



# AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

Ecole doctorale de Physique et Sciences de la Matière

## THESE

Presentée pour l'obtention du grade de

Docteur d'Aix-Marseille Université

*Spécialité Matière Condensée et Nanosciences*

# Modélisation de diagrammes de phase de nanoalliages : application aux systèmes à tendance à l'ordre.

Aurélie Biancarelli-Lopes

16 Décembre 2015

Devant le jury :

Présidente	Laurence Masson	CINaM, Université d'Aix-Marseille
Rapporteur	Jean-Noel Aqua	INSP, Université Pierre et Marie Curie
Rapporteur	Marie-José Casanove	CEMES, CNRS
Examineur	Bruno Chaudret	LPCNO, CNRS, Académie des Sciences
Examineur	Philippe Marsal	CINaM, Université d'Aix-Marseille
Directeur de thèse	Laurent Raymond	IM2NP, Université d'Aix-Marseille



Nous reculons ces pans de ciel pour que l'autre y voie claire ... Et pas tout seul. L'aube dans sa blancheur ...

Nous reculons ces pans de ciel et que soit accomplie la conquête des rives pour toujours.

*Ghjacumu Biancarelli, Insulaire*



# Résumé

On appelle nanoalliages les nanoparticules d'alliages. La taille et la composition chimique de ces nanoalliages modifient leurs propriétés physiques et chimiques. On s'intéresse, en particulier, au rapport existant entre leur structure et leurs propriétés pour étudier les différences existant entre les propriétés de l'alliage massif et du nanoalliage. Comme l'alliage massif, qui peut être caractérisé par un diagramme de phase (en concentration et température), les nanoalliages peuvent être étudiés dans l'objectif de déterminer un diagramme de phase en fonction de la concentration, de la température, de la taille et de la structure. Les nanoparticules de CoPt présentent un intérêt particulier dans le développement des mémoires magnétiques à très haute densité requérant une forte anisotropie magnétique telle que celle de la phase  $L1_0$  dans l'alliage massif. Expérimentalement, il a été montré que les nanoalliages de CoPt présentent une telle structure pour de petites tailles d'agrégats (2 – 3 nm). En utilisant un modèle prenant en compte les relaxations du réseau, des études théoriques ont confirmé l'existence de nanoparticules de type polyèdre de Wulff et possédant un tel ordre sur un réseau cubique face centrée. Ces études ont également mis en évidence une diminution de la température critique en fonction de leur taille.

Dans ce travail, on propose une étude théorique centrée sur des nanoalliages de  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  de type polyèdre de Wulff. La méthode retenue est celle d'un modèle énergétique simple : le modèle d'Ising en liaisons fortes sur réseau rigide (ou TBIM) qui reproduit l'ordre en volume et les trois moteurs de la ségrégation de surface (effet d'alliage, de surface et de relaxation atomique). Les analyses statistiques sont réalisées à partir de simulation Monte Carlo dans les ensembles canonique et semi-grand canonique pour caractériser un diagramme de phase en volume puis pour étudier les nanoparticules. Dans l'ensemble semi-grand canonique, on s'est en particulier intéressé à la synergie ou compétition entre l'arrangement au coeur de l'agrégat et la ségrégation de surface sur toute la gamme de compositions du système  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ . L'ordre, à courte et longue distance, a été caractérisé au coeur de l'agrégat, on en étudie l'effet sur la ségrégation de surface en fonction des différents variants ordonnés au coeur de l'agrégat.



# Abstract

Nano-alloys are commonly the name given to nano-particles of alloys. The size and chemical composition of nano-alloys affect physical and chemical properties. Relation between structure and properties is interesting especially for the difference of bulk and nano-alloys properties. As bulks alloys which are characterised by phase diagram (in concentration and temperature), nano-alloys can be studied to determine a phase diagram in function of concentration, temperature, size and shape. CoPt nano-particles are particularly interesting for the development of ultra-high density magnetic memories which require strong magnetic anisotropy as it exists in the  $L1_0$  bulk phase. It has been shown experimentally the CoPt nano-alloys order with the  $L1_0$  structure exist the small size (2-3nm). Theoretical studies, using model taking into account the lattice's relaxations have confirmed the ordering of the fcc nano-particles with a Wulff polyhedron shape. This studies showing also a decrease of the critical temperature as a function of their size.

We propose a theoretical study focus on  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  Wulff polyhedron, use a simple energetic model the Tight Binding Ising Model, restricted on rigid lattices, which reproduce the bulk ordering and the three driving surface segregation force (alloying effect, surface effect and atomic relaxation effect). Statistical analysis are conducted using a Monte Carlo simulation in the canonical and semi-grand canonical ensemble to characterize a phase diagram for bulk and nano-particles. In the semi-grand canonical ensemble we are interested on the synergy or competition between cluster core ordering and surface segregation in all range of composition of  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  system. We characterised the order (short and long distance) at the core of the cluster and we studied frustration of the ordering, in particular of the variant of the ordered phases. As a function of cluster size we observe different variants in competition with surface segregation.





# Remerciements

Je veux commencer par remercier Laurent Raymond pour m'avoir initié au travail de recherche lors de mon stage premier stage de laboratoire mais aussi et surtout pour avoir permis à ce travail de thèse de trouver une fin positive.

Un grand merci également à Alberto Verga pour son soutien depuis mes années de Licence.

Je souhaite remercier Jean-Noël Aqua et Marie-José Casanove pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit et pour l'attention qu'ils y ont porté. Je remercie également Laurence Masson pour avoir présidé ce jury de thèse et pour ces remarques constructives. Merci enfin à Bruno Chaudret et Philippe Marsal d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je voudrais remercier Claude Henry, directeur du CINaM pour m'avoir accueilli au CINaM et pour son soutien attentif. Je souhaiterais remercier Mossadek Talby, directeur de l'école doctorale, pour son soutien et son attention ces deux dernières années.

Merci à Guy Tréglià, Christine Mottet, Andres Saul, Bernard Legrand pour leurs remarques et conseils scientifiques avisés durant les premières années de cette thèse.

Merci à Xavier Leoncini, pour ses remarques lors de la préparation de l'oral.

Je remercie aussi le personnel du laboratoire sans qui la thèse serait encore plus compliqué.

Un très grand merci à Bénédicte et Philippe pour votre amitiés et votre soutien, vous m'avez été d'un grand réconfort. Merci.

Merci à Bernard, Jean-Yves, Haik pour votre accueil chaleureux au 5<sup>e</sup> étage du TPR1 ainsi Frederic Leroy pour son intervention, son soutien et sa présence.

Je ne peux pas oublier mes camarades de thèses et stagiaires. Merci à Mehdi et Laure pour leur accueil dans le bureau, à Jack et Alice qui sont arrivés un peu après pour tout ces moments partagés. Merci à Brice, Fred, Tony, pour les pauses café indispensables. Sans oublier Monzer, Jonathan, Vincent, Léa, George, Mike et tous les autres thésards du CINaM, de Luminy et de Marseille que j'ai eu l'occasion de croiser au cours de cette thèse et avec qui j'ai partagé les aventures de la thèse ces dernières années.

Je voudrais remercier ici quelque personnes qui ont contribué discrètement au bon déroulement de mes études et donc de cette thèse, Jaques Camerlo, Jean-Louis Chaudot et Joëlle Meissimily ma Kiné préférée.

Je souhaite remercier aussi mes professeurs de mathématique et de physique-chimie du lycée de Porto-Vecchio qui ont encouragé et soutenu ma passion pour les sciences et en particulier Francis Borsato et Isabelle Leca-Bruno.

Je voudrais remercier celles et ceux dont je partage les aspirations pour un monde progressistes. Mes camarades Jean-Noël, Ludo, Isabelle, Jacques, Mimi, Marion, Marcel, Anne, Noël, Ivan, Jean-Marc, Pierre, Amar, Edmonde, Jean-Louis, Manu, Monique, Aline, Fred, Gilbert, Luc ... et bien sûr le 88 bd Chave. A tous un grand merci pour votre soutien. Merci pour m'avoir permis d'utiliser mon cerveau ailleurs qu'au labo.

Comment ne pas remercier Stéphanie Battini, doctorante strasbourgeoise mais toujours présente ! Si je ne t'avais pas je t'inventerais, merci pour ton soutien et ton amitié.

Jean-Noël, Marie et Massilia pour leur accueil chaleureux, leurs amitiés, le vin (rouge), les soirées à refaire le monde, la bonne table, l'Huma et j'en oublie ... Merci !

Julie Ailuno pour son soutien et son amitié au cours de ces années de thèse et surtout pour les plans de dernières minutes toujours réussis.

Sabrina Homri pour les plans et les fous-rires spontanés.

Maud, Jean-Simon, Davide, Aurélie, Lucie, Christelle, Hélène, Ana, Zoé, Joëlle, Coralie, Laurene, merci pour votre amitié.

Et enfin ma famille, je remercie ma grand-mère Marie-Claire pour avoir toujours cru en moi et avec qui j'ai partagé tellement de chose depuis 30 ans, Annie avec qui j'adore discuter pendant des heures et qui m'a soutenu dans les moments difficiles, Céline pour tout ses surnoms imagés, Jean-Luc et Edwige pour leur présence, à tout les autres aussi merci !

A ma famille, à mes amis, à mon monde, pour tout le reste, le superflu et l'essentiel.

*Cette thèse est particulièrement dédiée  
à Jacky,  
à René,  
à Sylvie.*





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Système CoPt</b>	<b>5</b>
1.1 Diagramme de phase de l'alliage CoPt volumique . . . . .	7
1.2 Surfaces d'alliage CoPt . . . . .	10
1.2.1 Surface (100) . . . . .	11
1.2.2 Surface (111) . . . . .	13
1.2.3 Surface (110) . . . . .	13
1.3 Les agrégats . . . . .	14
1.3.1 Synthèse et caractérisation des nanoparticules de $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ . . . . .	15
1.3.2 Structures et géométries des nanoparticules de CoPt . . . . .	16
<b>2 Modèle théorique et outils numériques</b>	<b>21</b>
2.1 Description des phases ordonnées en volume . . . . .	22
2.1.1 Les phases ordonnées du réseau cubique faces centrées . . . . .	22
2.1.2 Les paramètres d'ordres . . . . .	24
2.1.2.1 Le paramètre d'ordre à longue distance (LROP) . . . . .	25
2.1.2.2 Le paramètre d'ordre à courte distance (SROP) . . . . .	26
2.2 Modèle énergétique . . . . .	27
2.2.1 Le modèle d'Ising . . . . .	27
2.2.2 Modèle d'Ising en Liaisons Fortes (TBIM) . . . . .	28
2.2.2.1 En volume . . . . .	28
2.2.2.2 En surface . . . . .	29
2.2.2.3 Les effets de relaxation . . . . .	29
2.2.3 Le paramétrage du TBIM . . . . .	29
2.2.3.1 Le paramétrage des interactions de paires effectives. . . . .	30
2.2.3.2 Le paramétrage des effets de relaxation et de surface. . . . .	34
2.3 Méthodes statistiques . . . . .	35
2.3.1 Simulations Monte Carlo . . . . .	35
2.3.2 Les ensembles statistiques . . . . .	37
2.3.2.1 Ensemble canonique . . . . .	38
2.3.2.2 Ensemble semi-grand canonique . . . . .	38
<b>3 Diagramme de phase théorique de <math>\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c</math> en volume à l'aide du TBIM</b>	<b>41</b>
3.1 Les transitions ordre/désordre dans l'ensemble canonique . . . . .	42
3.1.1 Description des simulations . . . . .	42
3.1.2 Caractérisation des transitions ordre/désordre. . . . .	43
3.2 Isothermes dans l'ensemble semi-grand canonique . . . . .	45
3.2.1 Description des simulations . . . . .	45

3.2.2	Isothermes à basse température . . . . .	45
3.2.3	Evolution des isothermes en fonction de la température . . . . .	45
3.2.4	Effet des $V^3$ sur le diagramme de phase . . . . .	48
3.2.5	Commentaires . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Agrégats de CoPt</b>	<b>57</b>
4.1	La cristallographie des polyèdres de Wulff de 405 et 1289 atomes . . . . .	58
4.2	Etude de la surface infinie . . . . .	59
4.2.1	Etude de surfaces infinies (111) et (100) à haute température . . . . .	60
4.2.2	Etudes des surfaces à basse température . . . . .	62
4.3	Etude des isothermes de ségrégation des agrégats . . . . .	68
4.3.1	Caractérisation de la ségrégation de surface . . . . .	68
4.3.1.1	Etude de la ségrégation de surface à haute température . . . . .	68
4.4	Etude de l'ordre à courte distance au coeur de l'agrégat . . . . .	70
4.5	Etude des isothermes de ségrégation à basse température. . . . .	73
4.5.1	Ordre au coeur et ségrégation de surface : une histoire de synergie . . . . .	78
4.5.2	Ségrégation et effets de taille de l'agrégat . . . . .	80
	<b>Conclusions</b>	<b>83</b>
	<b>Annexes</b>	<b>89</b>
.1	Calcul des énergies de formation des phases ordonnées . . . . .	90
.2	Construction de l'octaèdre tronqué ou polyèdre de Wulff . . . . .	92
.2.1	Description de l'octaèdre . . . . .	92
.2.2	Description du polyèdre de Wulff . . . . .	93

# Introduction

Les nanoparticules sont utilisées depuis plusieurs siècles, on peut notamment penser au vase de Lycurgus qui est l'exemple le plus connu. Il s'agit de l'objet répertorié le plus ancien présentant un mélange de verre et de nanoparticules d'or et d'argent. Il a ainsi la propriété d'être vert lorsqu'il est éclairé en réflexion et rouge lorsqu'il est éclairé en transmission.



FIGURE 1 – Vase de Lycurgus, à gauche éclairé en réflexion et à droite en transmission - Musée d'Histoire de Londres.

Ce sont des assemblages de quelques atomes à quelques dizaines de milliers d'atomes. Les nanoparticules présentent un intérêt particulier du fait de leurs propriétés spécifiques, différentes de celle du système volumique. Si elles font l'objet d'études depuis près d'un demi-siècle, elles sont incontournables depuis une quinzaine d'années. Elles forment les briques des nanotechnologies modernes [1]. Les nanoparticules suscitent beaucoup d'intérêt ces dernières années en particulier pour leurs propriétés optique, magnétique, catalytique ou encore dans le cadre de la vectorisation du médicament [2].

Un métal pur a des caractéristiques bien connues. L'ajout d'un ou plusieurs autres éléments permet alors de faire varier considérablement ses propriétés. Dans le cadre des

alliages binaires, on rencontre des systèmes à tendance à l'ordre (CoPt ou AuPd) ou des systèmes à tendance à la démixtion (CuAg).

