	25
1.4	Relaxation des distances interplans atomiques $\Delta_{ij}$ (%) pour les surfaces du nickel (111), (110) et (100). Travail de sortie $\Phi$ (eV). Moment magnétique $\mu$ ( $\mu_B$ ). . . . .	30
2.1	Résultats théoriques, issus des calculs <i>ab initio</i> , des énergies de formation de la monolacune dans le nickel massif, trouvés dans la littérature . . . . .	32
2.2	Résultats théoriques relatifs aux énergies de liaison de la bilacune dans le nickel massif, trouvés dans la littérature. . . . .	33
2.3	Résumé de mesures expérimentales relatives à l'énergie de formation d'une monolacune et l'énergie de liaison d'une bilacune dans le nickel, recueillies dans littérature. . . . .	33
2.4	Résultats théoriques, issus de la littérature relatifs aux énergies de formation de la monolacune sur les surface (111), (100) et (110). . . . .	34
2.5	Valeurs des énergies de formation en (eV) obtenues pour les slab à 96 et 216 atomes. D'autres travaux théoriques sont donnés à titre de comparaison. . . . .	36
2.6	Relaxations des atomes voisins de la monolacune créée sur le deuxième plan (2P). Les signes plus et moins indiquent un éloignement et un rapprochement des voisins de la monolacune, respectivement. . . . .	39
2.7	Relaxations des atomes voisins de la monolacune créée sur le troisième plan (3P). Les signes plus et moins indiquent un éloignement et un rapprochement des voisins de la monolacune, respectivement. . . . .	39
3.1	Les sites d'adsorption, le nombre de coordination ( $Z_c$ ), énergie d'adsorption ( $E_{ads}$ ) pour les trois surfaces parfaites (111), (110) et (100). . . . .	49
3.2	Distances de liaison Ni-O pour les trois surfaces parfaites (111), (110) et (100). . . . .	50
3.3	Énergies de liaison monolacune-oxygène $E_b$ (eV) pour la surface (111). . . . .	52
3.4	Énergies de liaison monolacune-oxygène $E_b$ (eV) sur le plan supérieur des surfaces (100) et (110). . . . .	59

4.1	Énergies de ségrégation par atome d'oxygène $\epsilon_s^{sim}$ (eV) sur le plan supérieur de la surface (111). . . . .	70
-----	--	----

# Annexe A

## Publication



# Enhanced atomic oxygen adsorption on defective nickel surfaces: An *ab initio* study



N. Cherbal<sup>a</sup>, E.H. Megchiche<sup>a</sup>, H. Zenia<sup>b,\*</sup>, K. Lounis<sup>a</sup>, M. Amarouche<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ), Université M. MAMMERI, 15000 Tizi-ouzou, Algérie

<sup>b</sup>Laboratoire de Physique Théorique, Université Abderrahmane Mira de Béjaia, Campus de Targa Ouzemour, Dz-06000 Béjaia, Algérie

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Nickel  
Oxygen  
Adsorption energy  
Monovacancy-oxygen interaction  
Segregation energy

## ABSTRACT

In this work we have examined the influence of the presence of a monovacancy on the atomic oxygen adsorption process at nickel surfaces of orientation (111), (100), and (110). The presence of such a defect was neglected in earlier studies. And for the first time, we have studied oxygen segregation on a defective (111) surface. The results reveal a varying sensitivity of the oxygen adsorption energy to the state of the surfaces. When compared to the perfect surface, we have registered an energy gain of 0.22 eV in the process of oxygen adsorption on the (111) surface when a vacancy is present on it. However, the energetic gains for the other two surfaces, (100) and (110), are much less than that of the (111) surface: they are of the order of 0.1 eV. Comparing to the perfect surfaces, we have found that charge reconstruction in the neighborhood of the vacancy plays a major role in giving rise to the aforementioned energetic gains. Indeed, we find an increase in the charge density on the nickel atoms surrounding the vacancy, which leads to strengthening of the ionic Ni-O bond if the oxygen is adsorbed in its vicinity. As a means of studying the effect of the presence of the vacancy on the first stages of the growth of an oxide layer, we have looked at the segregation process of oxygen atoms at the three surfaces. Our results show that up to four oxygen atoms can aggregate favorably at the adsorption sites inside and in the vicinity of the monovacancy at the (111) surface. This number is reduced to two oxygen atoms at the (110) surface, and to only one oxygen atom at the (100) surface.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The macroscopic behavior of a material often depends on presence of defects in its structure. It is indeed the presence of such defects which enables interpretation of a large number of interesting properties. Accordingly, studying the electrical properties of semi-conductors entails looking at properties of crystalline defects in ionic and covalent crystals. Moreover, the plasticity of crystals is due to the existence of dislocations. In metals, the phenomena of diffusion, creep, and sintering are closely linked to the presence of point defects and to their properties. As a result, improving performances of materials always implies finding a compromise between their chemistry, atomic structure, and microstructure. Metallurgists know how to perfectly optimize the properties of their materials by adjusting these three components. When in use, materials are subject to several solicitations which have the effect of transforming their characteristics. For instance, exposure to an oxidizing environment induces material degradation through formation and growth of an oxide layer. This growth is activated by the processes of

diffusion, transfer, and equally by interface reactions which occur globally in five steps:

- adsorption and dissociation of the oxygen molecule at the metal surface;
- reaction between the adsorbed oxygen and the metal atoms to form oxide seeds;
- growth of the seeds and formation of a continuous film;
- growth of the oxide film in width through diffusion via the oxide film;
- breakup of the oxide film as a result of strains induced by its growth and of presence of defects in the metallic substrate.

In the case of bulk nickel, these mechanisms have been extensively studied experimentally by Perusin [1]. One major outcome of this study was the establishment of an oxygen diffusion that is overly superior to that which would be predicted by a classical approach to diffusion. Accordingly, and in order to validate the experimental findings, a hypothesis was put forward of a possible assistance of vacancies,

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [n\\_cherbal2000@yahoo.fr](mailto:n_cherbal2000@yahoo.fr) (N. Cherbal), [homegchiche@yahoo.fr](mailto:homegchiche@yahoo.fr) (E.H. Megchiche), [h.zenia@gmail.com](mailto:h.zenia@gmail.com) (H. Zenia), [louniskahina21@gmail.com](mailto:louniskahina21@gmail.com) (K. Lounis), [mhandlpcq@yahoo.fr](mailto:mhandlpcq@yahoo.fr) (M. Amarouche).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2017.05.006>

Received 30 January 2017; Received in revised form 28 April 2017; Accepted 8 May 2017

Available online 10 May 2017

0039-6028/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Table 1**

Adsorption energies of atomic oxygen on perfect (111), (100), and (110) nickel surfaces obtained in this work along with those coming from the literature. We take the reference energy as that of an isolated oxygen atom, as shown in Eq. (3). Also included are the surface energies  $\gamma$  and coordination numbers  $Z_c$ , of the surface atoms, for each surface.

Surface	$\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )	$Z_c$	Site	$E_{ad}$ (eV)		
				This work	Other theoretical works	Experimental (eV)
(111)	1.90	9	fcc	5.62	5.50 [14], 5.56 [15], 5.46 [16], 5.65 [18], 5.30 [19], 4.94 [20], 4.81 [21], 5.14 [22], 5.67 [23]	5.64 [17]
			hcp	5.52	5.41 [14], 5.43 [15]	
			Bridge	5.08	4.96 [14], 5.28 [15]	
			Top	3.73	3.69 [14], 3.78 [15]	
(100)	2.16	8	Hollow	5.84	5.69 [9], 5.62 [19], 5.38 [20], 5.46 [22]	5.00 [24]
			Bridge	5.17	5.12 [9]	
			Top	3.94	3.98 [9]	
(110)	1.98	7	Short-bridge (SB)	5.31	5.22 [9], 5.35 [25]	~5 [26]
			Long-bridge (LB)	5.13	5.05 [9], 5.29 [25]	
			Hollow	5.17	5.11 [9]	
			Top	4.11	4.14 [9]	

inherently present or generated through the oxidation process, in the oxygen diffusion process. As concerns bulk nickel, several theoretical studies, either of the molecular dynamics type [2–4] or ab initio [4–8] have been conducted to determine the vacancy-oxygen interactions, as well as the influence of monovacancies, present in the nickel, on the oxygen diffusion process in the metal. These studies have unveiled the influence of the defects on the solubility and the diffusion of the oxygen in the matrix. Given that the oxidation process always starts at the interface, air/metal and oxide/metal, several theoretical as well as experimental studies of oxygen adsorption at various perfect surfaces of nickel have been carried out recently. As shown in Table 1, many theoretical and experimental results regarding oxygen adsorption at (111), (110), and (100) nickel surfaces are available in the literature. However, to our knowledge, account of imperfections at the surfaces has never been considered in those works. Among the very rare instances, we may mention the work of Das and Shoji [9], where influence of presence of chromium atoms on the adsorption energy of oxygen at the (111) surface was investigated. They found that substituting a nickel atom by a chromium one leads to an energetic gain of 0.75 eV in the oxygen adsorption process. When two chromium atoms are put atop two neighboring nickel atoms on the (111) surface, the energetic gain is of 1.30 eV. Recently, Alexandrov et al. [10] studied the effect of solute atoms, such as Al, Cu, Cr, and Mn on the adsorption and migration processes of oxygen and sulfur on the (111) and (110) surfaces of nickel. Their results show that presence of elements such as Cr, Mn, Al, and Fe at the (111) surface leads to energetic gains in the adsorption process of oxygen of the order of 3.19 eV, 2.96 eV, 0.24 eV, and 0.15 eV, respectively. An energetic gain of 0.2 eV was also obtained by Baker et al. [11] for the oxygen adsorption on the (111) surface of gold containing a monovacancy. As regards nickel, and in the presence of a monovacancy at the (111) surface, some of us have uncovered a strong stability of the oxygen-vacancy complexes and an energetic gain of the order of 0.2 eV in the oxygen adsorption process, comparatively to the perfect surface of the same orientation [12]. Similar results were later obtained by Lopez–Moreno and Romero [13]. As a complement to all these works and to the results obtained for the bulk nickel [4–7], we aim in this paper to extend our investigation to take account of the presence of vacancies on the other types of surfaces, namely (110) and (100), and their influence on the oxygen adsorption energies. As concerns the (111) surface, extending the works of Cherbal et al. [12] and of Lopez–Moreno and Romero [13], we have looked at oxygen segregation in the vicinity of a monovacancy located at the top-most atomic layer of the (111) surface. Beforehand, we have determined the formation energies of a monovacancy on the top layer of each one of the studied surfaces.

