

## Nano-oxydes ternaires aux propriétés ajustables : des films ultra-minces de titanate de baryum

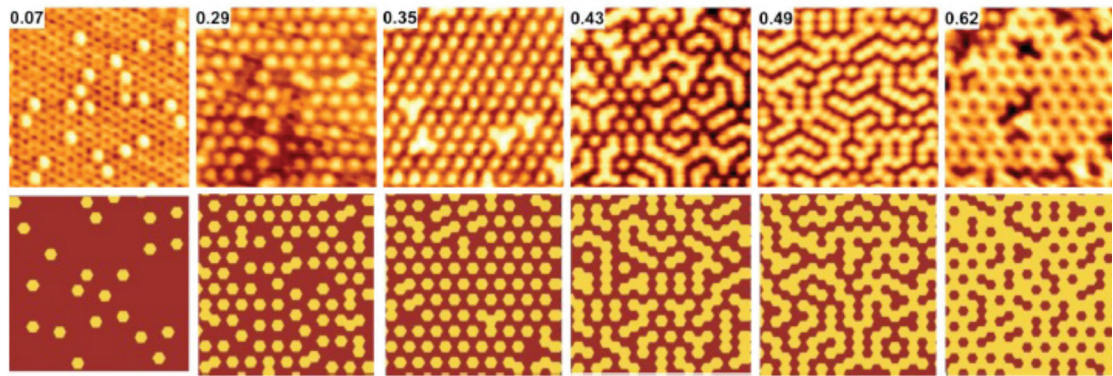
**Les films d'oxydes bidimensionnels peuvent adopter des structures et des stœchiométries totalement différentes de celles des cristaux macroscopiques. Ceci leur confère des propriétés nouvelles, en particulier de réactivité, et leur structure peut servir de moule pour la croissance organisée de nanoparticules. En collaboration avec une équipe expérimentale du département de physique de l'université d'Oxford, les théoriciens de l'équipe « Oxydes en basse dimensionnalité » de l'INSPI ont révélé le mécanisme qui stabilise des films bidimensionnels de titanate de baryum de compositions inconnues jusqu'alors.**

Les avancées récentes dans la fabrication de films ultra-minces d'oxydes de quelques couches atomiques, ont révélé une richesse inattendue de phases ordonnées. Leur analyse détaillée, couplant systématiquement expérience et simulation numérique, a mis en évidence l'existence d'oxydes bidimensionnels de structures et stœchiométries inconnues dans les objets plus macroscopiques. Il en est ainsi des couches ultra-minces d'oxydes binaires, tels que les oxydes de titane  $TiO_x$ , les oxydes de manganèse  $MnO_x$ , etc. À ce jour, peu sinon pas d'oxydes ternaires ont bénéficié de ces avancées, malgré leur intérêt évident, car jouer sur leurs compositions offre encore plus de leviers d'ajustement de leur propriétés.

Par dépôt d'atomes de baryum sur une monocouche de  $Ti_2O_3$  formée sur une surface d' $Au(111)$ , l'équipe de Martin Castell à Oxford a réussi à synthétiser une famille d'oxydes ternaires, du titanate de baryum  $BaxTi_2O_3$  de stœchiométrie  $x$  comprise entre 0 et 2/3. La monocouche de  $Ti_2O_3/Au(111)$  ayant une structure en nid d'abeille, les atomes de baryum se placent aux centres des hexagones. Par simulation numérique *ab initio*, l'équipe de l'INSPI a élucidé la nature des interactions entre les atomes de baryum responsables de la stabilité de ces nano-oxydes.

Ces interactions sont répulsives et à longue portée, variant en inverse du cube de la distance, telles des interactions électrostatiques dipôle-dipôle. Leur origine tient au très fort transfert de charge qui se produit entre les atomes de baryum et le substrat : les premiers acquièrent une charge formelle  $2+$ , tandis que deux électrons sont cédés à part quasi-égale à la monocouche  $Ti_2O_3$  et à la surface d'or. Ainsi, ces nouveaux nano-composés  $BaxTi_2O_3$  ne sont stabilisés que grâce à la forte affinité électronique du substrat métallique, capable d'accueillir un électron par atome de baryum déposé.

Utilisant les interactions effectives entre atomes de baryum estimées au niveau *ab initio*, l'équipe de l'INSPI a déterminé par simulations Monte Carlo les configurations d'équilibre des atomes de baryum sur la monocouche  $Ti_2O_3$ . En excellent accord avec les expériences STM sur toute la plage de recouvrements  $x$  (Figure 1), ces calculs révèlent que toutes ces configurations résultent de la forte répulsion entre premiers voisins baryums, et en particulier les deux phases ordonnées de nano-oxydes ternaires à  $x=1/3$  et  $x=2/3$ .



**Figure 1**

Images STM (panneaux supérieurs) et instantanés Monte Carlo (panneaux inférieurs) des monocouches  $Ba_xTi_2O_3$ . Les taux de recouvrement  $x$  en baryum sont indiqués pour chaque colonne. Les tailles des images sont  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ , et les images STM sont obtenues pour des tensions allant de 0.35 à 1.0 Volts et des courants compris entre 0.18 et 0.28 nA. Dans l'image à  $x=0.07$ , le réseau nid d'abeille de la monocouche  $Ti_2O_3$  est visible. Dans les images Monte Carlo, seuls les atomes de baryum sont représentés, en jaune.

Ces films présentent des propriétés électroniques fortement dépendantes de leur stœchiométrie. En particulier, en raison du fort transfert électronique vers le substrat métallique, les couches d'oxydes induisent un abaissement remarquable du travail de sortie de l'or. L'effet étant proportionnel à la densité entre atomes de baryum premiers voisins, il devient possible d'ajuster à volonté le travail de sortie. Les applications potentielles sont nombreuses allant de la fabrication de cathodes, à des dispositifs dans lesquels la hauteur de la barrière de Schottky ou les propriétés interfaciales sont importantes, en passant par la création de catalyseurs inverses (oxyde sur métal au lieu de métal sur oxyde) novateurs.

#### Référence

“Stoichiometry engineering of ternary oxide ultrathin films:  $Ba_xTi_2O_3$  on Au(111)”  
Chen Wu, Martin R. Castell, Jacek Goniakowski, Claudine Noguera  
*PHYSICAL REVIEW B* 91, 155424 (2015)

#### Contact

Jacek Goniakowski : jacek.goniakowski@insp.jussieu.fr