Les nanoalliages présentent une importante diversité de formes et d'arrangements atomiques [1] influençant significativement leurs propriétés physiques et chimiques par rapport à l'alliage volumique (par exemple dans le cas d'un système à tendance à la démixtion (cf fig. 2) : coeur-coquille ; Janus ... ). On distingue un grand nombre de formes caractéristiques de structures nanométriques de différentes tailles mais également de nombreux arrangements atomiques. Les nanoalliages peuvent donc être étudiés en fonction de leurs tailles, de leurs formes, de la température ou encore de la concentration des éléments les constituant. Si décrire un diagramme de phase d'alliage volumique en température

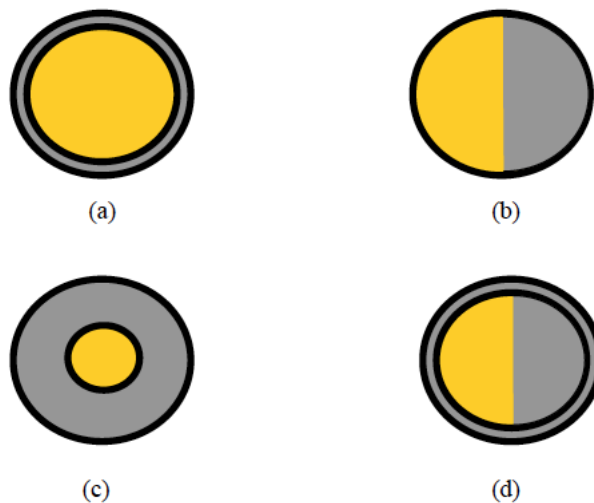


FIGURE 2 – Représentation schématique des différentes configurations d'une nanoparticule bimétallique CuAg [3] : coeur-coquille (a), Janus (b), noyau de cerise (c) et Janus + ségrégation superficielle d'argent (d). L'argent est représenté en gris et le cuivre en jaune.

et composition est un exercice bien connu de la métallurgie, l'objectif de définir un diagramme de phase de nanoalliage est ambitieux à plus d'un titre. Le diagramme de phase des nanoparticules diffère de celui de l'alliage massif sur plusieurs points qu'il faut prendre en compte :

- la taille de l'agrégat,
- la structure de l'agrégat,
- les différents sites cristallographiques inéquivalents,
- la température,
- la concentration.



Le diagramme de phase de nanoalliages est donc composé d'une multitude de diagrammes de phase. En effet, chaque type de sites inéquivalents est susceptible d'avoir son propre diagramme de phase différents de celui d'un autre type de site pourtant voisin. Le cas des agrégats est donc spécifique. Contrairement aux cas des surfaces infinies dans lequel chaque orientation fait l'objet d'une étude spécifique, l'agrégat peut présenter des effets de taille de facette mais aussi d'interactions entre elles.

Expérimentalement, la définition d'un diagramme de phase de nanoalliage n'est pas envisageable malgré les récents progrès en matière de caractérisation de la configuration d'agrégat [4]. Une partie de la difficulté se situe dans la distinction entre l'agrégat isolé et la collection d'agrégats. Cette difficulté se retrouve aussi en théorie avec l'utilisation de deux ensembles statistiques (canonique et semi-grand canonique). La simulation numérique apporte ainsi un complément à la compréhension, voire à la prédiction, des comportements de ces systèmes [5–7]

C'est dans cet objectif à long terme que s'inscrit ce travail théorique de thèse. Celui-ci a été réalisé sous la direction initiale de Christine Mottet, avec la collaboration de Guy Trégliat, dans le département de Théorie et Simulation Numérique du CINaM. Nous nous sommes intéressés aux systèmes à tendance à l'ordre et plus particulièrement au système modèle CoPt pour une forme (le polyèdre de Wulff) et deux tailles d'agrégat (405 et 1289 atomes). On se propose, à l'aide d'un modèle simple de liaisons fortes sur réseau rigide, d'explorer dans un premier temps le diagramme de phase de l'alliage volumique avant de nous intéresser en détail au cas des agrégats [8].

Ce travail s'articule en quatre parties, les deux premiers chapitres présentent le cadre général de cette thèse :

- Le système CoPt, qui est l'objet de cette étude, est présenté dans un premier chapitre. On s'intéressera aux résultats théoriques et expérimentaux portant sur le volume [9–12], la surface [13–24] et plus récemment sur les agrégats [6, 7, 25–31].
- Le chapitre 2 revient dans un premier temps sur la description des phases ordonnées ainsi que sur les outils nécessaires à leur caractérisation. On présente ensuite le modèle énergétique utilisé pour reproduire les caractéristiques du système CoPt, ainsi que le paramétrage utilisé. Il s'agit d'un modèle en liaisons fortes sur réseau

rigide (TBIM) qui a la particularité de tenir compte des interactions de paires effectives du système jusqu'aux troisièmes voisins. Celui-ci nous permet de décrire les trois moteurs de la ségrégation que sont les effets d'alliage, de surface et de relaxation. On présente enfin la méthode de simulation numérique (Monte Carlo sur réseau rigide) ainsi que les ensembles statistiques dans lesquels elles sont réalisées.

Les deux derniers chapitres présentent les résultats obtenus durant cette thèse :

- Le chapitre 3 présente une étude théorique détaillée du volume de CoPt. On décrit en particulier l'effet des interactions de paires effectives aux troisièmes voisins sur le diagramme de phase volumique.
- Enfin dans le dernier chapitre, après un rapide rappel sur la cristallographie du polyèdre de Wulff et afin de décrire au mieux le comportement des facettes de l'agrégat, on s'intéressera aux surfaces infinies équivalentes qui constitueront, on le verra, un excellent point de comparaison avec les facettes. Le cas de l'agrégat sera d'abord traité à haute température afin d'étudier la ségrégation de surface. En abaissant la température, on pourra alors caractériser la présence de phases ordonnées au coeur de l'agrégat tout en suivant l'évolution de la concentration des différents sites de surface. Le chapitre se termine sur un élargissement de l'étude de la ségrégation de surface à différentes tailles de nanoparticules (entre 405 et 1289 atomes).

# Chapitre 1

## Systeme CoPt

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Diagramme de phase de l'alliage CoPt volumique . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>1.2</b>	<b>Surfaces d'alliage CoPt . . . . .</b>	<b>10</b>
1.2.1	Surface (100) . . . . .	11
1.2.2	Surface (111) . . . . .	13
1.2.3	Surface (110) . . . . .	13
<b>1.3</b>	<b>Les agrégats . . . . .</b>	<b>14</b>
1.3.1	Synthèse et caractérisation des nanoparticules de $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ . . . . .	15
1.3.2	Structures et géométries des nanoparticules de CoPt . . . . .	16

---

Les alliages métalliques sont des systèmes bien connus des physiciens tant à l'échelle du volume que de la surface. Ils présentent en volume des propriétés physico-chimiques qui dépendent essentiellement de leur composition, de leur structure, de l'ordre chimique... L'apparition de nouvelles utilisations de ces alliages à des échelles plus petites telles que la catalyse ou la microélectronique par exemple, ont conduit à de nouvelles études tenant à la fois compte de la forme et de la taille de ces nanoparticules.

Dans le cadre de l'étude de la matière condensée, les nanoalliages occupent aujourd'hui une place particulière. En effet, leur taille et leur composition chimique leur confèrent des propriétés physiques et chimiques uniques (catalytique, magnétique, optique ...).

Les nanoalliages, grains de matière formés de quelques centaines voire quelques milliers d'atomes de types différents, présentent d'importantes applications en catalyse chimique par exemple. La relation entre la structure atomique et les propriétés (notamment à la surface pour les propriétés catalytiques) nécessite de bien connaître la structure, la morphologie et la configuration chimique de ces systèmes. Ainsi l'étude des surfaces des nanoalliages et en particulier de la ségrégation superficielle présente un intérêt considérable pour la catalyse chimique. En diminuant la taille des catalyseurs jusqu'à l'échelle nanométrique, on augmente considérablement la surface réactive. Le contrôle des réactions catalytiques dépend des catalyseurs et donc de la possibilité d'élaborer ceux-ci en fonction des caractéristiques souhaitées. L'un des intérêts importants du système est le stockage magnétique. L'idée est alors que chaque nanoparticule porte un moment magnétique total. L'association du platine (paramagnétique), de structure électronique  $5d$  avec un métal ferromagnétique  $3d$  comme le cobalt est l'objet de beaucoup d'attention. C'est l'ordre chimique au cœur de la nanoparticule qui présentera le plus d'intérêt comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre. Il faut donc allier connaissances théoriques et expérimentales pour maîtriser les différents paramètres nécessaires à l'élaboration de tels nanoalliages.

Avant de s'intéresser plus en détail à l'étude théorique menée sur des nanoalliages de  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ , nous présentons dans un premier temps le système  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  en volume puis en surface.

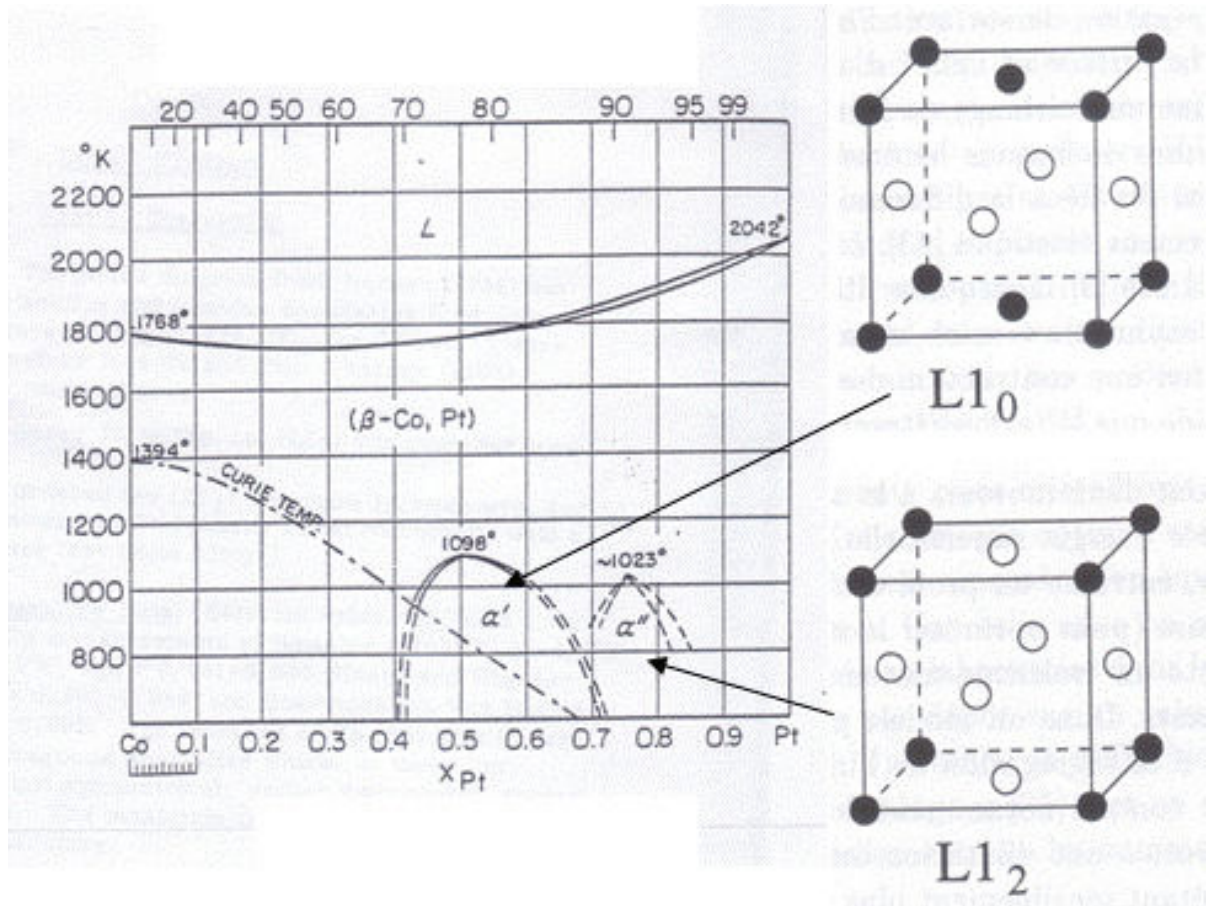


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase expérimental en concentration et température du système CoPt d’après Hultgren *et al.* [10]. Outre la présence d’une solution solide cubique face centrée notée  $\beta$  et appelé  $A_1$  dans ce manuscrit, on observe deux phases ordonnées en dessous de 1200 K :  $L1_0$  (alternance de plans purs) et  $L1_2$  (alternance de plans purs et mixtes).

## 1.1 Diagramme de phase de l’alliage CoPt volumique

L’alliage binaire CoPt a été l’objet de nombreuses études tant expérimentales [10, 11, 32–36] que théoriques [12, 37, 38]. Il présente un diagramme de phase expérimental, tel que décrit par Hultgren *et al.* [10] (figure 1.1), dont les caractéristiques essentielles sont :

- La présence d’une solution solide de structure cubique face centrée (cfc) chimiquement désordonnée  $A_1$  ( $\beta$ ), sur toute la gamme de concentration, à haute température ou dans les phases diluées.
- La formation, en deça de 1100 K, d’une phase ordonnée  $L1_0$  de CoPt autour de la composition 50/50 caractérisée par une alternance de plans purs et d’une phase ordonnée  $L1_2$  au voisinage de la composition  $\text{CoPt}_3$  qui est une alternance de plans purs et mixtes. Ces phases ont été mises en évidence par diffraction des rayons X

par les travaux de Dahmani, Cadeville, Leroux [11, 32, 33].

- La présence d'une phase  $\text{Co}_3\text{Pt}$  mise en évidence dans les travaux de G.Inden *et al.* [34] et de C.Leroux *et al.* [11] (figure 1.2). Elle est caractérisée par une température de transition ordre/désordre de l'ordre de 831 K [34]. La difficulté d'observation de cette phase s'explique par un temps de formation très long lié à la température de mise en ordre relativement basse.