## 2. Calculation method

Schematic representation of the different types of surfaces and of the various adsorption sites for an oxygen atom that are studied in this work are shown in Fig. 1. To simulate a surface a number of atomic layers are stacked to form one layer with translation symmetry in two dimensions of space. In the third dimension a vacuum region of a certain width is added, in order to restore translation symmetry in the third dimension as well. The width of the vacuum region has been set to 14.08 Å, 14.08 Å, and 16.30 Å for the surface orientations (111), (110) and (100), respectively. The number of atomic layers making up the supercell is six, yielding the number of atoms of 96, 108, 108, respectively. We have used rectangular unit cells for all the three surfaces:  $4\sqrt{3} \times 2$  for (111),  $3\sqrt{3} \times 2\sqrt{6}$  for (110) and  $3 \times 3$  for (100). For the first two, the length of the unit cell is of  $a_0/\sqrt{2}$ , and for the last one it is of  $a_0$ , where  $a_0 = 3.52$  Å is the lattice parameter that we have obtained for the bulk fcc Ni. The Bravais lattice of the oxygen overlayer is  $4\sqrt{3} \times 2$  for (111),  $3\sqrt{3} \times 2\sqrt{6}$  for (110) and  $3 \times 3$  for (100), and the basis consists of one and up to four oxygen atoms. For the purpose of studying the effect of vacancy coverage on oxygen adsorption, we looked at smaller and at larger unit cells, as discussed in Section 3.3.

For the spin-polarized calculations we have used density functional theory as implemented in the VASP code [27,28]. We have used a pseudopotential of the type PAW [30,31] distributed with the VASP code. For the exchange and correlation functional, we have used the non-local PW91 form of Perdew and Wang [29]. The choice of a GGA functional rather than an LDA one is motivated by the following considerations. Megchiche [8] has shown that all the physical properties of bulk nickel are well reproduced within the non-local approximation to exchange and correlation. As to the vacancy formation energy, the LDA seemed to yield better results than the GGA. However, the most reliable experimental values for vacancy formation energy were obtained using positron annihilation and at temperatures close to the nickel melting temperature. As a result, Megchiche carried out calculations where thermal expansion of the lattice parameter was taken into account. He then found out that in that case it was the GGA that gave values for formation, migration as well as activation energies which are in good agreement with the experimental values. Furthermore, the chemisorption of various atomic and molecular species, including oxygen, on transition metal, including nickel, surfaces was found, by Hammer et al. [32], to be described by GGA functionals better than LDA when compared to experiments. Likewise, the GGA was found, by Hammer et al. [32], to yield better bond energies than the LDA for various molecules, including oxygen. Recently, Glensk et al. [33] performed full ab initio

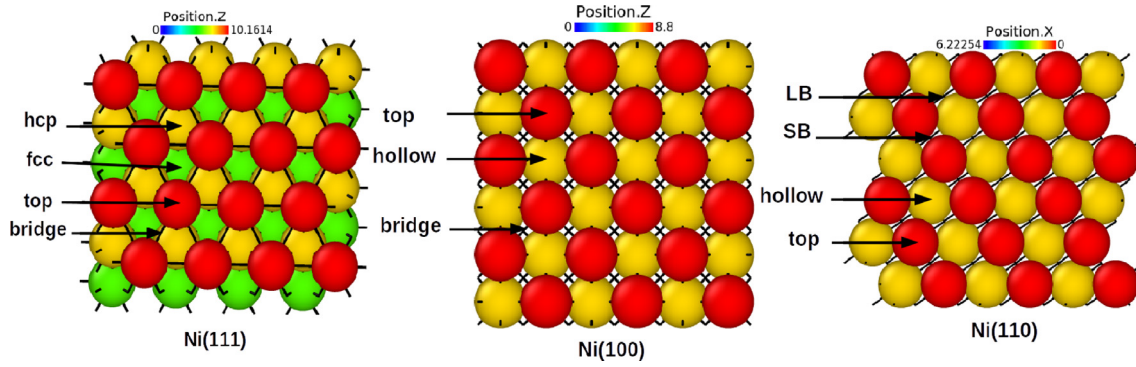


Fig. 1. The different adsorption sites for an oxygen atom on the perfect surfaces of nickel of orientation (111), (100), and (110). The atoms are colored according to their position along the  $z$  axis for the (111) and (100) surfaces, and along the  $x$  axis for the (110) surface.

calculations of finite temperature vacancy formation energies. They found that the LDA gave systematically higher energies than GGA. They also found that the correct  $T = 0$  K limit of the various experimental data was described by GGA functionals much better than the LDA. For all these reasons we have chosen to use GGA rather than LDA in our work.

To attain great precision in our calculations, we have set the cut-off energy to 400 eV. For the Brillouin zone sampling, we have used the Monkhorst–Pack [34] scheme with a mesh of  $7 \times 7 \times 1$ , which gives enough precision for our calculations. For the density of states calculations we have checked its convergence by carrying out calculations with denser grids of  $k$  points, and we have found out that the mesh of  $7 \times 7 \times 1$  yields enough accuracy, and so we setted for this choice for the rest of the calculations. Relaxation of the atomic positions was carried out with the conjugate gradients method. The convergence criteria for the total energy and for the ionic relaxation were set to  $10^{-4}$  eV and  $10^{-3}$  eV, respectively. The visualization softwares Ovito [35] and Vesta [36] were used to draw some of the figures in this article.

The surface energy is obtained by computing the total energy of a slab containing  $N$  Ni atoms and subtracting from it  $N$  times the bulk energy per atom

$$\gamma = \frac{E_{slab} - N E_{bulk}}{2A}, \quad (1)$$

where  $E_{slab}$  and  $E_{bulk}$  are the total energy of the slab and the total energy per atom of the bulk fcc Ni, respectively.  $A$  is the surface area of each of the two exposed surfaces. One would expect that performing a series of calculations of  $\gamma$  for bigger and bigger slabs should give values that would converge to the expected correct surface energy. However, it is a well-known fact that using this formula to compute the surface energy yields oscillating values with the slab thickness. An alternative method is then required. Indeed, rewriting the previous equation as

$$E_{slab} = N E_{bulk} + 2\gamma A, \quad (2)$$

we see that  $E_{slab}$  is a linear function of  $N$ . One can then deduce the surface energy  $\gamma$  from the intercept of the straight fitting line with the vertical axis. Zhang et al. [37] showed that this linear fitting method converges very fast when compared to other methods of evaluating the surface energy.

To compute the adsorption energy of an oxygen atom  $E_{ad/O}$ , we needed to determine three different terms:  $E_{Ni}^{Tot}$  is the total energy of the nickel system without an oxygen,  $E_{Ni+O}^{Tot}$  is the total energy of the nickel system in presence of an oxygen atom, and  $E_O^{Tot}$  is the total energy of an oxygen atom computed by putting the oxygen in an asymmetric box of lateral sizes of 10 Å, 11 Å, and 12 Å. The adsorption energy  $E_{ad/O}$  is obtained as follows:

$$E_{ad/O} = E_{Ni}^{Tot} + E_O^{Tot} - E_{Ni+O}^{Tot} \quad (3)$$

If, instead, we take the reference energy as that of molecular oxygen, the adsorption energy of an oxygen atom becomes

$$E_{ad/O_2} = E_{ad/O} - \frac{1}{2} E_{dis}^{O_2}, \quad (4)$$

where  $E_{dis}^{O_2}$  is the dissociation energy of an oxygen molecule. To compute this quantity we put an oxygen molecule in a cubic box of a lateral size of 12 Å. The various sites considered for the adsorption of oxygen on the (111), (110), and (100) surfaces are shown in Fig. 1.

When a monovacancy is present on the topmost layer of the different surfaces, the adsorption energy  $E_{ad/O}^{1v}$  is defined in a similar fashion:

$$E_{ad/O}^{1v} = E_{Ni-1v}^{Tot} + E_O^{Tot} - E_{(Ni-1v)+O}^{Tot}, \quad (5)$$

where  $E_{(Ni-1v)+O}^{Tot}$  and  $E_{Ni-1v}^{Tot}$  are the total energies of the supercells containing one monovacancy with and without an oxygen atom, respectively. Influence of the presence of a monovacancy on the oxygen adsorption can be quantified by comparing the two quantities  $E_{ad/O}$  and  $E_{ad/O}^{1v}$ . Accordingly, we define a monovacancy-oxygen binding energy  $E_b$  as:

$$E_b = E_{ad/O}^{1v} - E_{ad/O} = [E_{Ni+O}^{Tot} - E_{Ni}^{Tot}] - [E_{(Ni-1v)+O}^{Tot} - E_{Ni-1v}^{Tot}] \quad (6)$$

We note that although we have used the reference state of the oxygen as that of an oxygen atom, the final result in Eq. (6) is independent of this choice. This means that we will obtain the same result if we take molecular oxygen as the reference state.

The segregation process of  $n$  oxygen atoms inside and in the vicinity of the monovacancy has been studied by making a comparison between two situations: the first is when an oxygen atom is adsorbed at the most favorable adsorption site of the perfect surface, and the second is when the oxygen atom is adsorbed on a similar site or a different one, but this time in presence of a monovacancy. The corresponding segregation energy per oxygen atom  $E_s^{sim}$  for the simultaneous adsorption of  $n$  oxygen atoms is computed as follows:

$$E_s^{sim} = [E_{Ni+O}^{Tot} - E_{Ni}^{Tot}] - \frac{1}{n} [E_{(Ni-1v)+nO}^{Tot} - E_{Ni-1v}^{Tot}]. \quad (7)$$

Following this convention, a positive sign of  $E_s^{sim}$  indicates an energy gain in the adsorption process, making the process more favorable in presence of a vacancy. Instead of being simultaneous, the adsorption could be sequential, in which case we define the segregation energy of the  $n^{\text{th}}$  oxygen atom  $E_s^{seq}$  as follows:

$$E_s^{seq} = [E_{Ni+O}^{Tot} - E_{Ni}^{Tot}] - [E_{(Ni-1v)+nO}^{Tot} - E_{(Ni-1v)+(n-1)O}^{Tot}]. \quad (8)$$

Finally, the formation energy of a monovacancy  $E_{1v}^f$  on the topmost layer of the (111), (100) et (110) surfaces is calculated as follows:

$$E_{1v}^f = E_{Ni-1v}^{Tot} - [E_{Ni}^{Tot} - E_{Ni}^b], \quad (9)$$

where  $E_{Ni}^b$  is the energy of a single nickel atom in the bulk.

**Table 2**

Monovacancy formation energies (in eV) on the first layer of the (111), (100), and (110) nickel surfaces obtained in this work along with corresponding values found in the literature.

Surface	$E_{1v}^f$	
	This work	Others
(111)	1.04 <sup>a</sup> , 1.06 <sup>b</sup> , 1.08 <sup>c</sup>	0.86 [43] <sup>d</sup> , 0.82 [42] <sup>d</sup> , 1.52 [44] <sup>e</sup> , 1.40 [13] <sup>f</sup>
(100)	0.60 <sup>a</sup>	0.63 [44] <sup>e</sup> , 0.66 [42] <sup>d</sup> , 0.69 [43] <sup>d</sup>
(110)	0.35 <sup>a</sup>	0.48 [44] <sup>e</sup> , 0.34 [42,50] <sup>d</sup> 0.37 [51] <sup>d</sup> , 0.35 [43] <sup>d</sup>

<sup>a</sup> This work PAW-GGA.