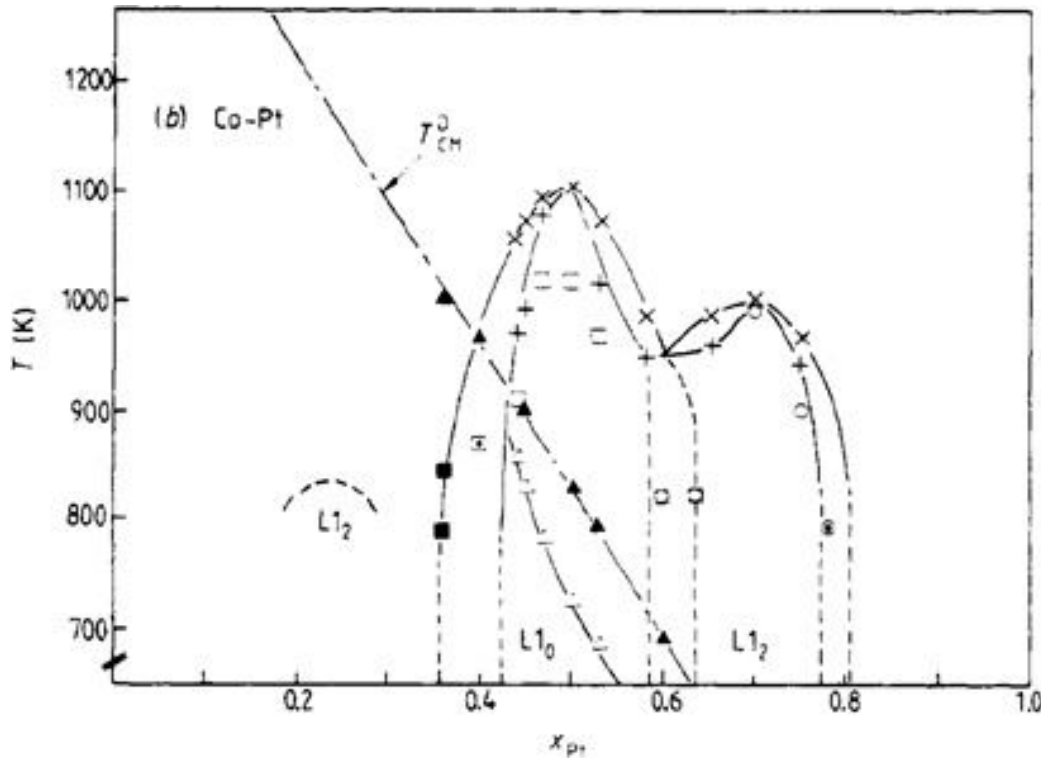


FIGURE 1.2 – Diagramme de phase expérimental du système d'après Leroux *et al.* [11].

Des études expérimentales approfondies du diagramme de phase de  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ , dans la phase riche en Pt ont été menées par Leroux [11, 35, 39] puis Le Bouar [36]. Elles conduisent à un diagramme de phase présentant des températures de transition  $T_C$  de 825 °C pour la transition  $A_1$  vers  $L1_0$  et de 755 °C pour la transition  $A_1$  vers  $L1_2$  dans la phase riche en platine (fig. 1.3).

Le diagramme de phase du système  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  a été exploré à l'aide de différentes méthodes numériques. Sanchez et Moran-Lopez [12] en utilisant la méthode CVM (Cluster Variation Method) déterminent un diagramme de phase théorique en accord avec les données expérimentales (figure 1.4) avec en particulier la présence de deux phases ordonnées  $L1_2$  pour les concentrations  $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{CoPt}_3$  et  $L1_0$  pour la concentration 50/50 ainsi qu'une dissymétrisation des températures de transition  $A_1$ - $L1_2$ . Capitan *et al.* [37] a cal-

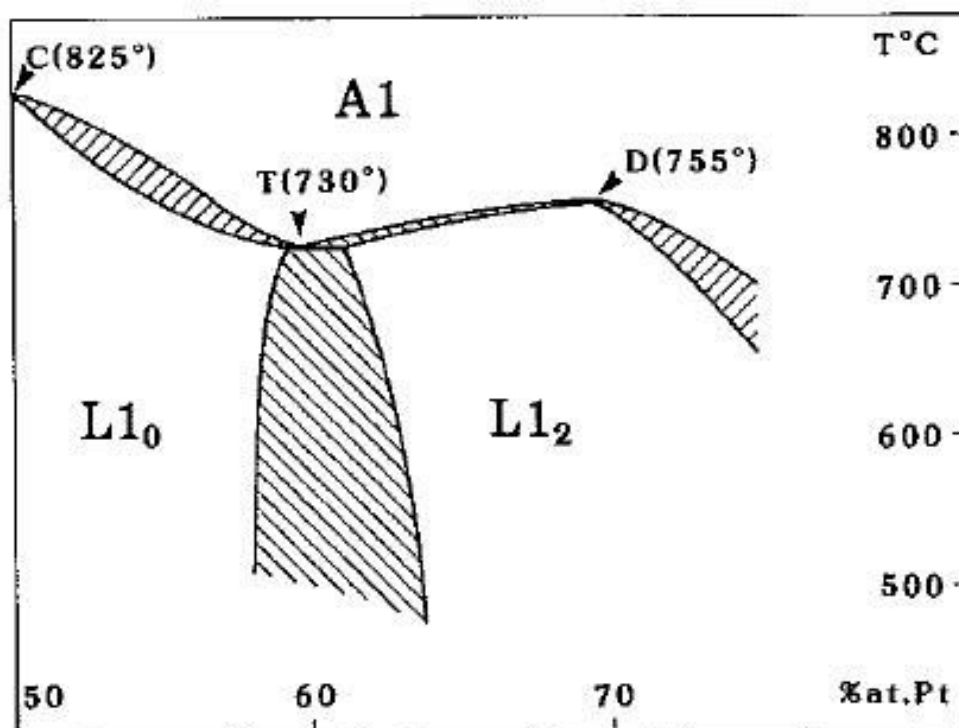


FIGURE 1.3 – Diagramme de phase expérimental du système CoPt d'après Leroux *et al.* [35] en microscopie électronique en transmission (TEM) sur un alliage de  $\text{Co}_{45}\text{Pt}_{55}$ .

culé des interactions de paires effectives (EPI) en fonction de la concentration et ajustées sur des mesures de diffraction en rayons X. Ils obtiennent alors une température de transition ordre/désordre de 831 K très proche de celle évaluée expérimentalement à 840 K par Inden en 1983 [34].

Fèvre *et al.* [38] s'intéressent à l'importance de la différence de taille atomique, en particulier pour des systèmes à tendance à l'ordre. Des systèmes comme CoPt, NiPt ou FePt (association de platine et d'une espèce magnétique, de structure électronique  $3d$ ), de structure cubique face centrée, présentent des diagrammes de phase similaires avec les phases ordonnées  $L1_0$ ,  $L1_2$  et une solution solide  $A_1$ . Ces similarités rendent possible une comparaison des résultats entre ces trois espèces. Fèvre *et al.* utilisent un potentiel de type Lennard-Jones et se limitent à considérer des interactions aux seconds voisins. Ils montrent ainsi que la dissymétrie du diagramme de phase augmente avec le paramètre  $\frac{\Delta a}{a}$  qui correspond à la différence de taille des atomes entre un système pur A et pur B.

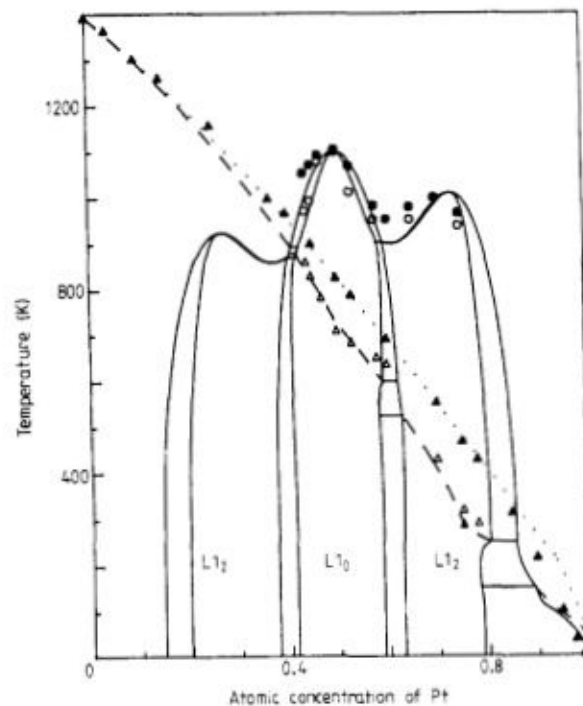


FIGURE 1.4 – Diagramme de phase théorique et expérimental du système CoPt d’après Sanchez *et al.* [12]. Le diagramme de phase calculé est représenté en trait plein et les valeurs expérimentales sont représentées en cercles pleins et ouverts, ils représentent respectivement les températures maximales et minimales de transition mesurées par diffraction de rayons X et par TEM. La température de Curie du système est présentée en pointillé (état désordonné) et tiret (état ordonné), les résultats expérimentaux correspondant sont représentés en triangles pleins et ouverts.

## 1.2 Surfaces d’alliage CoPt

Les surfaces d’alliages bi-métalliques, en particulier l’association du platine avec d’autres métaux, présentent un fort intérêt pour la catalyse chimique, la présence des atomes de platine sur la surface permettant une sélectivité des réactions. On focalisera notre étude sur trois systèmes équivalents  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ ,  $\text{Ni}_{1-c}\text{Pt}_c$  et  $\text{Fe}_{1-c}\text{Pt}_c$  qui présentent des diagrammes de phase très proches. La comparaison la plus intéressante est entre  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  et  $\text{Ni}_{1-c}\text{Pt}_c$  qui, en plus d’un diagramme de phase très semblable, présente également des interactions de paires et des paramètres de maille très similaires [11]. Les surfaces d’alliage de  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  ont été étudiées expérimentalement pour les trois orientations (100), (111) et (110) [19–24, 40]. Il a de plus été montré que les orientations (111) et (110) présentent des comportements très similaires pour les deux alliages [18]. Cela conduit à de très nombreuses comparaisons des résultats expérimentaux entre les deux systèmes.



Les études expérimentales ont été menées par Gauthier, Bugnard et Baudoing-Savois par LEED (Low-Energie Electron Diffraction) et STM (Scanning Tunneling Microscope) sur les surfaces de l'alliage  $\text{Co}_3\text{Pt}$  pour les trois orientations (100), (111) et (110) [19,20,23]. La surface (111) a également été étudiée pour la composition  $\text{CoPt}_4$  [21]. Comme décrit par la suite, ces études montrent une ségrégation du Pt pour les surfaces (100) et (111) avec une inversion de ségrégation pour la face ouverte (110).

Les études théoriques ont été menées sur  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  et sur le système équivalent  $\text{Ni}_{1-c}\text{Pt}_c$  [14–17,41–44] en particulier à l'aide de la méthode EAM (pour Embedded-Atom Method) par M.Lundberg [41] et avec un modèle d'Ising en liaisons fortes par B.Legrand [42]. Elles prédisent l'existence d'états stables ou métastables en fonction de la gamme de concentration en Pt considérée.

### 1.2.1 Surface (100)

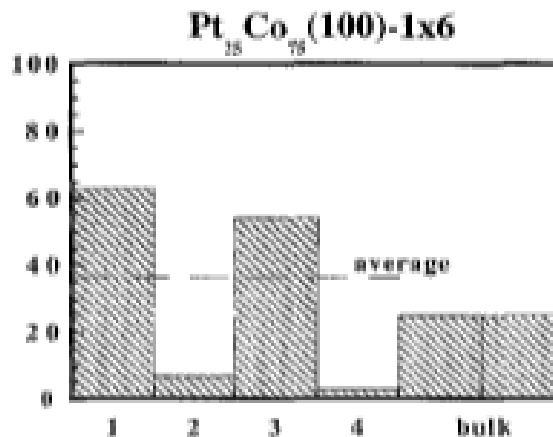


FIGURE 1.5 – Concentration de platine par plan pour une phase  $A_1$  d'après Gauthier *et al.* [19].

Gauthier *et al.* [19] s'intéressent à la surface (100) de l'alliage de  $\text{Co}_3\text{Pt}$  désordonné. Les images STM chimiquement résolues montrent des lignes plus ou moins décalées qui conduisent en LEED à un modèle avec des reconstructions locales de types  $(1 \times 5)$ ,  $(1 \times 6)$ ,  $(1 \times 7)$  mais on constate également des reconstructions  $(2 \times 2)$ . Le modèle optimal issu des études en LEED est la reconstruction  $(1 \times 6)$  (fig. 1.6) de la surface (100) avec en surface un enrichissement en Pt (fig. 1.5).

L'utilisation combinée de ces deux méthodes permet de mettre en évidence l'oscillation de la concentration des plans de surface ( $c_1 = 0.63$ ) en profondeur (fig. 1.5). En

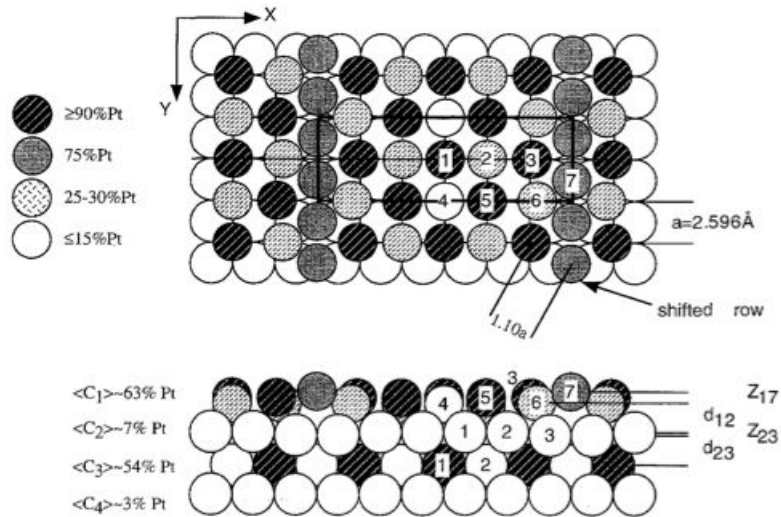


FIGURE 1.6 – Modèle optimal de l’agencement structural pour la reconstruction  $(1 \times 6)$ . La concentration moyenne de Pt sur chaque site est illustrée avec une échelle approximative d’après Gauthier *et al.* [19]

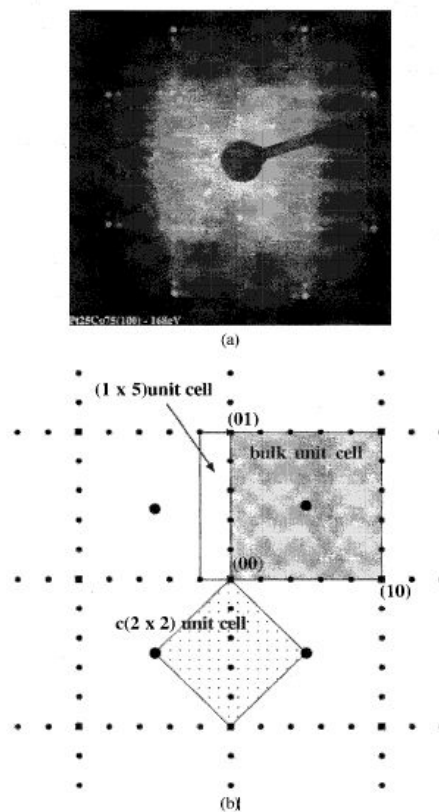


Fig. 1. (a) Normal-incidence LEED pattern from  $\text{Pt}_{25}\text{Co}_{75}(100)-(1 \times 6)$ . Note the  $c(2 \times 2)$  spots. (b) Schematic pattern with  $(1 \times 5)$  reconstruction and additional  $c(2 \times 2)$  spots due to chemical ordering.

FIGURE 1.7 – d’après Gauthier *et al.* [19]

considérant l'enrichissement important de la troisième couche, on obtient un profil proche de la structure  $L1_2$  en surface. Dès le cinquième plan, la concentration par plan rejoint la concentration moyenne de l'échantillon et donc un volume de  $Co_3Pt$  désordonné.

### 1.2.2 Surface (111)

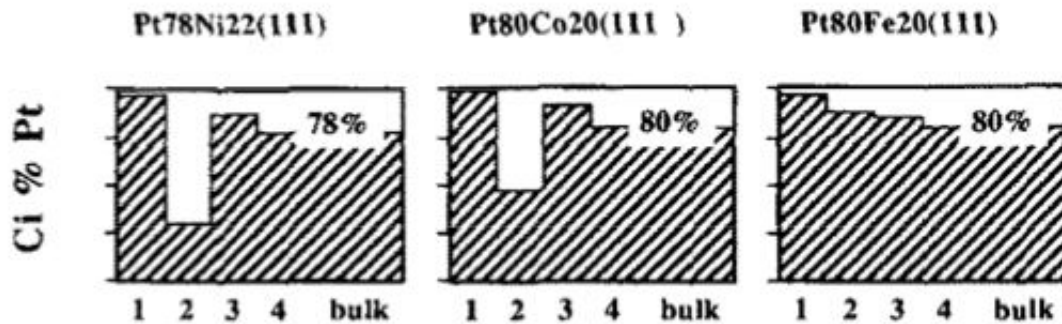


FIGURE 1.8 – Concentration en platine par plan pour une phase  $A_1$  à la concentration nominale en Pt pour le système  $Pt_4X$  pour des alliages formés avec les trois métaux de transition  $3d$  (Ni, Co, Fe) d'après [21].

Gauthier *et al.* [21] ont étudié la surface (111) de différents alliages de Pt avec les métaux de transition  $3d$  Ni, Co et Fe. On peut constater (fig. 1.8) que les alliages NiPt et CoPt ont des comportements très similaires avec en particulier un enrichissement important du plan de surface et une oscillation de la concentration du plan de *subsurface*. La diminution de la concentration en Pt du plan inférieur est plus importante pour l'alliage de NiPt que pour l'alliage de CoPt. En revanche la concentration en Pt diminue de façon continue pour l'alliage de FePt. Les auteurs expliquent ces différences de comportement par la modification de la distance interatomique Pt – Pt à la surface de l'alliage.

Une étude plus récente de Gauthier *et al.* [20] portant sur l'alliage de  $Co_3Pt$  et utilisant le LEED et le STM montre un enrichissement de surface en Pt. Ils montrent également une propagation de l'ordre chimique à courte distance. Les images STM révèlent que les couches de surface présentent presque une alternance de plans de Co et de Pt et peuvent donner lieu à des reconstructions ( $1 \times 2$ ).

### 1.2.3 Surface (110)

La surface (110) de l'alliage  $Co_3Pt$  a également fait l'objet d'études de la part de Bugnard *et al.* [23]. Comme pour les autres orientations, le système présente des similitudes

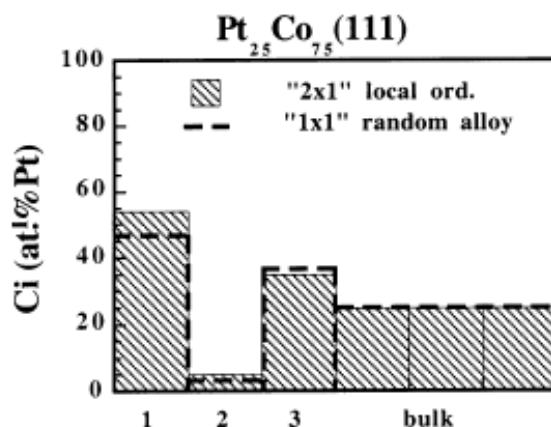


FIGURE 1.9 – Concentration en platine par plan pour une phase  $A_1$  à la concentration nominale  $\text{Co}_3\text{Pt}$ , d'après [20].

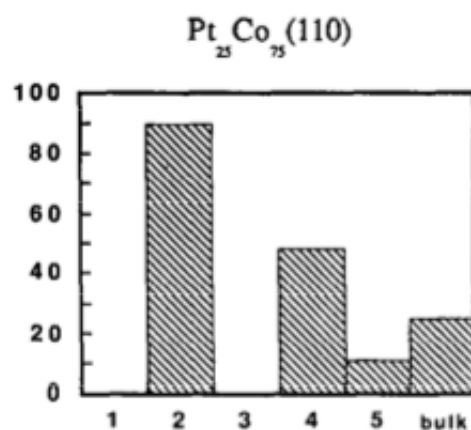


FIGURE 1.10 – Profil de concentration par plan atomique pour l'alliage de  $\text{Co}_3\text{Pt}$  [23] .

importantes avec l'alliage NiPt, en particulier une oscillation importante de la concentration par plan en surface. Il faut 5 plans pour que la concentration par plan soit égale à la concentration nominale du système. On note une inversion de la ségrégation par rapport aux surfaces denses (100) et (111) qui sont riches en Pt, la face (110) présente un plan de surface pur en Co.

### 1.3 Les agrégats

Les nanoparticules de CoPt font l'objet de nombreuses études expérimentales ou théoriques [7, 45–58]. Bien que celles-ci offrent de nombreuses perspectives, une grande partie de l'attention se focalise sur les propriétés magnétiques des agrégats [7, 25–31, 50, 59–66] afin de développer des mémoires magnétiques à haute densité. Avec la miniaturisation des

systèmes de stockage, on peut considérer que l'aimantation de l'agrégat est équivalente à un seul moment magnétique. Chaque nanoparticule porte alors un spin total. On sait que la diminution de taille induit l'aimantation peut se renverser spontanément, c'est l'apparition du superparamagnétisme. Le temps moyen entre deux renversements est appelé temps de Néel. Si le temps utilisé pour mesurer l'aimantation de l'agrégat est supérieur de beaucoup au temps de Néel alors l'aimantation apparaît comme nulle et les nanoparticules sont dans un état superparamagnétique. Pour éviter ce phénomène, il faut augmenter le temps de relaxation de Néel-Arrhénius  $\tau$  qui est défini comme :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}}$$

avec :

- $K$  : l'anisotropie magnétique,
- $V$  : le volume de la particule,
- $k_B$  : la constante de Boltzmann,
- $T$  : la température.

Pour maintenir un temps de relaxation  $\tau$  suffisant lorsque l'on diminue la taille de la particule, il faut augmenter la constante d'anisotropie magnétique. L'association de deux métaux de transition, l'un magnétique (Co, Fe, Ni) de structure électronique  $3d$  et d'un métal plus lourd de structure électronique  $4d$  ou  $5d$  permet d'augmenter le couplage spin-orbite. Ce dernier joue un rôle au niveau de la constante d'anisotropie magnétique, notamment des phases ordonnées  $L1_0$  qui présentent une alternance de plan purs Co et purs Pt. L'augmentation de  $K$  dans les nanoalliages est recherchée pour lutter contre le superparamagnétisme qui est le principal facteur limitant l'utilisation de ce type de nanoparticules dans les dispositifs de stockage magnétique à haute densité.

D'autres utilisations des nanoparticules de CoPt attirent également l'attention, pour le développement de piles à combustible [67, 68].

### 1.3.1 Synthèse et caractérisation des nanoparticules de $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$

**Synthèse de nanoparticules de  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  :** Il existe de nombreuses méthodes de synthèse pour élaborer des nanoparticules. Elles se regroupent essentiellement en deux voies : physique ou chimique.

Deux approches pour la synthèse par voie physique se distinguent. La première consiste à déposer des agrégats préformés en phase gazeuse sur une surface, l'autre approche consiste à déposer des atomes sur une surface afin que ceux-ci s'organisent sous forme d'agrégats. Ces approches se déclinent avec différentes techniques parmi lesquelles on peut citer : la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique par faisceaux d'électrons, les cellules thermiques ou le LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition).

Comme pour les synthèses par voie physique, il existe différentes méthodes de synthèse par voie chimique. Elles présentent l'avantage de pouvoir contrôler la taille des nanoparticules obtenues. Il s'agit de décomposer des précurseurs contenant les composants des futures particules. Les éléments décomposés ne sont pas stables dans la phase où se produit la réaction.

**Caractérisation d'un ordre chimique dans les nanoparticules de  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  :**  
De nombreuses études expérimentales portent sur l'élaboration et la caractérisation de ces nanoalliages mais elles présentent toutefois des limitations par exemple concernant la caractérisation de la composition chimique et de l'ordre de surface. Il a été montré expérimentalement par microscopie électronique à transmission [50] et par diffraction des rayons X en rayonnement synchrotron [7] que les nanoparticules de CoPt conservent un ordre de type  $L1_0$  aux petites tailles (2 à 3 nm). Des études théoriques utilisant des modèles prenant en compte les relaxations du réseau ont confirmé que les nanoparticules de CoPt sous forme d'octaèdre tronqué sur réseau cfc ont une température de transition qui diminue avec la taille de la nanoparticule (cf fig.1.11).

### 1.3.2 Structures et géométries des nanoparticules de CoPt

Les nanoalliages bimétalliques présentent des formes géométriques et des structures souvent très différentes de celles de l'alliage massif. En effet, avec l'augmentation du rapport surface sur volume, la minimisation de l'énergie de surface devient un phénomène prépondérant pour déterminer la forme de la nanoparticule. Pour les agrégats dont la taille est supérieure à quelques nanomètres, la structure cristalline est en générale la même que celle du cristal volumique. Le théorème de Wulff permet alors de relier la géométrie à la minimisation de l'énergie de surface. La particule, tout en respectant le réseau cristallin, tend vers la forme minimisant son énergie de surface pour un volume donné [69]. Pour trouver la forme d'équilibre, il s'agit de minimiser la surface délimitant un volume constant

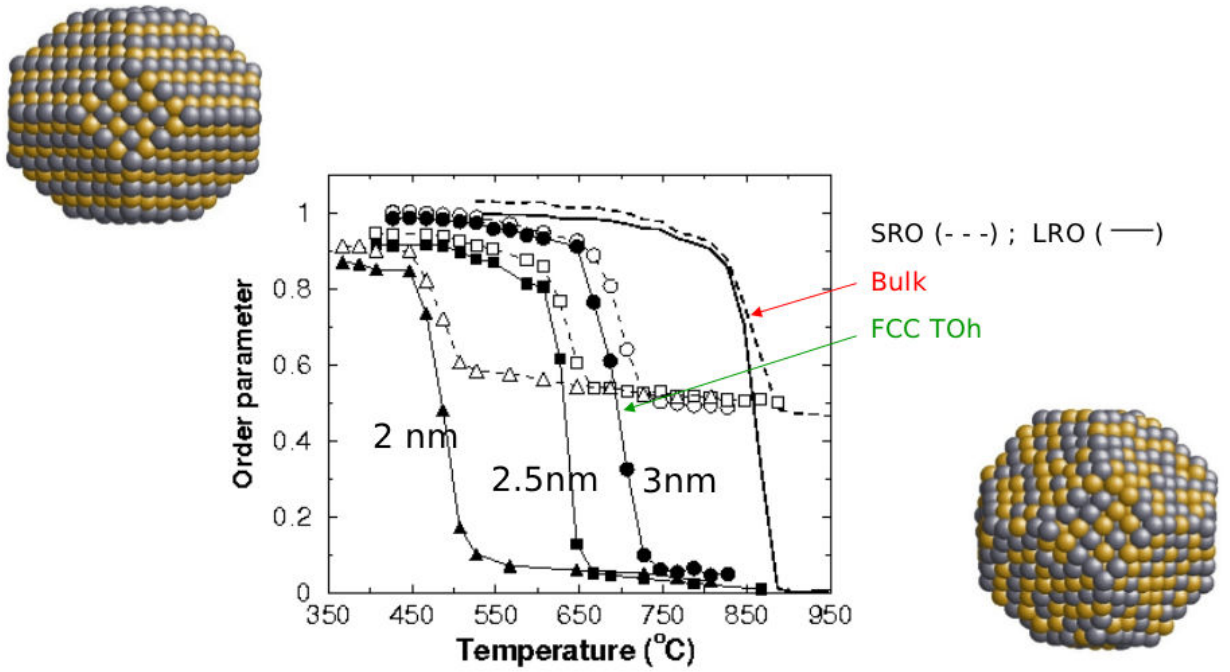


FIGURE 1.11 – Evolution des paramètres d’ordre en fonction de la température pour différentes tailles d’agrégats de CoPt [50].

$V$ , il faut donc minimiser l’intégrale  $\int \int \sigma(n) dA$ . Dans le cas à deux dimensions, les facettes vérifient alors la relation suivante :

$$\frac{\sigma_{hkl} S_{hkl}}{h_{hkl}} = \text{constante}$$

où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller,  $\sigma_{hkl}$  l’énergie de surface,  $S_{hkl}$  l’aire de la surface et  $h_{hkl}$  la hauteur entre le centre de la nanoparticule et la surface considérée.

Dans le cas des systèmes ayant une structure cristalline de type cubique face centrée, le théorème de Wulff conduit à deux formes qui favorisent principalement la présence des facettes (100), (111). Il s’agit de l’octaèdre tronqué ou du cuboctaèdre représentés fig. 1.13. On construit l’octaèdre tronqué à partir d’un octaèdre qui ne comporte que des facettes (111) mais qui présente six sommets anguleux que l’on tronque laissant apparaître les facettes (100). La troncature vise à optimiser l’aspect sphérique de l’agrégat. La construction détaillée des agrégats est présentée en annexe. Il existe également d’autres arrangements non-périodiques tels que l’icosaèdre ou le décaèdre.