<sup>b</sup> This work GGA-PW91 calculations using USPP pseudopotentials.

<sup>c</sup> This work GGA-PBE calculations using PAW-PBE pseudopotentials.

<sup>d</sup> Empirical calculations.

<sup>e</sup> GGA-PW91 calculations using USPP pseudopotentials.

<sup>f</sup> GGA-PBE calculations using PAW-PBE pseudopotentials.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Surface energy and formation energy of a monovacancy on the first atomic layer of the (111), (100), and (110) surfaces of nickel

The calculated surface energies of the (111), (100), and (110) Ni surfaces are reported in Table 1. We find 1.90 J/m<sup>2</sup>, 2.16 J/m<sup>2</sup>, and 1.98 J/m<sup>2</sup> for the three surfaces, respectively. The first two values are in very good agreement with those reported by Kandaskalov et al. [38]. Our results give a relative stability order as  $\gamma_{111} < \gamma_{110} < \gamma_{100}$ , which agrees with the results of Vitos et al. [39]. However, a different stability order, namely  $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$ , has been reported in the literature [37,40,41]. The later order was found by Zhang et al. [37] to be in agreement with the broken bond model. However, Zhang et al. [37] found in the same work that the broken bond model does not always agree with DFT calculations. So, to our knowledge, and in absence of reliable experimental results, the issue of the stability order remains unclear.

We report in Table 2 the formation energies of a monovacancy on the first layer of the (111), (100), and (110) surfaces, obtained in this work, along with those published in other theoretical works. For the (111) surfaces we obtained an energy of 1.04 eV, which is in overall agreement with the empirical calculations of Eremeev et al. [42] (0.82 eV) and Liu et al. [43] (0.86 eV). However, when compared to other published values obtained using *ab initio* calculations the agreement is less robust: our value agrees less with the value of 1.52 eV obtained by Li et al. [44] from a DFT-GGA calculation using an ultrasoft pseudopotential, and with the value of 1.40 eV reported by Lopez–Moreno and Romero [13] which they obtained from a calculation carried out in the non-local approximation using a pseudopotential of the PAW-PBE kind. The last two values are rather closer to those obtained in the bulk within GGA calculations [45]. The discrepancies between our result and those of Li et al. [44] and Lopez–Moreno and Romero [13] are rather large. They are of the order of 0.4 eV and 0.5 eV, respectively. This is why we decided to carry out calculations of the same kind (using ultrasoft pseudopotential in one and PAW-PBE pseudopotential in the other) as those reported by these two authors and their co-workers [13,44]. As indicated in Table 2, we obtained formation energies of 1.06 eV and 1.08 eV. We did repeat Li et al.'s [44] calculations, using all of their parameters, in order to find out the origin of the differences. In these calculations, we found that the vacancy formation energy on the (111) surface is of 1.07 eV, less than the value of 1.52 eV reported by Li et al. [44]. Even for the equilibrium lattice parameter we find 3.53 Å, whereas Li et al. [44] reported a value of 3.515 Å. Therefore, the origin of the

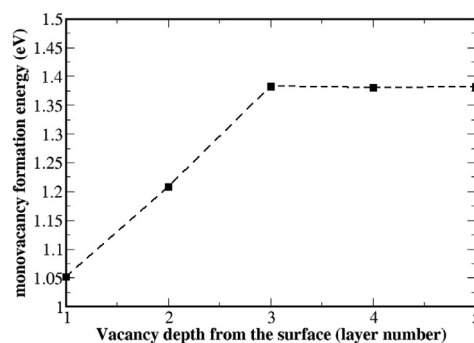


Fig. 2. Evolution of the monovacancy formation energy, for the (111) surface, as a function of the depth of the atomic layer in which it is created.

differences between our results and those of Li et al. [44] remains unknown. As for the results of Lopez–Moreno and Ramirez [13], we note that they used a formula different than our Eq. (9) to evaluate the vacancy formation energy. As has already been noted in the cases of copper [46], palladium [47], and aluminum [48], monovacancy formation energies increase from the surface to the bulk. As a check, we decided to study the evolution of the monovacancy formation energy on the (111) surface as a function of the depth of the atomic layer in which it is created. In order to do this we used a slab of 9 atomic layers, containing a total of 216 atoms. The evolution of the monovacancy formation energy as a function of the depth of the atomic layer, in which it is created, is shown in Fig. 2. As can be seen from the figure, the formation energy converges, starting from the third layer, to its bulk value of 1.40 eV, a value which is in accordance with earlier calculations [45,49]. The difference in the values of the energy between the first layer and the bulk is of the order of 0.3 eV, which is of the same order as the values obtained for the other elements mentioned earlier [46–48]. If we extrapolate, using this value, the energies obtained for the surface by Li et al. [44] and by Lopez–Moreno and Romero [13] to the bulk, we expect to find bulk formation energies of the order of 1.7–1.8 eV, which will be substantially in excess of the values obtained in earlier works using the same exchange-correlation functionals as those used by these authors (see Table 4 in Ref. [45]). For the (100) surface, the monovacancy formation energy we obtained is of 0.6 eV, which is in good agreement with the *ab initio* results of Li et al. [44] and with those obtained using semi-empirical methods [42,43]. For the (110) surface, our results are in agreement with those obtained using empirical methods [42,43], but deviate by about 0.13 eV with the *ab initio* calculation of Li et al. [44].

#### 3.2. Oxygen adsorption on perfect surfaces

We began our study by investigating the oxygen adsorption process on perfect nickel surfaces of orientation (111), (100) and (110). In Fig. 1 we show the various adsorption sites of an oxygen atom on these three types of surfaces. Our calculated adsorption energies for each site, along with adsorption energies available in theoretical as well as experimental works found in the literature, are summarized in Table 1. For the (111) surface, we find that the most favorable adsorption site is of the fcc kind, with an adsorption energy of the order of 5.62 eV. The adsorption energies calculated for the hcp, bridge, and top sites are respectively of the order of 5.52 eV, 5.08 eV, and 3.73 eV. Our results are in agreement with *ab initio* calculations of Das and Shoji [15] and Pozzo et al. [14], who found adsorption energies for the fcc site of the order of 5.56 eV and 5.50 eV, respectively.

Regarding the (100) surface, the most favorable adsorption site is of the hcp type, with an adsorption energy of 5.84 eV. For the bridge and top sites, we obtained adsorption energies of 5.17 eV and 3.94 eV, respectively. These results are in accord with the *ab initio* calculations of Das and Shoji [9] who found adsorption energies of 5.69 eV, 5.12 eV, and 3.98 eV for the hcp, bridge, and top sites, respectively.

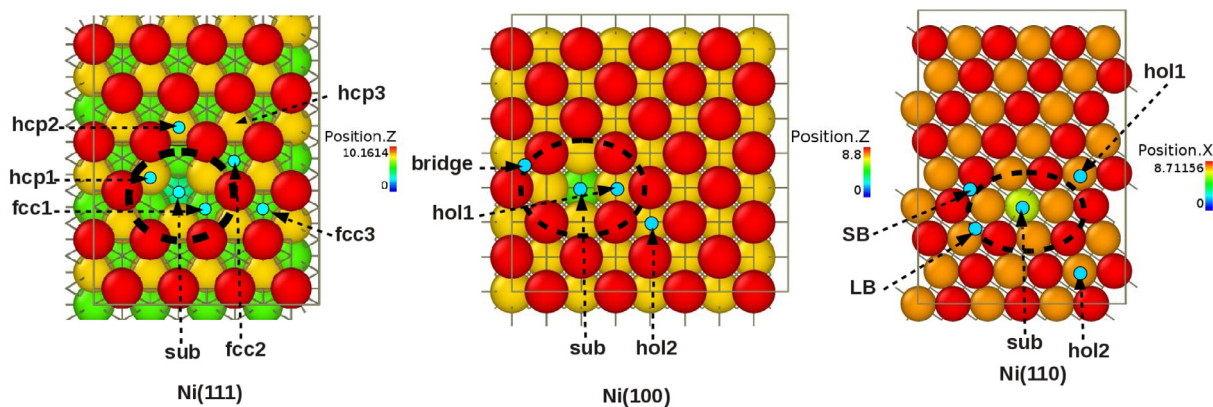


Fig. 3. Schematic representation of the various adsorption sites for atomic oxygen in presence of a monovacancy (shown in dashed line surrounding the sub site) on the topmost atomic layer of (111), (100), and (110) nickel surfaces. The atoms are colored according to their position along the  $z$  axis for the (111) and (100) surfaces, and along the  $x$  axis for the (110) surface.

As concerns the (110) surface, we have found that the short bridge (SB) site, with an adsorption energy of 5.31 eV, is the most favorable in comparison to the other considered sites (hollow, long bridge (LB), and top sites). In comparison to other recent works conducted in the same theoretical framework as the current study, we find that our results are in very good agreement with those of Zhang et al. [25] and Das and Shoji [9].

The adsorption energies reported in Table 1 were computed using atomic oxygen as the reference state, as shown in Eq. (3). If we take the reference state as that of molecular oxygen, we use Eq. (4) to compute the oxygen adsorption energy. We see from Eq. (4) that the only effect of choosing the reference energy as that of molecular oxygen is a downward shift of all the adsorption energies reported in Table 1. The shift is the same for all the three surfaces, and so the stability order will not be altered. We have computed the oxygen dissociation energy to be 6.30 eV, giving a shift of only 3.15 eV. As a consequence, all the adsorption sites will remain stable.

### 3.3. Oxygen adsorption on defective surfaces

#### 3.3.1. (111) surface

The various sites on which an oxygen atom can be adsorbed in presence of a monovacancy on the topmost layer are shown in Fig. 3. Binding energies of the monovacancy with the oxygen on the various sites are reported in Table 3. Comparatively to the most favorable adsorption site on the perfect (111) surface, we find that the presence of the monovacancy leads to an increase in the adsorption energy of the order of 0.22 eV and 0.12 eV for the  $fcc_2$  and  $hcp_2$  sites, respectively. For the latter site, and if we take the same site ( $hcp$ ) as a reference on the perfect surface, we obtain an energy gain of 0.22 eV, which is comparable to that obtained for the  $fcc_2$  site. The oxygen adsorption process at the  $fcc_3$  et  $hcp_3$  sites, located further away from the monovacancy, as well as at the  $fcc_1$  and  $hcp_1$  sites, located inside the cavity created by the monovacancy (see Fig. 3), is largely less favorable. Indeed energetic losses of up to 1.38 eV are registered for the substitution (sub) site. As can be gathered from the results shown in Table 3, steric effects on the absorption process are of very little importance (see the adsorption energies obtained for the  $fcc_1$ ,  $hcp_1$ , and sub sites). The vacancy coverage effect is also included in Table 3. In the case of the (111) surface we looked at three vacancy concentrations: 1/12, 1/16, and 1/24. The corresponding unit cells are, respectively,  $3\sqrt{3} \times 2$ ,  $4\sqrt{3} \times 2$ , and  $4\sqrt{3} \times 3$ . We see that the oxygen binding energy varies with vacancy concentration, but it converges fast with decreasing concentration. The difference between the oxygen binding energy for a vacancy concentration of 1/16 and that of 1/24 is of only 0.02 eV.