Dans le cas particulier de CoPt, deux études théoriques récentes ont été menées sur la

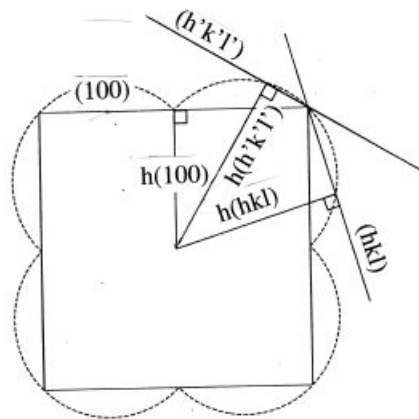


FIGURE 1.12 –  $\gamma$ -plot du réseau carré en deux dimensions avec un modèle d'interaction de paires incluant uniquement les premiers voisins.

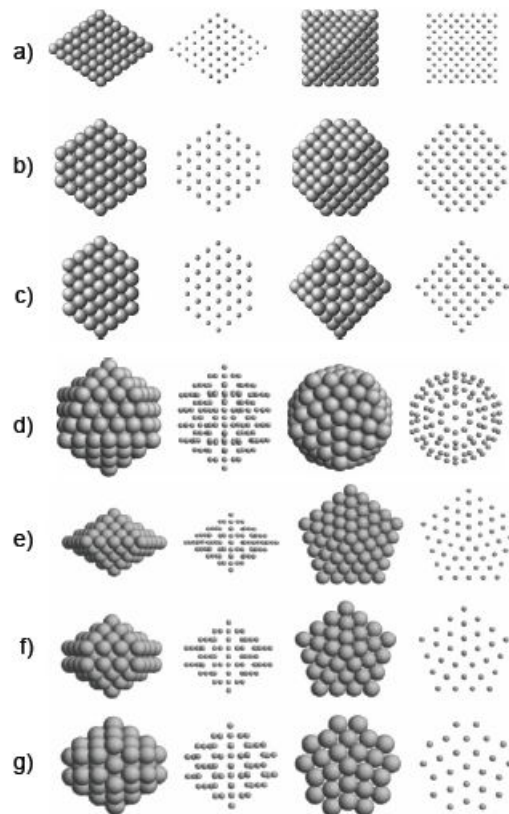


FIGURE 1.13 – Différents modèles de structure et de géométrie de nanoparticules. Les structures modèles sont montrées selon quatre vues : de face et sa projection correspondante, de côté et sa projection correspondante [1]. (a) octaèdre, (b) octaèdre tronqué, (c) cuboctaèdre, (d) icosaèdre de Mackay, (e) décaèdre régulier, (f) décaèdre de Ino, (g) décaèdre de Marks.

stabilité à l'équilibre thermodynamique des nanoparticules par Rossi *et al.* [51] et Gruner *et al.* [52]. L'étude de Gruner *et al.* montre que les structures les plus stables pour des tailles d'agrégat de CoPt et de FePt variant entre 0 et 600 atomes sont les icosaèdres



coeur-coquille. De façon générale, on constate que les structures présentant des phases ordonnées sont plus stables que les autres (fig. 1.14 et fig. 1.15). Cependant l'étude de Rossi *et al.* montre que la tendance morphologique de la particule pour la phase  $L1_0$  dépend de la taille de l'agrégat. En utilisant un potentiel semi-empirique, ils obtiennent les structures d'équilibre pour différentes tailles de particules. Si le nombre d'atomes est supérieur à 100, la forme optimisée pour une phase  $L1_0$  est le décaèdre. Les structures encore plus grandes conserveront un réseau cristallin cubique face centrée, leur forme est alors déterminée par le théorème de Wulff.

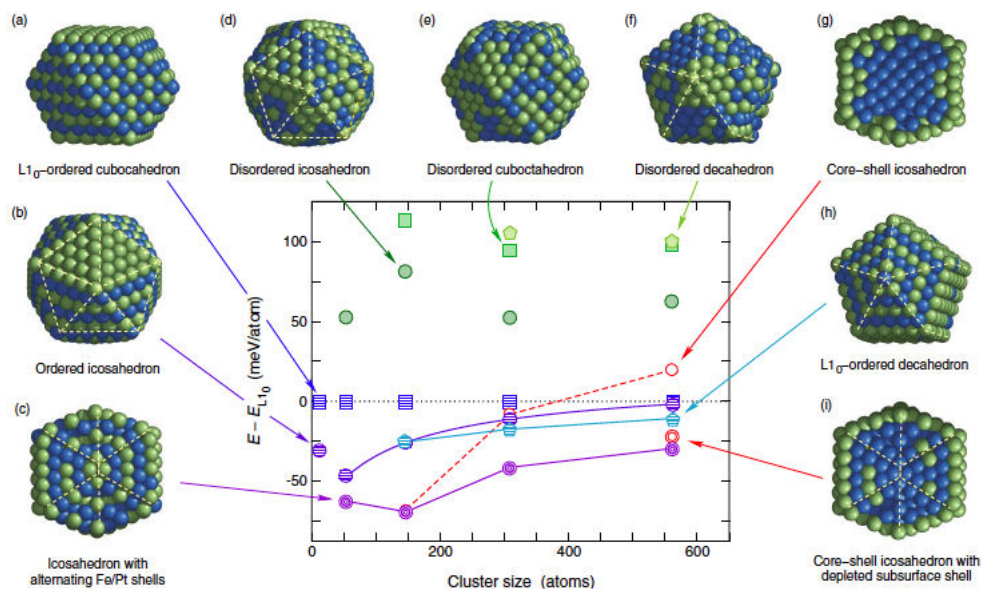


FIGURE 1.14 – Etude numérique réalisée par Gruner *et al.* [52] en 2008 sur la stabilité énergétique des différentes morphologies de nanoparticules de FePt (a)-(i) et leur énergie correspondante en fonction de la taille de l'agrégat. L'énergie de référence est choisie pour la phase ordonnée  $L1_0$  du cuboctaèdre (a). Les atomes de fer sont représentés en bleu et les atomes de platine en vert. Les coupes transverses (c), (g) et (i) permettent de visualiser les arrangements atomiques et en particulier le phénomène de ségrégation. Les cuboctaèdres sont représentés par des carrés, les icososaèdres par des cercles et des décaèdres par des pentagones. Les symboles en vert indiquent des structures désordonnées, les hachures bleu les structures ordonnées, les symboles en rouge repèrent les icososaèdres coeur-coquille et ceux en violet indiquent une tendance à l'ordre.

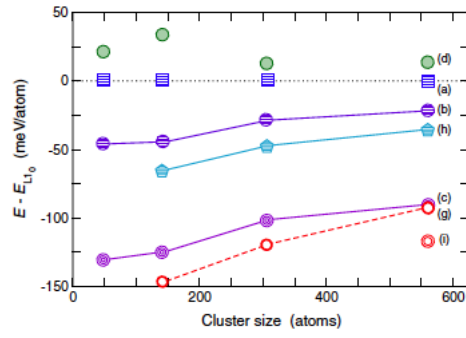


FIGURE 1.15 – La seconde partie de l'étude numérique réalisée par Gruner *et al.* [52] en 2008 porte sur les nanoparticules de CoPt. L'énergie de référence est encore prise pour la phase  $L1_0$  du cuboctaèdre. Les symboles et les couleurs sont les mêmes que pour la figure 1.14.

# Chapitre 2

## Modèle théorique et outils numériques

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Description des phases ordonnées en volume . . . . .</b>	<b>22</b>
2.1.1	Les phases ordonnées du réseau cubique faces centrées . . . . .	22
2.1.2	Les paramètres d'ordres . . . . .	24
<b>2.2</b>	<b>Modèle énergétique . . . . .</b>	<b>27</b>
2.2.1	Le modèle d'Ising . . . . .	27
2.2.2	Modèle d'Ising en Liaisons Fortes (TBIM) . . . . .	28
2.2.3	Le paramétrage du TBIM . . . . .	29
<b>2.3</b>	<b>Méthodes statistiques . . . . .</b>	<b>35</b>
2.3.1	Simulations Monte Carlo . . . . .	35
2.3.2	Les ensembles statistiques . . . . .	37

---

## 2.1 Description des phases ordonnées en volume

Le cristal parfait est un modèle utilisé pour décrire la structure de la matière. La maille primitive est le plus petit volume cristallin construit à partir de trois vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  et des angles formés entre eux  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\beta}$  et  $\hat{\gamma}$  [70]. Dans ce modèle, on considère la matière comme un empilement périodique, parfait, ordonné et infini d'atomes, d'ions ou de molécules. Un cristal possède des propriétés de symétrie avec des axes de rotation, directs, inverses, miroirs, des plans et des centres de symétrie. Au milieu du *XIX*e siècle, Auguste Bravais définit 14 types de réseaux à partir des différentes symétries possibles. Avec le prix Nobel de physique de 1914, attribué Max Von Laue pour la diffraction des rayons X par les cristaux, s'ouvre un nouveau champ de recherche : la cristallographie. Dans la première moitié du *XX*e siècle, de nombreux solides feront alors l'objet d'études s'intéressant tant à leur réseau cristallin qu'à leur composition chimique.

Comme on l'a vu au chapitre précédent, l'alliage binaire  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  présente une phase solide de type cubique face centrée. L'ordre chimique va alors être caractérisé par l'occupation des différents sites disponibles du réseau cristallin.

### 2.1.1 Les phases ordonnées du réseau cubique faces centrées

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse à la description des phases ordonnées de l'alliage  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  tant au niveau du volume que des agrégats. Nous avons vu au chapitre précédent qu'il existe deux phases ordonnées dans le diagramme de phase de  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ ,  $L1_0$  et  $L1_2$ . La phase  $L1_0$  est caractérisée par une alternance de plans purs dans une direction (pour la composition  $\text{CoPt}$ ). La phase  $L1_2$  ( $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{CoPt}_3$ ) se présente comme une alternance de plans purs en cobalt (pour la composition  $\text{Co}_3\text{Pt}$ ) ou purs en platine (pour la composition  $\text{CoPt}_3$ ) et de plans mixtes cobalt-platine (figure 2.1). Il existe également la phase  $A_1$  désordonnée, caractérisée par une occupation aléatoire des différents sites.

Afin de décrire au mieux l'ordre chimique, on définit quatre sous-réseaux dont l'évolution de la concentration permet de caractériser les différentes phases ordonnées du système (figure 2.2). La probabilité d'occupation d'un sous-réseau dépend alors uniquement de la concentration et de la température du système. Les phases ordonnées  $L1_0$  et  $L1_2$  (si  $T < T_c$ ) et désordonnée  $A_1$  ( $T > T_c$ ) peuvent être caractérisées par l'occupation de leurs sous-réseaux.

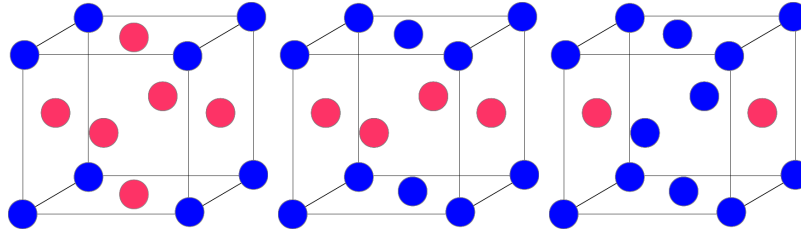


FIGURE 2.1 – Représentation des trois phases ordonnées caractérisées expérimentalement pour le système  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  (de droite à gauche la phase  $L1_2$  pour la concentration  $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $L1_0$  pour  $\text{CoPt}$  et  $L1_2$  pour  $\text{CoPt}_3$ ).

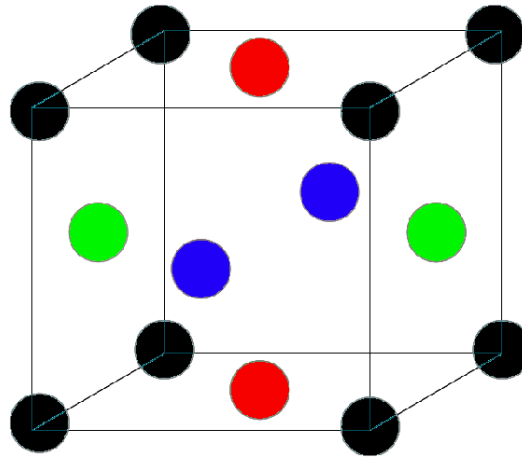


FIGURE 2.2 – Les quatre sous-réseaux du réseau cubique face centrée (cfc) :  $\alpha$  (noir),  $\beta$  (rouge),  $\gamma$  (vert) et  $\delta$  (bleu).

Si on note  $p_i$ , avec  $i = \alpha, \beta, \gamma, \delta$  les occupations en espèce A ou B des quatre sous-réseaux de la maille cfc (figure 2.2), on peut caractériser les différentes phases par les valeurs de  $p_i$  suivantes :

- La phase  $A_1$  est caractérisée par  $p_\alpha = p_\beta = p_\gamma = p_\delta$ ,
- La phase  $L1_0$  est caractérisée par deux sous-réseaux occupés par l'une des espèces et deux sous-réseaux occupés par l'autre  $p_\alpha = p_\beta = 1$  et  $p_\gamma = p_\delta = 0$  pour la stoechiométrie  $A - B$ ,
- La phase  $L1_2$  est caractérisée par l'occupation d'un sous-réseau par l'une des deux espèces et par trois sous-réseaux occupés par l'autre  $p_\alpha = 1$  et  $p_\beta = p_\gamma = p_\delta = 0$  pour la stoechiométrie  $A_3B$ .

Il existe d'autres phases ordonnées :  $A_2B_2$  et  $D_{022}$  (fig. 2.3) respectivement pour les stoechiométries  $AB$  et  $A_3B$ . Elles se différencient des phases  $L1_0$  et  $L1_2$  (tab. 2.1) par un nombre de seconds voisins mixtes non nuls. Toutefois ces faces n'existent pas expérimentalement pour le système  $\text{CoPt}$ .

Phase		12 1 <sup>ers</sup> voisins			6 2 <sup>nd</sup> voisins			24 3 <sup>imes</sup> voisins			12 4 <sup>imes</sup> voisins		
		$n_{AB}$	$n_{AA}$	$n_{BB}$	$n_{AB}$	$n_{AA}$	$n_{BB}$	$n_{AB}$	$n_{AA}$	$n_{BB}$	$n_{AB}$	$n_{AA}$	$n_{BB}$
$L1_0$	$\alpha$ et $\beta$	8	4	0	0	6	0	16	8	0	0	12	0
	$\gamma$ et $\delta$	8	0	4	0	0	6	16	0	8	0	0	12
$A_2B_2$	$\alpha$ et $\beta$	8	4	0	2	4	0	8	16	0	8	4	0
	$\gamma$ et $\delta$	8	0	4	2	0	4	8	0	16	8	0	4
$L1_2$	$\alpha$ et $\beta$	4	8	0	0	6	0	8	16	0	0	12	0
	$\gamma$ et $\delta$	12	0	0	0	0	6	24	0	0	0	0	12
$DO_{22}$	$\alpha$	12	0	0	2	0	4	16	0	8	8	0	4
	$\beta$	4	8	0	2	4	0	0	24	0	8	4	0
	$\gamma$	12	0	0	2	0	4	16	0	8	8	0	4
	$\delta$	4	8	0	0	6	0	8	16	0	0	12	0

TABLE 2.1 – Nombre et nature des liaisons pour les phases ordonnées en fonction de l'occupation des sites de sous-réseaux ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , fig. 2.2) pour un réseau cubique face centrée. Les sous-réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  ainsi que  $\gamma$  et  $\delta$  sont équivalents pour les phases  $L1_0$ ,  $L1_2$  et  $A_2B_2$ , la phase  $DO_{22}$  doit être décrite en tenant compte de l'ensemble des sous-réseaux. On constate que pour une même composition (50/50 ou 25/75), les phases  $L1_0$  et  $A_2B_2$  et respectivement  $L1_0$  et  $DO_{22}$  ne sont pas différenciées par la nature (mixte ou non) de leur premier voisin. Un paramètre d'ordre à courte distance ne tenant compte que de la nature des premiers voisins est donc insuffisant pour caractériser l'ordre d'une phase.

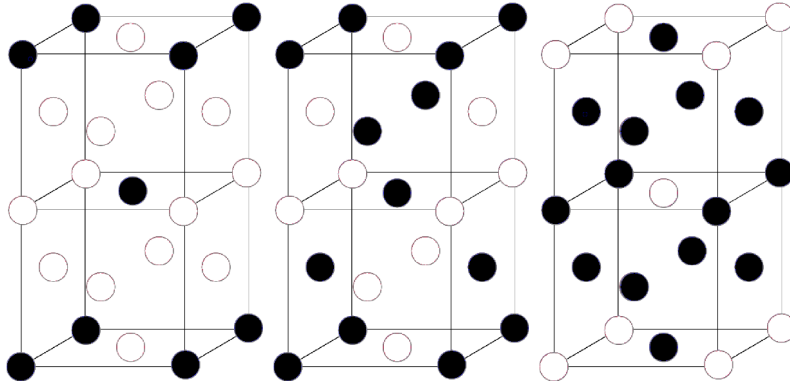


FIGURE 2.3 – Phases  $DO_{22}$ ,  $A_2B_2$  et  $DO_{22}$  pour les compositions  $A_3B$ ,  $AB$  et  $AB_3$ .

### 2.1.2 Les paramètres d'ordres

Un paramètre d'ordre est une quantité qui caractérise l'état d'un système physique au cours d'une transition de phase. Afin de caractériser les différentes phases ordonnées et désordonnées lors de nos simulations, on définit deux types de paramètres d'ordre, à courte distance (SROP) et à longue distance (LROP).

### 2.1.2.1 Le paramètre d'ordre à longue distance (LROP)

Le paramètre d'ordre à longue distance est défini selon Cowley [71], il s'écrit :

$$LROP = \frac{n_A}{n} \left( \frac{p_A - c_A}{1 - c_A} \right) + \frac{n_B}{n} \left( \frac{p_B - c_B}{1 - c_B} \right) \quad (2.1)$$

avec :

- $n$  le nombre de sous-réseaux (il y en a 4 dans le cas d'un réseau cfc),
- $p_A$  et  $p_B$  les probabilités d'occupation des sous-réseaux par les atomes d'espèce A et B,
- $c_A$  et  $c_B$  les proportions des espèces A et B. Par la suite on appellera concentration cette grandeur.

Pour une composition donnée, LROP vaut alors 1 dans la phase ordonnée et 0 dans celle désordonnée.

En considérant les quatre sous-réseaux correspondant aux quatres sites inéquivalents de la maille cfc (figure 2.2), lorsque  $c = 0.5$  dans la phase ordonnée  $L1_0$ , il n'y a que deux sous-réseaux inéquivalents :  $n_A = n_B = 2$  et  $c_A = c_B = \frac{1}{2}$ . Le paramètre d'ordre s'écrit alors :

$$LROP_{L1_0/AB} = p_A + p_B - 1 \quad (2.2)$$

De la même façon, pour  $c = 0.25$  ou  $c = 0.75$  il y a trois sous-réseaux équivalents, on a alors les expressions suivantes pour le paramètre d'ordre à longue distance :

$$LROP_{L1_2/A_3B} = 3\left(p_A - \frac{3}{4}\right) + \frac{1}{3}\left(p_B - \frac{1}{4}\right) \quad (2.3)$$

et

$$LROP_{L1_2/AB_3} = \frac{1}{3}\left(p_A - \frac{1}{4}\right) + 3\left(p_B - \frac{3}{4}\right) \quad (2.4)$$

Dans un alliage binaire, il est pratique de ne considérer la probabilité d'occupation que d'une espèce car  $p_A = 1 - p_B$ . En considérant les facteurs d'occupation d'une seule espèce sur les différents sous-réseaux, notée  $p_i$ , avec  $i = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ , LROP s'écrit :

$$LROP_{L1_0} = \frac{p_\alpha + p_\beta}{2} + \frac{p_\gamma + p_\delta}{2} \quad (2.5)$$

De la même façon, LROP pour les concentrations  $c = 0.25$  et  $c = 0.75$  s'exprime en

fonction des facteurs d'occupation de la façon suivante :

$$LROP_{L1_2/A_3B} = \frac{1}{3}(p_\alpha + 2) - (p_\beta + p_\gamma + p_\delta) \quad (2.6)$$

et

$$LROP_{L1_2/AB_3} = p_\alpha + p_\beta + p_\gamma - \frac{1}{3}(p_\delta + 6) \quad (2.7)$$

Dans le cas de l'alliage de CoPt, on considèrera l'occupation en platine pour les différentes probabilités.

### 2.1.2.2 Le paramètre d'ordre à courte distance (SROP)

Il existe différents paramètres d'ordre à courte distance ou "Short Range Order Parameter", noté SROP. Un paramètre employé lors d'études précédentes [51, 53], utilise le nombre moyen de paires mixtes premières voisines. Il s'écrit de la façon suivante :

$$\mu = 1 - \frac{n_{AB} - n_{AB}^0}{n_{AB}^d - n_{AB}^0} \quad (2.8)$$

avec :

- $n_{AB}$  est le nombre moyen de liaisons mixtes premières voisines par atome,
- $n_{AB}^0$  le nombre de ces liaisons dans les phases ordonnées que l'on considère,
- $n_{AB}^d$  le nombre de ces liaisons dans les phases désordonnées.

Dans le cas où la phase est ordonnée,  $n_{AB} = n_{AB}^0$  et  $\mu = 1$ , si le système est complètement désordonné,  $n_{AB} = n_{AB}^d$  il s'ensuit que le paramètre  $\mu = 0$ .

L'utilisation de ce paramètre d'ordre  $\mu$  n'est pas satisfaisante pour deux raisons :

- il ne permet pas de distinguer les phases ordonnées de même concentration ( $L1_0$  vs  $A_2B_2$ , ou  $L1_2$  vs  $Do_{22}$ ) puisque le nombre de voisins mixtes au premier rang est le même pour différentes phases à une même composition (Tableau 2.1),
- les valeurs de  $n_{AB}^0$  et  $n_{AB}^d$  étant spécifiques à une proportion d'espèces A et B, ce paramètre n'est pas le plus pertinent à manipuler [72].

On utilisera donc un paramètre d'ordre similaire décrit par Cowley [71], qui s'exprime de la manière suivante :

$$\alpha^n = 1 - \frac{p_{AB}^n}{c_A c_B} = 1 - \frac{n_{AB}^n}{c_B} \quad (2.9)$$

où  $p_{AB}^n$  est la probabilité de trouver un atome de type B  $n^{ime}$  voisin d'un atome de type



A, alors  $p_{AB}^n = n_{AB}^n c_A$  et  $n_{AB}^n$ , le nombre moyen de voisins mixtes au rang  $n$ . On peut remarquer qu'au rang  $n = 1$ ,  $n_{AB}^1 = m$ . Contrairement au paramètre  $\mu$  qui varie entre 0 et 1,  $\alpha^n$  prend des valeurs spécifiques pour chaque phase et chaque concentration (Tableau 2.2). Il nous permettra donc par la suite de distinguer les différentes phases. Il est utilisable pour d'autres systèmes présentant des phases ordonnées de ce type.

	$\alpha^1$	$\alpha_{L1_0/L1_2}^2$	$\alpha_{A_2B_2/Do_{22}}^2$
$c = 0.25$	-1	1	0.33
$c = 0.5$	-0.33	1	0.33
$c = 0.75$	0.33	1	0.778

TABLE 2.2 – Valeurs des paramètres  $\alpha^1$  et  $\alpha^2$  en fonction de la concentration pour les différentes phases ordonnées. Il permet à l'ordre 1 de caractériser la présence d'une phase ordonnée et à l'ordre 2 de distinguer les différences pouvant exister pour une même concentration.

## 2.2 Modèle énergétique

### 2.2.1 Le modèle d'Ising

Dans le cadre du modèle d'Ising, on écrit l'énergie interne d'un alliage binaire comme une somme d'interaction de paires. L'énergie totale d'un alliage  $A_c B_{1-c}$  s'écrit alors à partir de l'Hamiltonien :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{n,m \neq n} \sum_{i,j} p_n^i p_m^j \epsilon_{nm}^{ij}$$

où :

- $\{p_n^i\}$  l'ensemble des facteurs d'occupation d'un site tel que  $p_n^i = 1$  si le site  $n$  est occupé par un atome de type  $i$  et  $p_n^i = 0$  sinon,
- $\epsilon_{nm}^{ij}$  l'énergie d'interaction entre un atome de type  $i$  sur un site  $n$  et un atome de type  $j$  sur un site  $m$ .

Pour un alliage binaire parfait, on peut noter  $p_n = p_n^A = p_n^B - 1$ . L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = H_0 + \sum_n p_n \sum_{m \neq n} (\tau_{nm} - \epsilon_{nm}) + \sum_{m \neq n} p_n p_m \epsilon_{nm} \quad (2.10)$$

avec :

- $H_0 = \frac{1}{2} \sum_{n,m \neq n} \epsilon_{nm}^{BB}$ ,
- $\tau_{nm} = \frac{1}{2}(\epsilon_{nm}^{AA} - \epsilon_{nm}^{BB})$ ,
- $\epsilon_{nm} = \frac{1}{2}(\epsilon_{nm}^{AA} + \epsilon_{nm}^{BB} - 2\epsilon_{nm}^{AB})$ .

## 2.2.2 Modèle d'Ising en Liaisons Fortes (TBIM)

### 2.2.2.1 En volume

Dans le cas des alliages constitués de métaux de transition, on ne peut décrire simplement l'énergie totale du système comme une somme d'interactions de paires. Cependant, dans le cadre d'un développement en perturbation sur réseau rigide [15, 73], il a été démontré que l'ordre chimique est déterminé par une contribution énergétique qui peut être décrite à l'aide d'un modèle de paires effectives. On obtient ainsi deux termes dont l'un des deux dépend de la configuration chimique. Bien que le terme indépendant soit numériquement le plus important (car il correspond à l'énergie du milieu désordonné), c'est le second qui intervient dans l'étude des phénomènes d'ordre et de ségrégation qui nous intéressent ici. Cette part de l'énergie configurationnelle peut alors s'écrire à l'aide d'un Hamiltonien effectif d'Ising :

$$H^{eff}(p_n^i) = \sum_{n,i} p_n^i h_n^i + \frac{1}{2} \sum_{n,i,j} \sum_{m \neq n} p_n^i p_m^j V_{nm} \quad (2.11)$$

avec :

- $p_n^i$  le facteur d'occupation du site  $n$  par un atome de l'espèce  $i$ ,
- $h_n^i$  un terme de champ local,
- $V_{nm}^{ij}$  un terme d'interaction de paires effectives entre les sites  $n$  et  $m$  et les espèces  $i$  et  $j$ . On note que le terme d'interaction de paires effectives  $V_{nm}^{ij}$  est différent du terme d'interaction  $\epsilon_{nm}^{ij}$  de l'équation 2.10 car il ne permet pas de calculer l'énergie totale du système.

C'est cette approche qui est appelée Modèle d'Ising en Liaisons Fortes : TBIM (Tight Binding Ising Model). Dans le cas d'un alliage binaire on a :  $p_n^A = p_n = 1 - p_n^B$ . On peut alors réécrire l'Hamiltonien comme :

$$dmixtion H^{eff}(p_n) = \sum_n p_n (h_n^{eff} - \sum_{m \neq n} V_{nm}) + \sum_{n,m \neq m} p_n p_m V_{nm} \quad (2.12)$$

On voit apparaître ici :

$$V_{nm} = \frac{1}{2}(V_{nm}^{AA} + V_{nm}^{BB} - 2V_{nm}^{AB}) \quad (2.13)$$

qui est un terme d'interaction de paires effectives influençant, aux premiers voisins, la tendance à l'ordre ou à la démixtion. En effet, si :

- $V_{nm} > 0$ , l'alliage a tendance à l'ordre,
- $V_{nm} < 0$ , l'alliage a tendance à la démixtion.

Dans le cas d'un alliage à tendance à l'ordre, le terme  $V_{nm}$  correspond à l'effet d'alliage favorisant la ségrégation en surface de l'espèce majoritaire.

### 2.2.2.2 En surface

Dans l'équation 2.12, le terme  $h_n^{eff}$  s'écrit :

$$h_n^{eff} = h_n^A - h_n^B + \frac{1}{2}(V_{nm}^{AA} - V_{nm}^{BB}) \quad (2.14)$$

qui, appliqué au cas d'une surface infinie, permet de retrouver la différence d'énergie de surface des deux types d'atomes [73] :

$$\Delta h_0 = h_0^{eff} - h_{volume}^{eff} = \Delta\gamma = \gamma^A - \gamma^B \quad (2.15)$$

Ce terme conduit à la ségrégation de l'espèce ayant la plus faible énergie de surface.