Table 3

Oxygen-vacancy binding energy ( $E_b$ ) on the topmost layer of the defective (111), (100), and (110) surfaces. The results are given in terms of vacancy concentrations. This is the number of vacancies per number of nickel atoms in the unit cell of the surface layer.

Surface	Site	$E_b$ (eV)			
		1/12	1/16	1/18	1/24
(111)	$fcc_2$	0.17	0.22	–	0.24
	$hcp_2$	0.06	0.12	–	0.12
	$fcc_3$		–0.03		
	$hcp_3$		–0.11		
	$fcc_1$		–0.34		
	$hcp_1$		–0.42		
	sub		–1.38		
(100)	hol1	0.06	–	0.08	0.09
	hol2			–0.01	
	bridge			–0.52	
	sub			–1.90	
(110)	LB	0.07	–	0.07	0.06
	SB	0.03	–	0.05	0.05
	hol2			–0.13	
	hol1			–0.14	
	sub			–0.80	

In order to check the changes induced by the presence of the monovacancy on the electronic properties of the nickel atoms, we have computed the local densities of states (DOS) for the oxygen atom and those of its neighboring nickel atoms, for the two adsorption sites  $fcc_2$  and  $fcc_3$ . These two are directly comparable in terms of the number of Ni-O bonds, with three bonds for these sites, but only two bonds for the  $fcc_1$  site (see Fig. 3). The local density of states curves are shown in the top part of Fig. 4 for the  $fcc_2$  site, and in the bottom part of the same figure for the  $fcc_3$  site. The left part shows the oxygen DOS and the right part shows the DOS of a nickel atom first nearest neighbor to the oxygen. In Fig. 5 are shown the local densities of states projected on nickel atoms which are next nearest neighbors to the oxygen atom adsorbed on the  $fcc_2$  and  $fcc_3$  sites. Comparison of the nickel DOS shown in Fig. 4 and in Fig. 5 shows that as a result of the presence of the oxygen, a peak is formed around  $-5.6$  eV in the DOS of the nickel atom nearest neighbor to the oxygen. This peak is absent in the DOS of the nickel atoms away from the oxygen. The peak is clearly due to hybridization between the nickel  $d$  and oxygen  $p$  orbitals. Indeed, most of the weight of the oxygen  $p$  DOS is centered around  $-5.6$  eV. Moreover, peaks appear in the oxygen  $p$  DOS just below the Fermi level. This is again indicative of the aforementioned hybridization.

In order to account for the relative stability of the oxygen-vacancy complex when the oxygen is adsorbed at the  $fcc_2$  as compared to when it

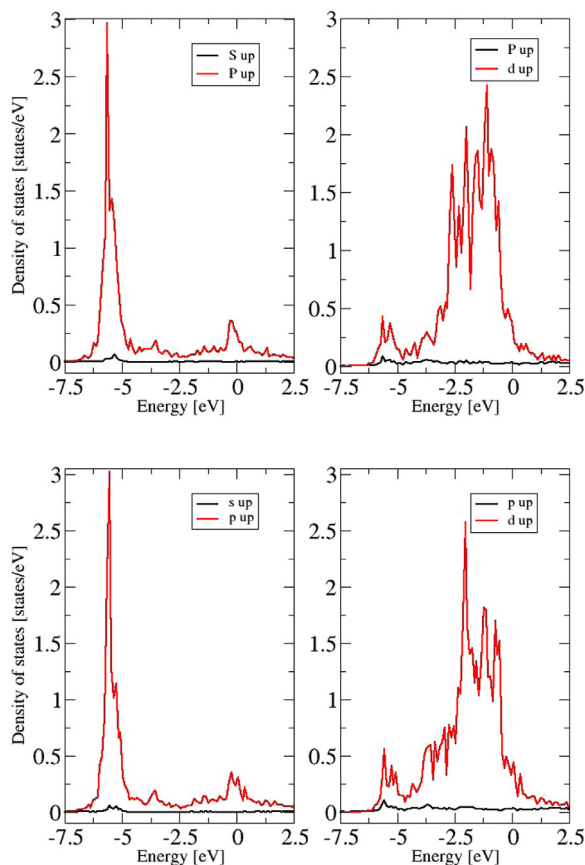


Fig. 4. Projected densities of states of the oxygen atom (left) and its first neighbor Ni atom (right) calculated when the oxygen is adsorbed on the  $fcc_2$  site (top) and on the  $fcc_3$  site (bottom) of the defective (111) surface.

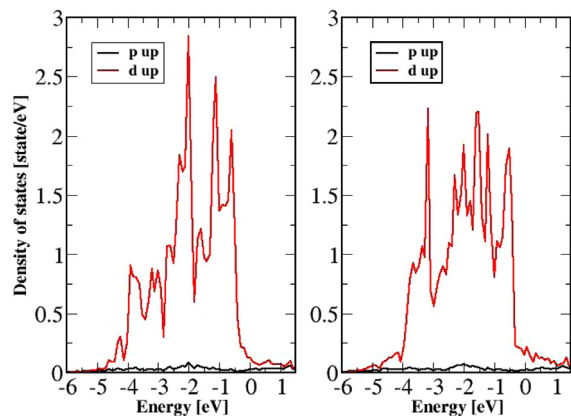


Fig. 5. Projected densities of states on the Ni atom second neighbor to the oxygen atom adsorbed on the  $fcc_2$  sites (left) and on the  $fcc_3$  site (right) of the defective (111) surface.

is adsorbed at the  $fcc_3$  site, we need detailed comparison of the oxygen DOS at the respective sites. Although to the naked eye both curves look similar, we chose to compute the center of mass of each of them, for a quantitative comparison. Indeed the calculated center of mass of the oxygen  $p$  DOS is located at  $-3.12$  eV, and at  $-3.04$  eV for the  $fcc_2$  and  $fcc_3$  sites, respectively. This difference accounts, at least partially, for the fact that the  $fcc_2$  site has a larger adsorption energy, and is therefore more favorable, than the  $fcc_3$  site.

One other way to assess the modifications brought about by the presence of the vacancy is by looking at the charge distribution in its vicinity. To this effect we use the method of Bader [52] to compute the electronic

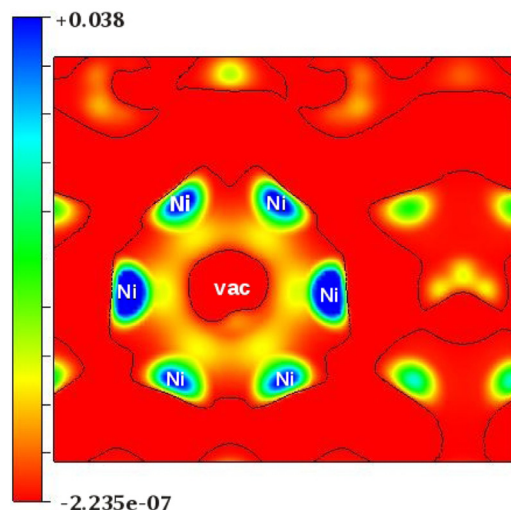


Fig. 6. Charge density variations ( $\Delta\rho(r)$ ) on the nickel atoms forming the topmost layer of the (111) surface in presence of a monovacancy.

charge born by the various atoms at play. Indeed we observe a sensitive increase in the charges on the nickel atoms in the vicinity of the monovacancy, as compared to their values in the perfect surface. As an illustration of the modifications induced by the presence of the vacancy on the charge distribution on the neighboring atoms, we plot in Fig. 6 the electronic charge variation  $\Delta\rho(r)$ :

$$\Delta\rho(r) = \rho_{Ni-1v}(r) - [\rho_{Ni}^{slab}(r) - \rho_{Ni}^{isol}(r)],$$

where  $\rho_{Ni-1v}(r)$ ,  $\rho_{Ni}^{slab}(r)$ , and  $\rho_{Ni}^{isol}(r)$  refer respectively to the charge densities of the system with a monovacancy, a perfect system, and an isolated nickel atom. We can see that in the presence of the monovacancy, the neighboring Ni atoms bear extra charge, when compared to the Ni atoms away from the vacancy. Given that the Ni-O bond is of the ionic character, this excess charge on the Ni atoms near the vacancy will have the effect of strengthening the Ni-O bond when an oxygen is adsorbed at a site in the vicinity of the monovacancy.

### 3.3.2. (100) and (110) surfaces

The gains and losses in the oxygen adsorption energy in presence of a monovacancy on the topmost layer of the (100) and (110) surfaces, and on the various sites shown in Fig. 3, are reported in Table 3. The reference states taken to compute the energy gains  $E_b$  for the oxygen atom are those where the oxygen is adsorbed on the most favorable site of the perfect surfaces: that is the hollow site for the (100) surface and the SB site for the (110) surface. We note that for the case of the (100) surface and in presence of a monovacancy, the adsorption of oxygen is most favorable at the pseudo hollow site (see the hol1 site at the center of Fig. 3) which exhibits three Ni-O bonds, comparatively to the hol2 site where the oxygen forms four Ni-O bonds. The local densities of states for the oxygen and its neighboring nickel atoms obtained for the adsorption sites hol1 and hol2, are shown in Fig. 7, where we show the contributions of the nickel  $d$  orbitals and the oxygen  $p$  orbitals. Calculation of the center of mass of the oxygen DOS confirms the relative stability of the hol1 site as compared to the hol2 site. We obtain a center of mass at  $-1.26$  eV for the DOS related to the hol1 site and  $-1.20$  eV for the DOS related to the hol2 site. As has been discussed in relation to the (111) surface, this effect on the DOS can be attributed to the increase in the charge density at the nickel atoms neighboring the monovacancy and the oxygen atom (see the hol1 site at the center of Fig. 3). This excess charge is enough to compensate for the absence of a Ni-O bond (at the hol1 site) as compared to the hol2 site.