### 2.2.2.3 Les effets de relaxation

On ajoute un dernier terme permettant de tenir compte dans notre modèle des effets de relaxation que l'on ne peut pas traduire sur réseau rigide. Il est évalué à partir d'un modèle tenant compte des relaxations du système (ce qui n'est pas le cas d'un modèle d'Ising), les deux espèces n'étant alors distinguées que par la différence de taille entre les deux atomes. L'introduction de ce terme conduit effectivement à la ségrégation de l'espèce la plus volumineuse.

## 2.2.3 Le paramétrage du TBIM

Il y a trois paramètres du TBIM qui doivent être ajustés : les interactions de paires effectives ( $V^i$ ), le  $\Delta h$  qui est un effet de surface et  $\Delta h^{relax}$  pour la relaxation.

### 2.2.3.1 Le paramétrage des interactions de paires effectives.

On a le choix de la portée des interactions de paires effectives. Le potentiel de paires aux premiers voisins ( $V^1$ ) domine par rapport aux interactions aux seconds, troisièmes et quatrièmes voisins ( $V^2$ ,  $V^3$  et  $V^4$ ). Cependant, pour distinguer la stabilité des phases  $L1_0$  et  $A_2B_2$ , il est nécessaire de considérer les interactions de paires au-delà des premiers voisins [9]. Le choix de ces paramètres d'interactions de paires est donc essentiel. On va choisir  $V^i$  de façon à stabiliser les phases observées expérimentalement au détriment des autres phases existant théoriquement aux mêmes concentrations.

Dans un premier cas simple, pour reproduire les phases ordonnées observées expérimentalement, il suffit d'aller jusqu'aux seconds voisins avec  $V^1 > 0$  et  $V^2 < 0$  [9] (cf fig. 2.4). Cependant, dans l'objectif futur de traiter les relaxations atomiques pour dépasser l'hypothèse du réseau rigide à l'aide d'un potentiel interatomique dans l'approximation du second moment de la densité d'état, on choisit de s'intéresser aux interactions de paires effectives au-delà des seconds voisins. Dans ce cadre, si on calcule les interactions de paires effectives à différents rangs, on constate qu'elles ne s'annulent qu'à partir des quatrièmes voisins. Dans ce cas  $V^1$ ,  $V^2$  et  $V^3$  sont alors positifs. C'est parfaitement cohérent avec l'expression des énergies de formation des phases ordonnées que l'on considère :

— A  $c = 0, 5$  :

$$E_{L1_0} = -4V^1 + 0V^2 - 8V^3(+0V^4 + \dots)$$

$$E_{A_2B_2} = -4V^1 - V^2 - 4V^3(-4V^4 + \dots)$$

soit une différence  $E_{L1_0} - E_{A_2B_2} = V^2 - 4V^3$ ,

— à  $c = 0, 25$  ou  $c = 0, 75$  :

$$E_{L1_2} = -3V^1 + 0V^2 - 6V^3(+0V^4 + \dots)$$

$$E_{Do_{22}} = -3V^1 - \frac{1}{2}V^2 - 4V^3(-2V^4 + \dots)$$

soit une différence  $E_{L1_2} - E_{Do_{22}} = \frac{1}{2}V^2 - 2V^3$ .

Dans un premier temps, un jeu de paramètres ( $V^1$ ,  $V^2$ ) a été obtenu pour :

- ajuster au mieux la température de transition ordre/désordre expérimentale ( $T_c^{exp} = 1100$  K) à l'aide du  $V^1$ ,
- le choix d'un  $V^2$  négatif permet de stabiliser la phase  $L1_0$  [9, 57, 58] (fig. 2.4).

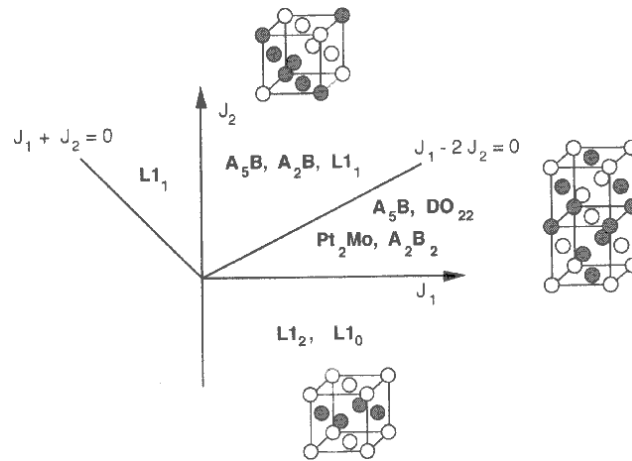


FIGURE 2.4 – Lien entre les valeurs d’interactions de paires (aux premiers et seconds voisins) et ordre chimique [9], pour stabiliser les phases  $L1_0$  et  $L1_2$ , il faut un couple d’interaction tel que  $V_1 > 0$  et  $V_2 < 0$ .

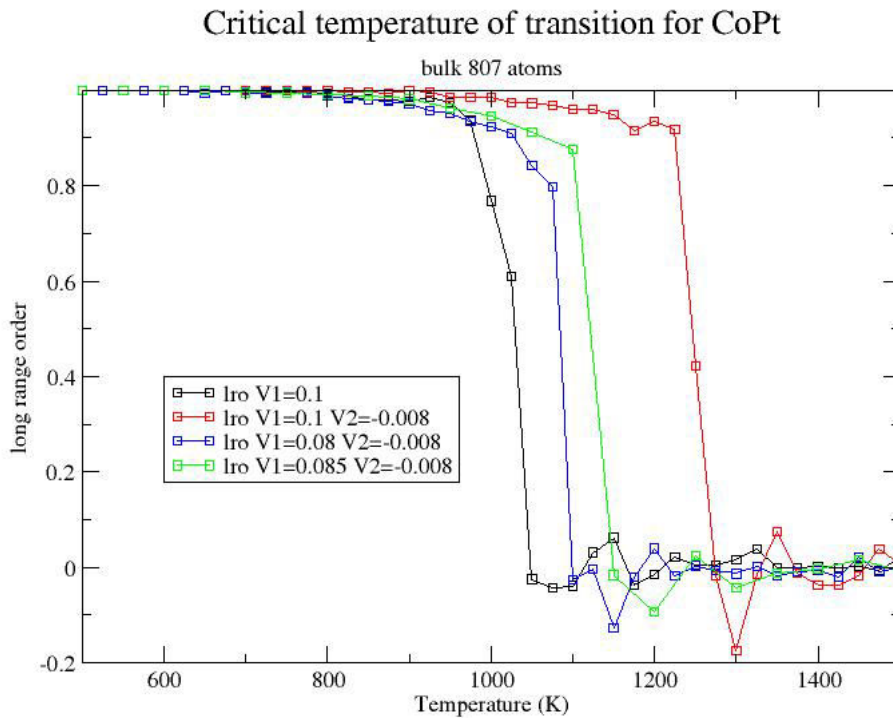


FIGURE 2.5 – Evolution du paramètre d’ordre à longue distance LROP, en fonction de la température, pour une concentration de 50/50. On voit que la température de transition varie en fonction du jeu de paramètres utilisé pour la simulation. Pour le couple de paramètres  $V^1 = 0.08$  eV et  $V^2 = -0.008$  eV, la température de transition ordre/désordre calculée (1100 K) est équivalente à la température de transition mesurée (1100 K).

Le couple de paramètres  $V^1 = 0.08$  et  $V^2 = -0.008$  permet de retrouver la température de transition ordre/désordre la plus proche de la température expérimentale (fig. 2.5).

	$a$ ( $10^{-10}m$ )	$E_{coh}$ (eV/at)	$\gamma^{(111)}$	$\gamma^{(100)}$ (eV/at)/(mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^{(110)}$
Co					
DFT	3,52	-5,35	0,68/2030	0,96/2470	1,31/2400
TB-SMA	3,52	-5,35	0,78/2330	0,94/2425	1,39/2540
Exp.	3,54	-4.45		1,00/2590	
Pt					
DFT	3,98	-5,53	0,64/1500	0,91/1850	1,31/1870
TB-SMA	3,98	-5,53	0,68/1590	0,85/1720	1,30/1870
Exp.	3,92	-5.86		1,19/2480	

TABLE 2.3 – Calcul en DFT et TB-SMA des paramètres de maille, des énergie de cohésion et de surface des métaux purs. Les valeurs expérimentales sont prises à partir de Kittel (Wiley, New York, 1996) et Simmons et Wang (MIT, Cambridge, 1971).

Dans un second temps, on choisit d’ajuster les interactions de paires effectives à partir de calculs issus de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), de potentiels interatomiques semi-empiriques à plusieurs corps (TB-SMA) et des températures de transitions ordre/désordre du diagramme de phase volumique expérimental [10]. Les calculs DFT ont été effectués en utilisant le code VASP dans le cadre de l’approximation GGA et PAW [74–76]. Les électrons de valence  $s$  et  $d$  sont considérés pour chaque espèce (Co et Pt) avec une énergie de coupure de 600 eV en onde plane. L’énergie de cohésion, les paramètres de maille et de surface énergies ont été calculés pour Co et Pt, en utilisant des calculs de spin polarisé (cf tab ).

Nous utilisons également un potentiel semi-empirique dérivé de l’approximation du second moment de la densité d’états dans un modèle de liaison forte (TB-SMA) [77] pour compléter la procédure d’ajustement. Ce potentiel a été ajusté à la fois sur des calculs DFT (cd tab.2.3) et sur le diagramme de phase expérimental de CoPt [10, 11, 32, 35], en particulier afin respecter la températures de transition expérimentale ordre/désordre. C’est une nouvelle version des paramètre par rapport à celle utilisée dans les précédents études [51, 53] où seule la transition ordre/désordre à l’équiconcentration a été étudiée.

Les interactions de paires effectives ont été ajustées à la fois sur des calculs *ab initio* et sur le TB-SMA pour le calcul aux troisièmes voisins, en calculant la différence d’énergie entre l’impureté isolée et les premiers voisins tout en tenant compte des relaxations du système. En faisant cela en DFT et en TB-SMA, les valeurs de  $V^1$  et  $V^2$  sont positives. Le  $V^3$  est ajusté sur des calculs TB-SMA, il est positif et cohérent avec les calculs *ab initio*

EPI ajusté sur	$T_c$	TB-SMA et DFT
$V^1$	0,080	0,069
$V^2$	-0,008	0,016
$V^3$	-	0,016

TABLE 2.4 – Valeurs des interactions de paires effectives utilisées. La colonne de gauche présente les valeurs ajustées sur la température critique de transition  $L1_0/A_1$ . La colonne de droite présente les valeurs ajustées sur les calculs TB-SMA et DFT.

de Chepulsii *et al* [54]. Les valeurs des interactions de paires effectives sont :  $V^1 = 69$  meV,  $V^2 = 16$  meV et  $V^3 = 16$  meV.

On peut calculer la valeur des énergies de formation des différentes phases ordonnées pour les valeurs des interactions de paires effectives choisies, avec le premier choix de paramètre  $V^1 = 80$  meV,  $V^2 = -8$  meV et  $V^3 = 0$  meV, on trouve :

— à  $c = 0,5$  :

$$E_{L1_0} = -4V^1 + 0V^2 - 8V^3 = -0.32eV$$

$$E_{A_2B_2} = -4V^1 - V^2 - 4V^3 = -0.312eV$$

$$\text{Soit une différence } E_{L1_0} - E_{A_2B_2} = V^2 - 4V^3 = -0.008 \text{ eV}$$

— à  $c = 0,25$  ou  $c = 0,75$  :

$$E_{L1_2} = -3V^1 + 0V^2 - 6V^3 = -0.246eV$$

$$E_{D_{o22}} = -3V^1 - \frac{1}{2}V^2 - 4V^3 = -0.242$$

$$\text{soit une différence } E_{L1_2} - E_{D_{o22}} = \frac{1}{2}V^2 - 2V^3 = -0.004 \text{ eV}$$

De la même façon avec le second choix de paramètre,  $V^1 = 69$  meV,  $V^2 = 16$  meV et  $V^3 = 16$  meV, on trouve :

— à  $c = 0,5$  :

$$E_{L1_0} = -4V^1 + 0V^2 - 8V^3 = -0.396eV$$

$$E_{A_2B_2} = -4V^1 - V^2 - 4V^3 = -0.348eV$$

$$\text{Soit une différence } E_{L1_0} - E_{A_2B_2} = V^2 - 4V^3 = -0.048 \text{ eV}$$

— à  $c = 0,25$  ou  $c = 0,75$  :

$$E_{L1_2} = -3V^1 + 0V^2 - 6V^3 = -0.297eV$$

(en eV)	(111)	(100)	arête	sommet
Co(Pt)	-0.21	-0.45	-0.30	-0.28
Pt(Co)	0.05	0.07	0.11	0.17

TABLE 2.5 – Valeurs du paramètre  $\Delta h^{relax}$  obtenues à partir de calcul TB-SMA des énergies de ségrégation. Ici l'impureté ne diffère du volume que par la différence de rayon atomique. On note l'impureté de Pt dans un volume de Co :  $Co(Pt)$  et réciproquement, l'impureté de Co dans un volume de Pt :  $Pt(Co)$ . Les calculs ont été faits sur un polyèdre de Wulff de 1289 atomes.

$$E_{Do_{22}} = -3V^1 - \frac{1}{2}V^2 - 4V^3 = -0.273$$

$$\text{soit une différence } E_{L_{12}} - E_{Do_{22}} = \frac{1}{2}V^2 - 2V^3 = -0.024 \text{ eV}$$

La présence des  $V^3$  stabilise d'avantage encore les phases  $L_{10}$  et  $L_{12}$  en augmentant l'écart par rapport à la barrière énergétique entre les différentes phases ordonnées à une même concentration.

### 2.2.3.2 Le paramétrage des effets de relaxation et de surface.

Pour la ségrégation de surface, on peut remarquer que l'énergie de surface du Platine calculée en DFT est inférieure à celle de Co, ce qui est en faveur de la ségrégation de surface du platine, comme cela a déjà été montré par Dannenberg [44]. Cependant, expérimentalement, la différence des énergies superficielles est très faible et, par conséquent, leur différence change de signe selon si elle est exprimé en  $eV/at.$  ou en  $mJ/m^2$  du fait de la différence de paramètre de maille entre Co et Pt. Le paramètre  $\Delta h$  qui est égal à la différence d'énergie de surface entre le Co et le Pt est pris égal à  $-0,10$  eV pour les sites de surface. Des calculs en TB-SMA montrent toutefois qu'il existe une différence pour les arêtes et les sommets du polyèdre de Wulff, l'énergie de surface est alors respectivement prise égale à  $-0,11$  et  $-0,19$  eV en faveur de la ségrégation du Pt.