For the (110) surface, we note that in presence of a monovacancy, the LB site (see Fig. 3) becomes more stable than the hol1 or hol2 sites,

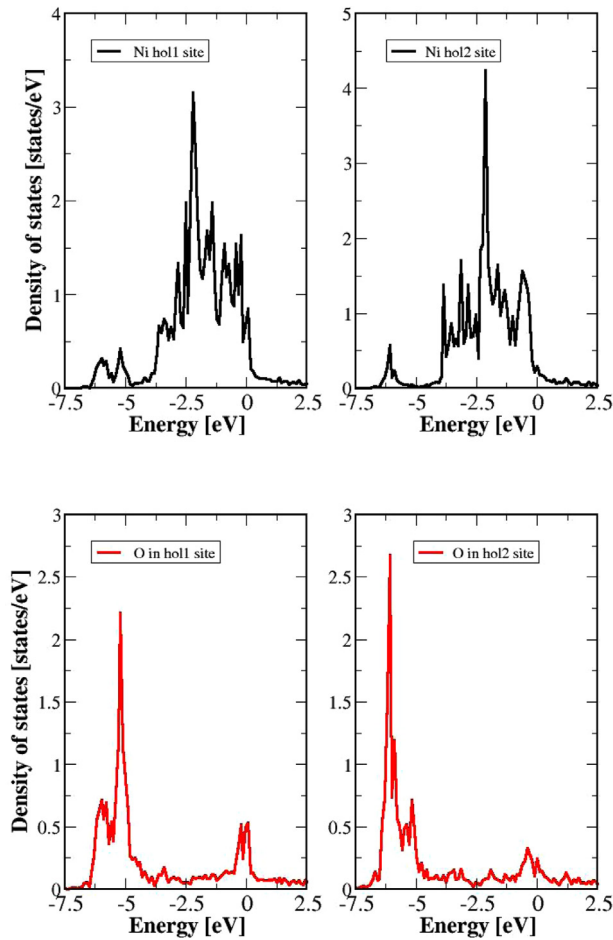


Fig. 7. Projected densities of states on a Ni atom first neighbor to the oxygen atom adsorbed on the hol1 site (top left) and on the hol2 site of the (100) surface (top right). Projected densities of states on the oxygen atom adsorbed on the hol1 site (bottom left) and on the hol2 site (bottom right).

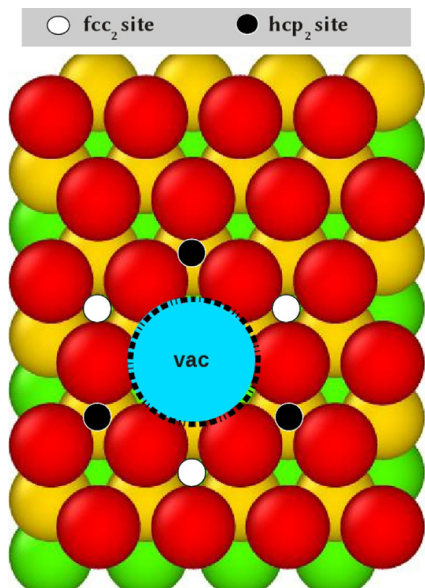


Fig. 8. Possible adsorption sites for the oxygen atoms around the monovacancy at the (111) surface.

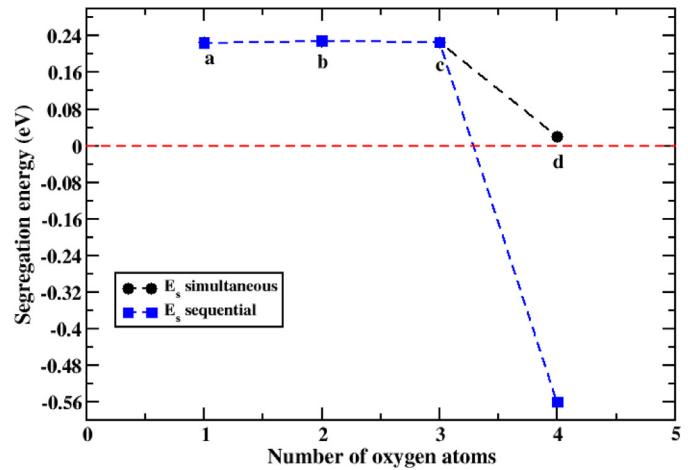
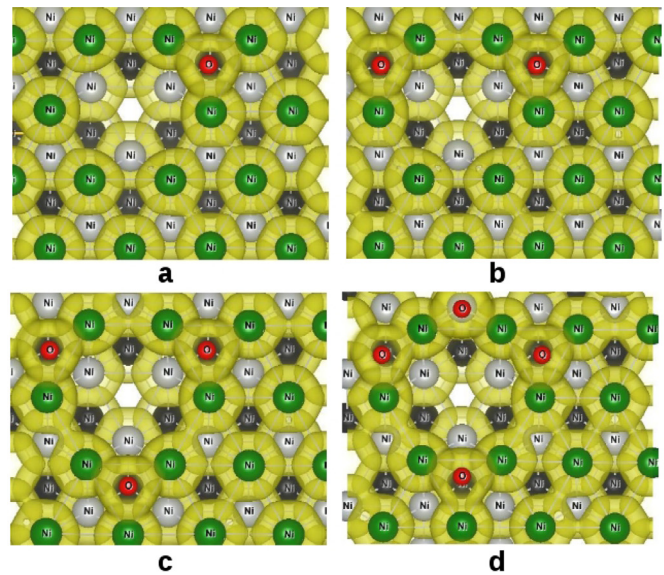


Fig. 9. Oxygen atoms (in red) and nickel atoms (first plane in green, second plane in gray, and third plane in black) forming the (111) surface layers (top). Evolution of the segregation energy  $E_s$  as a function of the number of oxygen atoms adsorbed near the vacancy (bottom). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

which were more favorable for the oxygen adsorption on the perfect surface (see the hollow site on the right of Fig. 1).

The vacancy coverage effect is also included in Table 3. In the case of the (110) and (100) surfaces we looked at three vacancy concentrations: 1/12, 1/18, and 1/24. For the (110) surface the corresponding unit cells are, respectively,  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{6}$ ,  $3\sqrt{3} \times 2\sqrt{6}$ , and  $4\sqrt{3} \times 2\sqrt{6}$ . For the (100) surface the corresponding unit cells are, respectively,  $3 \times 2$ ,  $3 \times 3$ , and  $4 \times 3$ . We see that the oxygen binding energy varies with vacancy concentration, but it converges fast with decreasing concentration. The difference between the oxygen binding energy for a vacancy concentration of 1/18 and that of 1/24 is of only 0.01 eV.

### 3.4. Multi-atom oxygen segregation on the defective (111) surface

As has been discussed, the gain in oxygen adsorption energy due to presence of a vacancy is much more important for the (111) surface as compared to the other two surfaces: (100) and (110). We therefore tried to check how many oxygen atoms can be favorably adsorbed in the neighborhood of a vacancy on the (111) surface. This can be accomplished by computing the mean adsorption energy per oxygen atom as

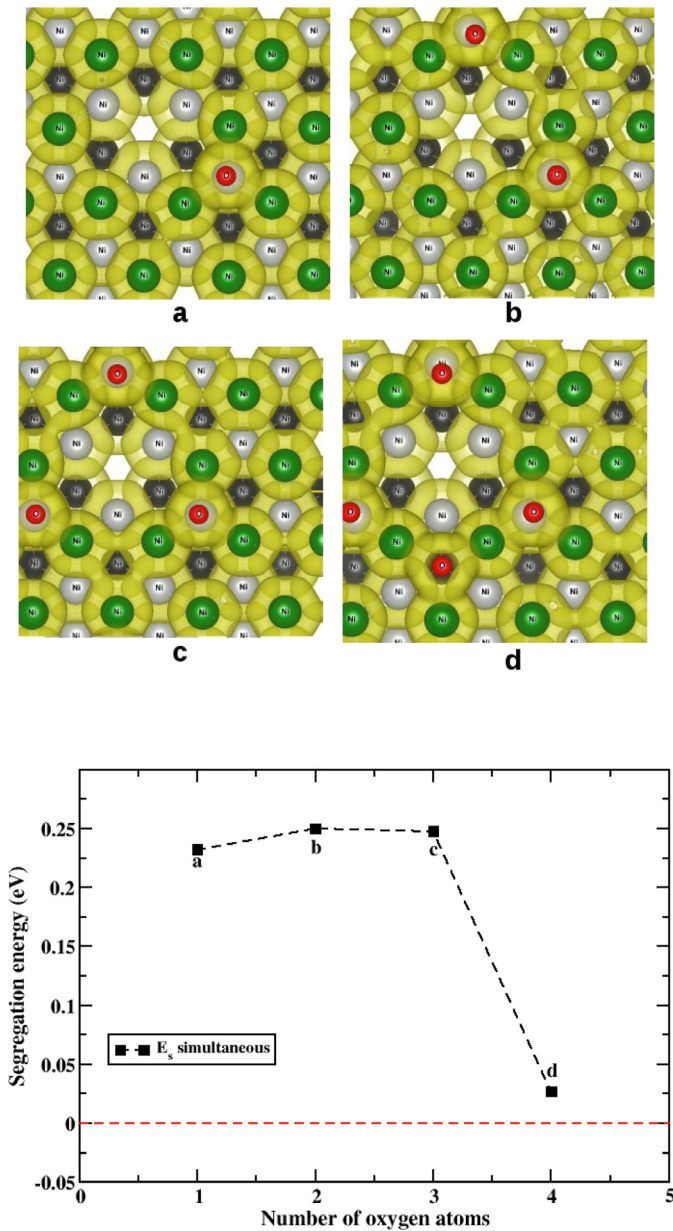


Fig. 10. Oxygen atoms (in red) and nickel atoms (first plane in green, second plane in gray, and third plane in black) forming the (111) surface layers (top). Evolution of the segregation energy  $E_s$  as a function of the number of oxygen atoms adsorbed near the vacancy (bottom). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

given by the term  $E_s$  in Eq. (7). In that equation, the reference states for the oxygen atom are the fcc and the hcp sites. With respect to the results obtained for the binding energies ( $E_b$ ) relative to the adsorption sites of the defective (111) surface (see left part of Fig. 3 and Table 3), we have taken account of only the favorable adsorption sites. As shown in Fig. 8, these are six in total: three fcc<sub>2</sub> and three hcp<sub>2</sub> sites. Depending on the first sites considered for the oxygen adsorption, we can expect two energy profiles for oxygen segregation at the monovacancy. In the case of a simultaneous adsorption process and if the first three oxygen atoms are adsorbed at the fcc<sub>2</sub> sites and the fourth at the hcp<sub>2</sub> site (see top part of Fig. 9), and as shown in the bottom part of Fig. 9, then we arrive at an energetically favorable process of segregation of four oxygen atoms in the vicinity of the vacancy. If the adsorption is sequential, then only three oxygen atoms are adsorbed favorably by the monovacancy. Simultaneous adsorption is expected to take place in environments where oxygen

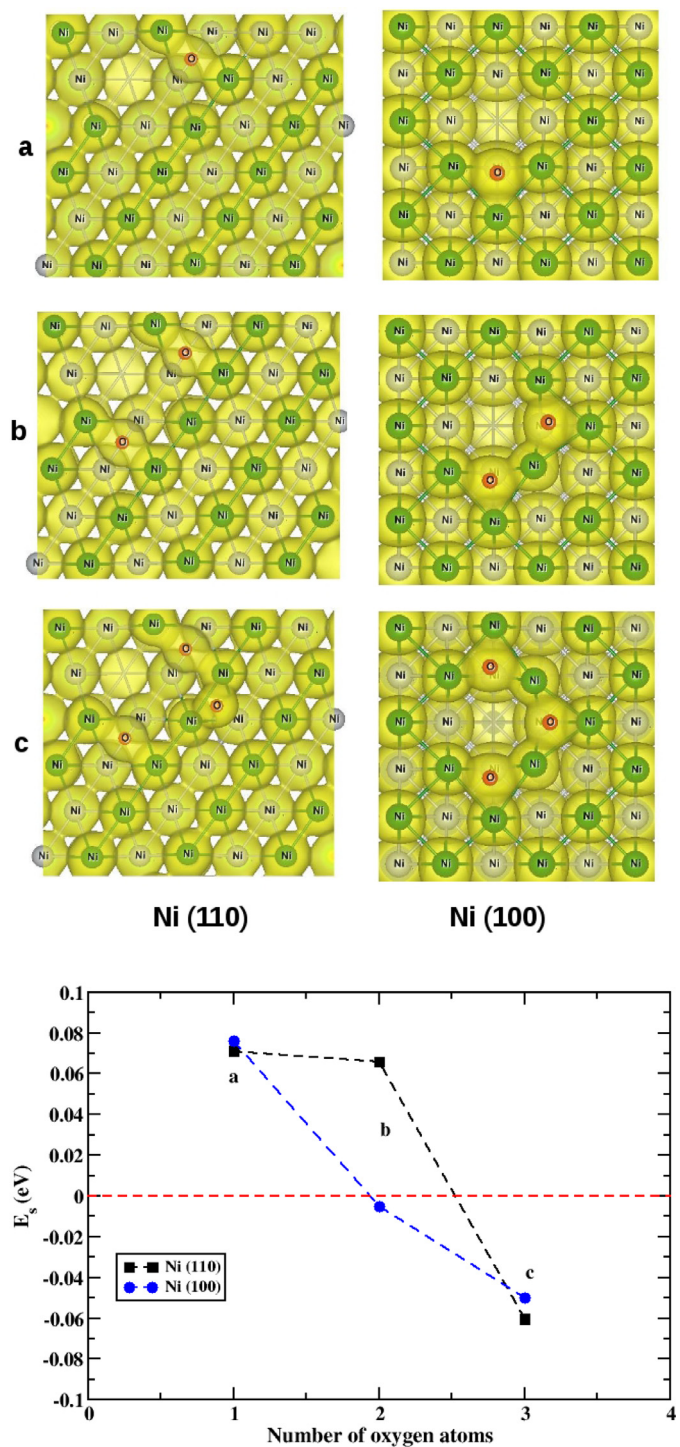


Fig. 11. Oxygen atoms (in red) and nickel atoms (first plane in green, and second plane in gray) forming the (110) and (100) surface layers (top). Evolution of the segregation energy  $E_s$  as a function of the number of oxygen atoms adsorbed near the vacancy (bottom). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

concentration is high, whereas sequential adsorption is expected to occur when oxygen concentration is low. Given that the nickel surfaces are, in general, exposed to air, where oxygen concentration is high, we limit ourselves in the next studies to the case of simultaneous adsorption. In the case of a simultaneous adsorption and if the first three oxygen atoms are adsorbed at the hcp<sub>2</sub> sites and the fourth at the fcc<sub>2</sub> site (see top part of Fig. 10), then again the segregation is favorable for four oxygen atoms, as can be seen in the bottom part of Fig. 10.

### 3.5. Multi-atom oxygen segregation on the defective (100) and (110) surfaces

In the vicinity of a vacancy there are four adsorption sites of the holl type on the (100) surface. On the (110) surface there are two adsorption sites of the LB type and two sites of the SB type. When looking at oxygen segregation on the (100) surface we put the oxygen atoms at the holl sites. In the case of the (110) surface we start by putting the oxygen atoms at the LB then at the SB sites, as can be seen in the top part of Fig. 11. The bottom part of Fig. 11 shows that the vacancy can trap up to two oxygen atoms on the (110) surface. However, only one oxygen atom is adsorbed favorably in the vicinity of a vacancy on the (100) surface. These results are independent on whether we consider simultaneous or sequential adsorption.

## 4. Conclusion

In this work we have investigated the influence of the presence of a monovacancy on the topmost atomic layer of the (111), (100), and (110) surfaces of nickel on the oxygen adsorption energy. First, we determined the vacancy formation energies on the three surfaces. The values we obtained compare well with available *ab initio* and semi-empirical calculations. Then, we considered oxygen adsorption on the perfect surfaces. Our results regarding oxygen adsorption on the various sites of these surfaces are in very good agreement with recent theoretical *ab initio* results [9,14,15,19]. Next, we considered the effect of the presence of a vacancy on the oxygen adsorption process on the three different surfaces. This part of the study constitutes the major contribution of the current work. Following the results obtained for the oxygen adsorption in presence of a monovacancy, we have uncovered the next two points:

- It is clear that the presence of a monovacancy leads to favoring the adsorption process. The resulting energetic gains depend on the type of surface considered. It is of 0.22 eV for the (111) surface and of the order of 0.1 eV for the (100) and (110) surfaces.
- Charge reconstruction (excess charge on the nickel atoms neighboring the vacancy) leads to strengthening of the Ni-O bond when the oxygen atom is adsorbed in the neighborhood of the nickel atoms surrounding the vacancy.

Starting from these results, we have also looked at oxygen segregation in the neighborhood of a vacancy on the three surfaces. Our results show that on the (111) surface the vacancy can trap up to four oxygen atoms in its immediate vicinity. This number is reduced to two oxygen atoms on the (110) surface and to only one oxygen atom on the (100) surface.

The results obtained in the current study lead us to think that taking account of the imperfect nature of surfaces is a key parameter in reproducing the experimental facts relevant to the kinetics of oxide layer growth in numerical simulations.

## Acknowledgement

The calculations carried out in this work were performed on the Aseikam cluster of the LPCQ laboratory of Mouloud Mammeri University of Tizi-ouzou.

## References

- [1] S. Pérusin, Ph.d. thesis, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2004.
- [2] C. Zou, Y.K. Shin, A.C.T. van Duin, H. Fang, Z.-K. Liu, *Acta Materialia* 83 (2015) 102.
- [3] S. Garruchet, O. Politano, P. Arnoux, V. Vignal, *Solid State Commun.* 150 (2010) 439.
- [4] H. Zenia, K. Lounis, E.H. Megchiche, C. Mijoule, *Comput. Mater. Sci.* 124 (2016) 428.
- [5] C. Mijoule, E.H. Megchiche, E. Andrieu, D. Monceau, *Defect Diffus. Forum* 289-292 (2009) 747.
- [6] J.J. Kim, S.H. Shin, J.A. Jung, K.J. Choi, J.H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 131904.
- [7] H.Z. Fang, S.L. Shang, Y. Wang, Z.K. Liu, D. Alfonso, D.E. Alman, Y.K. Shin, C.Y. Zou, A.C.T. van Duin, Y.K. Lei, G.F. Wang, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 043501.
- [8] E.H. Megchiche, Ph.d. thesis, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2007.
- [9] N.K. Das, T. Shoji, *Corrosion Sci.* 73 (2013) 18.
- [10] V. Alexandrov, M.L. Sushko, D.K. Schreiber, S.M. Brummer, K.M. Rosso, *Corrosion Science* 113 (2016) 26.
- [11] T.A. Baker, C.M. Friend, E. Kaxiras, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3232.
- [12] N. Cherbal, E.H. Megchiche, M. Amarouche, C. Mijoule, in: *The 04th Tunisian Crystallographic Meeting: An International Conference (TCM4)*, 2014.
- [13] S. Lopez-Moreno, A.H. Romero, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 154702.
- [14] M. Pozzo, G. Carlini, R. Rosei, D. Alfè, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 164706.
- [15] N.K. Das, T. Shoji, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 442.
- [16] K.W. Frese, *Surf. Sci.* 182 (1987) 85.
- [17] E. Shustorovich, R.C. Baetzold, *Science* 227 (1985) 876.
- [18] Z.X. Wang, Q.-A. Qiao, S.G. Chen, W.X. Zhang, *Surf. Sci.* 517 (2002) 29.
- [19] A. Mohsenzadeh, T. Richards, K. Bolton, *Surf. Sci.* 644 (2016) 53.
- [20] J.A. Herron, J. Scaranto, P. Ferrin, S. Li, M. Mavrikakis, *ACS Catal.* 4 (2014) 4434.
- [21] R.C. Catapan, A.A.M. Oliveira, Y. Chen, D.G. Vlachos, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 20281.
- [22] D.W. Blaylock, Y.-A. Zhu, W.H. Green, *Top. Catal.* 54 (2011) 828.
- [23] Y.-A. Zhu, D. Chen, X.-G. Zhou, W.-K. Yuan, *Catal. Today* 148 (2009) 260.
- [24] S. Lehwald, M. Rocca, H. Ibach, T.S. Rahman, *J. Electr. Spectrosc. Related Phenomena* 38 (1986) 29.
- [25] W.-B. Zhang, B.-Y. Tang, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1002.
- [26] F. Besenbacher, I. Stensgaard, L. Ruan, J.K. Nørskov, K.W. Jacobsen, *Surf. Sci.* 272 (1992) 334.
- [27] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- [28] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [29] Y. Wang, J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 13298.
- [30] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [31] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [32] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413.
- [33] A. Glensk, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, *Phys. Rev. X* 4 (2014) 011018.
- [34] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [35] A. Stukowski, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 18 (2010) 015012.
- [36] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 653.
- [37] W.-B. Zhang, C. Chen, S.-Y. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 21274.
- [38] D. Kandaskalov, D. Monceau, C. Mijoule, D. Connétable, *Surf. Sci.* 617 (2013) 15.
- [39] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár, *Surf. Sci.* 411 (1998) 186.
- [40] F. Mittendorfer, A. Eichler, J. Hafner, *Surf. Sci.* 423 (1999) 1.
- [41] S. Hong, Y. Shin, J. Ihm, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 6142.
- [42] S.V. Ereemeev, A.G. Lipnitskii, A.I. Potekaev, E.V. Chulkov, *Russ. Phys. J.* 40 (1997) 584.
- [43] C.-L. Liu, J.B. Adams, *Surf. Sci.* 265 (1992) 262.
- [44] D.F. Li, H.Y. Xiao, X.T. Zu, H.N. Dong, *Mater. Sci. Eng.* 460–461 (2007) 50.
- [45] E.H. Megchiche, C. Mijoule, M. Amarouche, *J. Phys.* 22 (2010) 485502.
- [46] A.R. Akbarzadeh, Z.Z. Chen, N. Kioussis, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 195404.
- [47] R.P. Kauffman, A.M. Rappe, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 085403.
- [48] Y. Zhu, W. Zheng, Y. Pan, Y. Pan, T. Liu, X. Zhou, D. Shi, Y. Shi, X. Wei, *Surf. Sci.* 637–638 (2015) 85.
- [49] E.H. Megchiche, S. Pérusin, J.-C. Barthelat, C. Mijoule, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 064111.
- [50] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 7983.
- [51] J.-M. Zhang, X.-L. Song, K.-W. Xu, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3785.
- [52] R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1990.

# Bibliographie

---

- [1] S. Perusin, *Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques*. 2004.
- [2] C. Zou, Y. K. Shin, A. C. van Duin, H. Fang, and Z.-K. Liu, "Molecular dynamics simulations of the effects of vacancies on nickel self-diffusion, oxygen diffusion and oxidation initiation in nickel, using the reaxff reactive force field," *Acta Materialia*, vol. 83, no. Supplement C, pp. 102 – 112, 2015.
- [3] S. Garruchet, O. Politano, P. Arnoux, and V. Vignal, "Diffusion of oxygen in nickel : A variable charge molecular dynamics study," *Solid State Communications*, vol. 150, pp. 439–442, Mar. 2010.
- [4] K. LOUNIS, *Étude théorique de la stabilité des agrégats de lacunes, des complexes lacunes-oxygène et Simulation Monte-Carlo cinétique de la diffusion des complexes lacune-oxygène dans le nickel solide*. PhD thesis, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri, 2016.
- [5] Megchiche, *Etude théorique de la migration de lacunes et de l'oxygène interstitiel dans le nickel solide soumis à un processus d'oxydation*,. PhD thesis, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2007.
- [6] H. O. Nam, I. S. Hwang, K. H. Lee, and J. H. Kim, "A first-principles study of the diffusion of atomic oxygen in nickel," *Corrosion Science*, vol. 75, no. Supplement C, pp. 248 – 255, 2013.
- [7] V. Alexandrov, M. L. Sushko, D. K. Schreiber, S. M. Bruemmer, and K. M. Rosso, "Ab initio modeling of bulk and intragranular diffusion in ni alloys," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, no. 9, pp. 1618–1623, 2015. PMID : 26263324.

- [8] N. K. Das and T. Shoji, "Early stage oxidation of ni-cr binary alloy (111), (110) and (100) surfaces : A combined density functional and quantum chemical molecular dynamics study," *Corrosion Science*, vol. 73, no. Supplement C, pp. 18 – 31, 2013.
- [9] V. Alexandrov, M. L. Sushko, D. K. Schreiber, S. M. Bruemmer, and K. M. Rosso, "Adsorption and diffusion of atomic oxygen and sulfur at pristine and doped ni surfaces with implications for stress corrosion cracking," *Corrosion Science*, vol. 113, pp. 26 – 30, 2016.
- [10] T. A. Baker, C. M. Friend, and E. Kaxiras, "Atomic oxygen adsorption on au(111) surfaces with defects," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 8, pp. 3232–3238, 2009.
- [11] S. Lopez-Moreno and A. H. Romero, "Atomic and molecular oxygen adsorbed on (111) transition metal surfaces : Cu and ni," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 15, 2015.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [13] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, no. 5, pp. 542–548, 1927.
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [15] E. Schrödinger, "Quantisierung als eigenwertproblem," *Annalen der Physik*, vol. 384, no. 4, pp. 361–376, 1926.
- [16] D. Kandaskalov, D. Monceau, C. Mijoule, and D. Connétable, "First-principles study of sulfur multi-absorption in nickel and its segregation to the ni (100) and ni (111) surfaces," *Surface Science*, vol. 617, pp. 15–21, 2013.
- [17] P. A. M. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems," in *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 123, pp. 714–733, The Royal Society, 1929.
- [18] J. Perdew and Y. Wang *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 2471, 1992.
- [19] T. VAN VOORHIS and G. SCUSERIA, "A novel form for the exchange-correlation energy functional," *The Journal of chemical physics*, vol. 109, no. 2, pp. 400–410, 1998.
- [20] A. BECKE, "Density-functional thermochemistry. iv : A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing," *The Journal of chemical physics*, vol. 104, no. 3, pp. 1040–1046, 1996.

- [21] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [22] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. ii. operators for fast iterative diagonalization,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 8861–8869, Apr 1991.
- [23] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, Nov 1979.
- [24] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr 1990.
- [25] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [26] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan 1999.
- [27] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, Oct 1996.
- [28] J. P. Perdew and Y. Wang, “Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 12947–12954, Nov 1992.
- [29] C. Kittel, *Physique de l’Etat Solide*. 1998.
- [30] O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux, B. Diawara, O. Verners, and A. C. T. van Duin, “Reactive molecular dynamics of the initial oxidation stages of ni(111) in pure water : Effect of an applied electric field,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 48, pp. 11796–11805, 2012. PMID : 23092361.
- [31] N. K. Das and T. Shoji, “ : A combined density functional and quantum chemical molecular dynamics study,” *Corrosion Science*, vol. 73, pp. 18 – 31, 2013.
- [32] D. J. Siegel and J. C. Hamilton, “First-principles study of the solubility, diffusion, and clustering of c in ni,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 094105, Sep 2003.
- [33] J. W. Gibbs, *Collected Works*. Longmans, London, Vol 1(1961).
- [34] W.-B. Zhang, C. Chen, and S.-Y. Zhang, “Equilibrium crystal shape of ni from first principles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 41, pp. 21274–21280, 2013.

- [35] F. Mittendorfer, A. Eichler, and J. Hafner, “Structural, electronic and magnetic properties of nickel surfaces,” *Surface Science*, vol. 423, no. 1, pp. 1 – 11, 1999.
- [36] Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, “Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 3393–3407, Feb 1999.
- [37] A. Voter, S. Chen, R. Siegel, J. Weertman, and R. Sinclair, “Characterization of defects in materials,” in *MRS Symposia Proceedings*, vol. 82, p. 175, Materials Research Society Pittsburgh, PA, 1987.
- [38] V. Kuznetsov, R. Kadyrov, and G. Rudenskii, “Calculation of surface energy of metals and alloys by the electron density functional method,” *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 14, no. 4, pp. 320–322, 1998.
- [39] L. Vitos, A. Ruban, H. Skriver, and J. Kollár, “The surface energy of metals,” *Surface Science*, vol. 411, pp. 186–202, 1998.
- [40] G. Kresse and J. Hafner, “First-principles study of the adsorption of atomic h on ni (111), (100) and (110),” *Surface Science*, vol. 459, no. 3, pp. 287 – 302, 2000.
- [41] D. Li, H. Xiao, X. Zu, and H. Dong, “First-principles study of sn adsorption on ni(1 0 0), (1 1 0) and (1 1 1) surfaces,” *Materials Science and Engineering :A*, vol. 460-461, pp. 50–57, 2007.
- [42] H. B. Michaelson, “The work function of the elements and its periodicity,” *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 11, pp. 4729–4733, 1977.
- [43] E. H. Megchiche, S. Pérusin, J.-C. Barthelat, and C. Mijoule, “Density functional calculations of the formation and migration enthalpies of monovacancies in ni : Comparison of local and nonlocal approaches,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 064111, Aug 2006.
- [44] E. H. Megchiche, C. Mijoule, and M. Amarouche, “First principles calculations of vacancyvacancy interactions in nickel : thermal expansion effects,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 22, no. 48, p. 485502, 2010.
- [45] P. Dederichs, T. Hoshino, B. Drittler, K. Abraham, and R. Zeller, “Total-energy calculations for point defects in metals,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 172, no. 1, pp. 203 – 209, 1991.
- [46] T. Korhonen, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, “Vacancy-formation energies for fcc and bcc transition metals,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 15, p. 9526, 1995.

- [47] P. A. Korzhavyi, I. A. Abrikosov, B. Johansson, A. Ruban, and H. L. Skriver, "First-principles calculations of the vacancy formation energy in transition and noble metals," *Physical Review B*, vol. 59, no. 18, p. 11693, 1999.
- [48] T. Mizuno, M. Asato, T. Hoshino, and K. Kawakami, "First-principles calculations for vacancy formation energies in ni and fe : non-local effect beyond the lsdA and magnetism," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 226, pp. 386–387, 2001.
- [49] R. Nazarov, T. Hickel, and J. Neugebauer, "Vacancy formation energies in fcc metals : Influence of exchange-correlation functionals and correction schemes," *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 144118, Apr 2012.
- [50] C. Z. Hargather, S.-L. Shang, Z.-K. Liu, and Y. Du, "A first-principles study of self-diffusion coefficients of fcc ni," *Computational Materials Science*, vol. 86, pp. 17 – 23, 2014.
- [51] R. A. Johnson, "Calculations of small vacancy and interstitial clusters for an fcc lattice," *Phys. Rev.*, vol. 152, pp. 629–634, Dec 1966.
- [52] L. Kornblit, "Divacancy binding energy in f.c.c. metals," *physica status solidi (b)*, vol. 115, no. 2, pp. 485–491, 1983.
- [53] M. I. Baskes and C. F. Melius, "Pair potentials for fcc metals," *Phys. Rev. B*, vol. 20, pp. 3197–3204, Oct 1979.
- [54] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, "Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 33, pp. 7983–7991, Jun 1986.
- [55] M. S. Daw, "Model of metallic cohesion : The embedded-atom method," *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 7441–7452, Apr 1989.
- [56] M. Baskes, "Determination of modified embedded atom method parameters for nickel," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 50, no. 2, pp. 152 – 158, 1997.
- [57] A. Vasilyev, V. Sirotinkin, and A. Melker, "Small vacancy clusters in nickel," *Physica status solidi (b)*, vol. 131, no. 2, pp. 537–544, 1985.
- [58] N. Lam and L. Dagens, "Calculations of the properties of single and multiple defects in nickel," *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 16, no. 10, p. 1373, 1986.
- [59] Y. Shimomura, "Point defects and their clusters in fcc metals studied by computer simulations," *Materials chemistry and physics*, vol. 50, no. 2, pp. 139–151, 1997.

- [60] M. Garc a Ortega, S. Ramos de Debiaggi, and A. Monti, “Self-diffusion in fcc metals : Static and dynamic simulations in aluminium and nickel,” *physica status solidi (b)*, vol. 234, no. 2, pp. 506–521, 2002.
- [61] U. Klemradt, B. Drittler, T. Hoshino, R. Zeller, P. H. Dederichs, and N. Stefanou, “Vacancy-solute interactions in cu, ni, ag, and pd,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 9487–9497, Apr 1991.
- [62] X. Zhang and G. Lu, “Electronic origin of void formation in fcc metals,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 17, p. 174102, 2008.
- [63] N. K. Das, T. Shoji, T. Nishizumi, T. Fukuoka, T. Sugawara, R. Sasaki, T. Tatsuki, H. Yuya, K. Ito, K. Sakima, K. Tsutsumi, S. Ooki, Y. Sueishi, and K. Takeda, “First-principles calculations of hydrogen interactions with nickel containing a monovacancy and divacancies,” *Materials Research Express*, vol. 4, p. 076505, jul 2017.
- [64] A. Mamalui, T. Ositinskaya, V. Pervakov, and V. KHOTKEVICH *Sov Phys Solid State*, vol. 10, no. 9, 1969.
- [65] W. Wycisk and M. Feller-Kniepmeier, “Quenching experiments on high-purity nickel,” *physica status solidi (a)*, vol. 37, no. 1, pp. 183–191, 1976.
- [66] W. Wycisk and M. Feller-Kniepmeier, “Quenching experiments in high purity ni,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 69, p. 616, 1978.
- [67] K. Maier, M. Peo, B. Saile, H. E. Schaefer, and A. Seeger, “High-temperature positron annihilation and vacancy formation in refractory metals,” *Philosophical Magazine A*, vol. 40, no. 5, pp. 701–728, 1979.
- [68] L. C. Smedskjaer, M. J. Fluss, D. G. Legnini, M. K. Chason, and R. W. Siegel, “The vacancy formation enthalpy in ni determined by positron annihilation,” *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 11, pp. 2221–2230, nov 1981.
- [69] T. Troev, C. Angelov, and I. Mincov, “Positron annihilation measurements of quenched-in defects in ni,” *Physics Letters A*, vol. 138, no. 1, pp. 65 – 68, 1989.
- [70] H.-P. Scholz, *Messungen der absoluten Leerstellenkonzentration in Nickel und geordneten intermetallischen Nickel-Legierungen mit einem Differentialdilatometer*. Cuvillier, 2001.
- [71] S. Nanao, K. Kuribayashi, S. Tanigawa, and M. Doyama, “Studies of defects at thermal equilibrium and melting in cu and ni by positron annihilation,” *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 7, pp. 1403–1419, aug 1977.

- [72] W. Schüle and R. Scholz, "Point defects and defect interactions in metals ed j takamura, m doyama and m kiritani," 1982.
- [73] W. Schüle and R. Scholz, "Properties of vacancies and divacancies in fcc metals," *physica status solidi (b)*, vol. 93, no. 2, 1979.
- [74] S. V. Eremeev, A. G. Lipnitskii, A. I. Potekaev, and E. V. Chulkov, "Activation energy for diffusion of point defects at the surfaces of f.c.c. metals," *Russian Physics Journal*, vol. 40, no. 6, pp. 584–589, 1997.
- [75] C.-L. Liu and J. B. Adams, "Diffusion mechanisms on ni surfaces," *Surface Science*, vol. 265, no. 1, pp. 262 – 272, 1992.
- [76] J.-M. Zhang, Y.-N. Wen, and K.-W. Xu, "Calculation of the formation energies of isolated vacancy and adatom-vacancy pair at low-index surfaces of fcc metals with maeam," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 8, pp. 3779 – 3784, 2007.
- [77] S. Eremeev, A. G. Lipnitskii, A. I. Potekaev, and E. V. Chulkov, "Divacancy binding energy at metal surfaces," vol. 40, pp. 579–583, 06 1997.
- [78] A. R. Akbarzadeh, Z. Z. Chen, and N. Kioussis, "Crucial role of surface in stability and mobility of vacancy clusters in metals," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 195404, May 2009.
- [79] R. P. Kauffman and A. M. Rappe, "Vacancies below the (111) surface of pd," *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 085403, Feb 2003.
- [80] Y. Zhu, W. Zheng, Y. Pan, Y. Pan, T. Liu, X. Zhou, D. Shi, Y. Shi, and X. Wei, "Formation and binding energies of vacancies in the al(111) surface : Density functional theory calculations confirm simple bond model," *Surface Science*, vol. 637-638, pp. 85 – 89, 2015.
- [81] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [82] W. H. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, and W. Vetterling, "New numerical recipes," 1986.
- [83] P. Brix and G. Herzberg, "The dissociation energy of oxygen," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 12, pp. 2240–2240, 1953.
- [84] S. Li, X. Xue, P. Li, X. Li, and Y. Jia, "First-principles studies on the adsorption of molecular oxygen on ba (110) surface," *Physics Letters A*, vol. 352, no. 6, pp. 526–530, 2006.

- [85] J. Neaton and N. Ashcroft, "Low-energy linear structures in dense oxygen : Implications for the  $\epsilon$  phase," *Physical review letters*, vol. 88, no. 20, p. 205503, 2002.
- [86] N. K. Das and T. Shoji, "A density functional study of atomic oxygen and water molecule adsorption on ni(1 1 1) and chromium-substituted ni(1 1 1) surfaces," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 1, pp. 442 – 447, 2011.
- [87] M. Pozzo, G. Carlini, R. Rosei, and D. Alf  , "Comparative study of water dissociation on rh(111) and ni(111) studied with first principles calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 16, 2007.
- [88] S. Yamagishi, S. Jenkins, and D. King, "First principles studies of chemisorbed o on ni(1 1 1)," *Surface Science*, vol. 543, no. 1-3, pp. 12–18, 2003.
- [89] A. Eichler, F. Mittendorfer, and J. Hafner, "Precursor-mediated adsorption of oxygen on the (111) surfaces of platinum-group metals," *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 4744–4755, Aug 2000.
- [90] F. Besenbacher and J. K. N  yrskov, "Oxygen chemisorption on metal surfaces : General trends for cu, ni and ag," *Progress in Surface Science*, vol. 44, no. 1, pp. 5 – 66, 1993.
- [91] D. V. Grimsby, Y. Wu, and K. Mitchell, " : Evidence for oxygen-induced relaxations of both vertical and lateral types in the close packed surface layer of nickel," *Surface Science*, vol. 232, no. 1, pp. 51 – 55, 1990.
- [92] E. Schmidtke, C. Schwennicke, and H. Pfn  jrer, "The oni(111)-p(2x2) structure : adsorbate induced relaxations," *Surface Science*, vol. 312, no. 3, pp. 301 – 309, 1994.
- [93] P. Marcus, J. Demuth, and D. Jepsen, "Determination of the structure of ordered adsorbed layers by analysis of leed spectra," *Surface Science*, vol. 53, no. 1, pp. 501 – 522, 1975.
- [94] M. Mendez, W. Oed, A. Fricke, L. Hammer, K. Heinz, and K. M  jller, "Leed structure analysis of," *Surface Science*, vol. 253, no. 1, pp. 99–106, 1991.
- [95] K. W. Frese, "Calculation of surface binding energy for hydrogen, oxygen, and carbon atoms on metallic surfaces," *Surface Science*, vol. 182, no. 1, pp. 85 – 97, 1987.
- [96] Z. X. Wang, Q.-A. Qiao, S. G. Chen, and W. X. Zhang, "The adsorption of o and {CO} on low index ni planes and stepped nickel surfaces," *Surface Science*, vol. 517, no. 1-3, pp. 29–42, 2002.
- [97] E. Shustorovich and R. C. Baetzold, "Toward a coherent theory of chemisorption," *Science*, vol. 227, no. 4689, pp. 876–881, 1985.

- [98] A. Mohsenzadeh, T. Richards, and K. Bolton, “{DFT} study of the water gas shift reaction on ni(111), ni(100) and ni(110) surfaces,” *Surface Science*, vol. 644, pp. 53 – 63, 2016.
- [99] J. A. Herron, J. Scaranto, P. Ferrin, S. Li, and M. Mavrikakis, “Trends in formic acid decomposition on model transition metal surfaces : A density functional theory study,” *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 12, pp. 4434–4445, 2014.
- [100] R. C. Catapan, A. A. M. Oliveira, Y. Chen, and D. G. Vlachos, “Dft study of the water-gas shift reaction and coke formation on ni(111) and ni(211) surfaces,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 38, pp. 20281–20291, 2012.
- [101] D. W. Blaylock, Y.-A. Zhu, and W. H. Green, “Computational investigation of the thermochemistry and kinetics of steam methane reforming over a multi-faceted nickel catalyst,” *Topics in Catalysis*, vol. 54, no. 13, pp. 828–844, 2011.
- [102] Y.-A. Zhu, D. Chen, X.-G. Zhou, and W.-K. Yuan, “{DFT} studies of dry reforming of methane on ni catalyst,” *Catalysis Today*, vol. 148, no. 3-4, pp. 260–267, 2009. Special Issue of the 10th International Conference on {CO<sub>2</sub>} Utilization, Tianijn, China, May 17-21, 2009.
- [103] S. Lehwald, M. Rocca, H. Ibach, and T. Rahman, “Surface phonon dispersion of ordered overlayers,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 38, pp. 29 – 44, 1986.
- [104] W.-B. Zhang and B.-Y. Tang, “First-principles studies of the oxygen adsorption on unreconstructed and reconstructed ni(1 1 0) surfaces,” *Surface Science*, vol. 603, no. 7, pp. 1002 – 1009, 2009.
- [105] F. Besenbacher, I. Stensgaard, L. Ruan, J. N $\tilde{a}$ y $\tilde{r}$ skov, and K. Jacobsen, “Chemisorption of h, o, and s on ni(110) : general trends,” *Surface Science*, vol. 272, no. 1, pp. 334 – 341, 1992.
- [106] J. St $\ddot{o}$ hr, R. Jaeger, and T. Kendelewicz, “Structure of  $p(2 \times 2)$  and  $c(2 \times 2)$  oxygen on ni(100) : A surface extended-x-ray absorption fine-structure study,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, pp. 142–146, Jul 1982.
- [107] W. Oed, H. Lindner, U. Starke, K. Heinz, K. M $\tilde{a}$ ijller, D. Saldin, P. de Andres, and J. Pendry, “Adsorbate induced reconstruction phase  $p(2 \times 2)_{\text{o}}/\text{ni}(100)$ ,” *Surface Science*, vol. 225, no. 3, pp. 242 – 248, 1990.
- [108] W. Oed, H. Lindner, U. Starke, K. Heinz, and K. M $\tilde{a}$ ijller, “Adsorbate-induced relaxation and reconstruction of  $c(2 \times 2)_{\text{o}}/\text{ni}(100)$  : A reinvestigation by leed structure analysis,” *Surface Science*, vol. 224, no. 1, pp. 179 – 194, 1989.

- [109] R.F.W.Bader, *Atoms in Molecules-A quantum theory*. Oxford University Press, New York, 1990.
- [110] H. Zenia, K. Lounis, E. Megchiche, and C. Mijoule, “Stability of vacancy-oxygen complexes in bulk nickel : Atomistic and ab initio calculations,” *Computational Materials Science*, no. 124, pp. 428–437, 2016.
- [111] S. Perusin, B. Viguier, D. Monceau, L. Ressler, and E. Andrieu, “Injection of vacancies at metal grain boundaries during the oxidation of nickel,” *Acta Materialia*, vol. 52, no. 18, pp. 5375 – 5380, 2004.
- [112] G. Binnig, H. Fuchs, and E. Stoll, “Surface diffusion of oxygen atoms individually observed by stm,” *Surface Science Letters*, vol. 169, no. 2, pp. L295 – L300, 1986.
- [113] N. K. Das and T. Shoji, “Adsorption and diffusion of h and o on an ni(111) surface containing different amounts of cr,” *Applied Surface Science*, vol. 445, pp. 217 – 228, 2018.