Le dernier paramètre à ajuster est  $\Delta h^{relax}$ , il tient compte des effets de relaxation liés à la différence de taille des deux éléments. L'énergie de ségrégation est calculée en utilisant des simulations de dynamique moléculaire trempée et de TB-SMA. Ici, l'impureté ne diffère de la matrice que par son rayon atomique.  $\Delta h^{relax}$  est calculé dans les deux limites diluées pour les différents sites du polyèdre de Wulff (cf tab.2.5).



## 2.3 Méthodes statistiques

### 2.3.1 Simulations Monte Carlo

La méthode Monte Carlo a été développée durant la fin de la première moitié du  $XX^{\text{ième}}$  siècle dans le cadre du projet Manhattan par Nicholas Metropolis et Stanislas Ulam et fut publiée pour la première fois en 1949 [78–80].

La méthode Monte Carlo permet de réaliser des simulations numériques en introduisant un facteur aléatoire mais aussi de calculer numériquement des grandeurs en utilisant une méthode aléatoire.

En mécanique statistique, on utilise la méthode de Monte Carlo afin d'explorer efficacement un espace des phases généralement très grand. Celle-ci permet de calculer des moyennes d'observable,  $O(\omega)$  associées à une configuration  $\omega$ , en parcourant une petite partie de l'espace des phases. Parmi les configurations possibles, celles parcourues sont celles qui ont le plus de poids statistique. Par définition, une moyenne d'observable s'écrit :

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_{\omega} \Omega(\omega) O(\omega)}{\sum_{\omega} \Omega(\omega)} \quad (2.16)$$

Dans un système ergodique, cette moyenne d'ensembles correspond à la moyenne temporelle où  $\langle O \rangle = \overline{O}_{t \rightarrow \infty}$

Pour calculer  $\langle O \rangle$ , on construit ainsi une chaîne de Markov des configurations  $(\omega_n)$ . Si le processus est ergodique, on peut alors écrire :

$$\langle O \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} O(\omega_n)$$

La moyenne de l'observable se résume alors à une simple moyenne arithmétique de l'observable sur l'ensemble des configurations. Par construction, le système passe d'un état  $\omega_i$  (de probabilité  $p(\omega_i)$ ) vers un état  $\omega_j$  de probabilité  $p(\omega_j)$  avec une probabilité de passage  $W(\omega_i \rightarrow \omega_j)$ . On peut alors écrire l'évolution du système dans le temps à l'aide de l'équation maîtresse en fonction des probabilités de transition :

$$\frac{\delta p(\omega_j, t)}{\delta t} = \sum_{\omega_j} W(\omega_i \rightarrow \omega_j) p(\omega_i, t) + \sum_{\omega_i} W(\omega_j \rightarrow \omega_i) p(\omega_j, t) \quad (2.17)$$

Pour trouver l'équilibre, on utilise une relation suffisante (mais non nécessaire) de l'équation de bilan détaillé :

$$W(\omega_j \rightarrow \omega_i) p(\omega_j, ) = W(\omega_i \rightarrow \omega_j) p(\omega_i) \quad (2.18)$$

L'algorithme de Métropolis définit alors la probabilité de transition entre deux configurations :

$$W(\omega_i \rightarrow \omega_j) = \min\left(1, \frac{p(\omega_j)}{p(\omega_i)}\right) = \min\left(1, e^{\frac{-E\omega_j - E\omega_i}{kT}}\right) \quad (2.19)$$

Passer d'une configuration du système à une autre correspond à une modification du système acceptée avec une probabilité de Boltzmann égale à  $e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$ , ou 1 si l'énergie de la nouvelle configuration est plus basse,  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial (après mise à jour).

Il existe trois types de mises à jour standards :

- le changement chimique de l'atome sur le site considéré (le type de changement dépend de l'ensemble statistique où l'on se trouve),
- le déplacement aléatoire de l'atome,
- la variation de taille de boîte (uniquement pour l'étude du volume).

$$\Delta E = -Nk_B T \ln\left(\frac{V_j}{V_i}\right) + \Delta E_V$$

Où  $V_i$  et  $V_f$  correspondent aux volumes initiaux et finaux et  $\Delta E_V$  à la variation d'énergie due au changement de volume.

Chaque mise à jour du système correspond à un micropas MC (Monte Carlo), on réalise N micropas MC pour faire un macropas MC. Dans le cadre de ce travail, N est égal au nombre d'atomes composant le réseau (volume ou agrégat). On remarque que le calcul des observables ne peut commencer que lorsque le système s'approche de l'équilibre. Ainsi l'algorithme de Monte Carlo se décompose en deux parties. Dans un premier temps partant d'une configuration initiale, on amène le système près de l'équilibre en faisant un

nombre important de mises à jour (cette étape est appelée *warming*). Ensuite on continue de faire évoluer le système, toujours avec le même algorithme de mises à jour, tout en réalisant les mesures souhaitées.

Dans le cadre du TBIM qui est un modèle sur réseau rigide, il n'y a qu'un seul type de mise à jour proposé, le changement chimique de l'atome par échange ou transmutation.

**Calcul de l'énergie lors des mises à jour :** Le temps de calcul est un paramètre important en physique numérique. Le calcul de l'énergie du système à chaque mise à jour MC, augmente considérablement la durée des simulations numériques et donc leurs coûts. Afin de réduire le temps de calcul, sur réseau rigide, on peut affecter à chaque site une énergie  $E_i$ , qui dépendra de l'occupation du site par l'une ou l'autre des espèces de son voisinage. Dans le cas des agrégats, il faut également tenir compte du type de sites considérés (facettes (111), (100), arête ou sommet). Le calcul de l'énergie du système complet se fait une fois au début d'un macropas, puis de façon régulière mais non systématique, c'est l'énergie locale qui est alors actualisé à chaque micropas.

L'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{tot} = \sum_i E_i$$

Chaque micropas MC modifie localement l'énergie du système, ie jusqu'aux deuxièmes ou troisièmes voisins. A chaque micropas, un changement de nature chimique d'un atome sur un site  $i$  est proposé, l'énergie de site est alors localement modifiée autour de la position. Celle-ci est alors recalculée pour ce site et les sites voisins concernés, l'énergie totale s'écrit alors :

$$E_{tot} = E_{tot-initiale} - \sum_{snm} E_i + \sum_{sm} E_i$$

On note : *snm* : sites non modifiés et *sm* : sites modifiés.

### 2.3.2 Les ensembles statistiques

L'ensemble statistique est défini comme l'ensemble des configurations ou états accessibles par le système thermostaté ou en équilibre avec un réservoir de particules. Dans les paragraphes suivants, on décrit brièvement les deux ensembles statistiques utilisés lors de cette étude :

- L'ensemble canonique permet de simuler l'évolution d'un système fermé sans échange de matière avec le milieu extérieur, l'agrégat est comme isolé. Dans cet ensemble, la mise à jour Monte Carlo est la permutation de deux atomes A et B.
- L'ensemble semi-grand canonique permet de simuler un agrégat en équilibre avec un réservoir. Les échanges d'un atome A (ou B) de l'agrégat avec un atome B (ou A) du réservoir permet à la concentration nominale de la nanoparticule de fluctuer jusqu'à l'équilibre.

### 2.3.2.1 Ensemble canonique

L'ensemble canonique est un ensemble statistique qui permet de considérer un système n'échangeant pas de matière avec l'extérieur, c'est-à-dire que  $N_A = cst$  et  $N_B = cst$ , dont la température et le volume sont fixés. Cet ensemble, dont la concentration est fixée, permet une comparaison directe avec l'expérience. Dans celui-ci, les grandeurs  $N, V, T$  étant fixées, il faut alors optimiser la répartition des atomes pour minimiser l'énergie. La mise à jour du système consiste alors à échanger les positions de deux atomes A et B, sélectionnés aléatoirement.

La fonction de partition s'écrit alors :

$$Z_{N,P,T} = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (2.20)$$

Les simulations dans cet ensemble sont réalisées en parcourant une rampe de température (en chauffe et refroidissement). En suivant l'évolution des différents paramètres d'ordre et de l'énergie, on peut déterminer la température critique de transition ordre/désordre pour une composition donnée.

### 2.3.2.2 Ensemble semi-grand canonique

Dans l'ensemble semi-grand canonique, on fixe le nombre total de particules ( $N_{tot} = cst$ ). Le nombre d'atomes de chaque espèce, noté  $N_A$  et  $N_B$ , est variable tant que  $N_A + N_B = N_{tot}$ . On conserve la différence de potentiel chimique constante avec  $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B = cst$ . Cette méthode permet de simuler une nanoparticule d'alliage en équilibre avec un réservoir de particules A.

Les grandeurs fixées de ce système sont  $\Delta\mu, P, T$  et la fonction de partition dans cet

ensemble s'écrit :

$$Z_{\Delta\mu, P, T} = \sum_j e^{-\beta N(E_j - \Delta\mu c_j)} \quad (2.21)$$

où la somme sur  $j$  représente la somme sur l'ensemble des états tel que  $N_{tot} = cst$  et  $c_j = \frac{N_A}{N_{tot}}$  est la concentration du système.

Pour chaque différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  fixée, le Monte Carlo cherche la configuration énergétique la plus stable et fait converger le système vers une concentration d'équilibre, la mise à jour consistant à "changer" un atome A en un atome B. L'ensemble semi-grand canonique permet donc de rendre compte des échanges d'atomes (transmutations) entre la particule et le réservoir. L'intérêt de mener de telles simulations est de parcourir le diagramme de phase à température constante en faisant varier la différence de potentiel chimique et de déterminer ainsi l'ensemble des phases ( $A_1, L1_0, L1_2$ ) rencontrer à différentes concentrations.



# Chapitre 3

## Diagramme de phase théorique de $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ en volume à l'aide du TBIM

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Les transitions ordre/désordre dans l'ensemble canonique . .</b>	<b>42</b>
3.1.1	Description des simulations . . . . .	42
3.1.2	Caractérisation des transitions ordre/désordre. . . . .	43
<b>3.2</b>	<b>Isothermes dans l'ensemble semi-grand canonique . . . . .</b>	<b>45</b>
3.2.1	Description des simulations . . . . .	45
3.2.2	Isothermes à basse température . . . . .	45
3.2.3	Evolution des isothermes en fonction de la température . . . . .	45
3.2.4	Effet des $V^3$ sur le diagramme de phase . . . . .	48
3.2.5	Commentaires . . . . .	51

---

La connaissance du diagramme de phase d'un alliage est indispensable à la compréhension des propriétés thermodynamiques et des différentes phases du système. Deux diagrammes de phase du système  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  ont été construits à partir de simulations Monte Carlo réalisées sur réseau rigide en Liaisons Fortes (TBIM) dans les ensembles canonique et semi-grand canonique. Chacun des deux diagrammes de phase a été effectué à partir de jeux de paramètres différents se distinguant par la portée des interactions de paires effectives.

On présentera dans un premier temps les résultats obtenus dans l'ensemble canonique et on déterminera ainsi les températures critiques de transitions entre les phases ordonnées et désordonnées. Dans un second temps, on s'intéressera aux simulations conduites dans l'ensemble semi-grand canonique. Dans cet ensemble statistique, à température donnée et pour une solution solide dont la différence de potentiel chimique est fixée ( $\Delta\mu = \mu_{\text{Co}} - \mu_{\text{Pt}}$ ), on détermine la concentration d'équilibre et la phase ordonnée associée. Cela nous conduit à déterminer un diagramme de phase pour le système Co – Pt.

## 3.1 Les transitions ordre/désordre dans l'ensemble canonique

### 3.1.1 Description des simulations

Les transitions ordre/désordre sont déterminées dans l'ensemble canonique en appliquant une rampe de température soit ascendante, soit descendante. La boîte de simulation représente 8 mailles cfc (de 4 atomes) dans chacune des directions x, y et z soit  $8 \times 8 \times 8 \times 4 = 2048$  atomes. Le choix de la taille de boîte a été fait dans toutes les simulations pour d'une part éliminer les problèmes d'effets de bord bien connus en choisissant une boîte suffisamment grande et d'autre part en tenant compte des limites de temps de calcul (qui augmente avec la taille de boîte). Le Monte Carlo propose des échanges entre la nature des atomes sur les différents sites du réseau. A chaque macropas Monte Carlo, on propose autant d'échanges qu'il y a d'atomes dans la boîte de simulation. Chaque échange correspond à un micropas. Les moyennes sont réalisées après cinq à dix mille macropas de mise à l'équilibre du système et sur dix mille à trente mille macropas après avoir atteint l'équilibre, soit entre vingt et soixante millions de micropas. Les taux d'acceptation des



modifications sont compris entre 0,6 et 0,8.

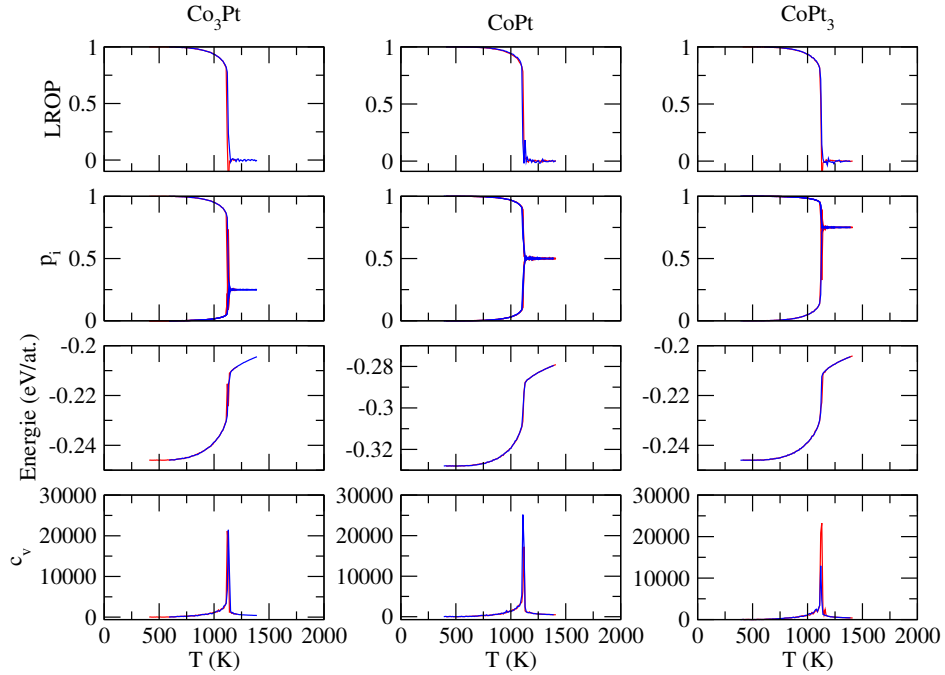
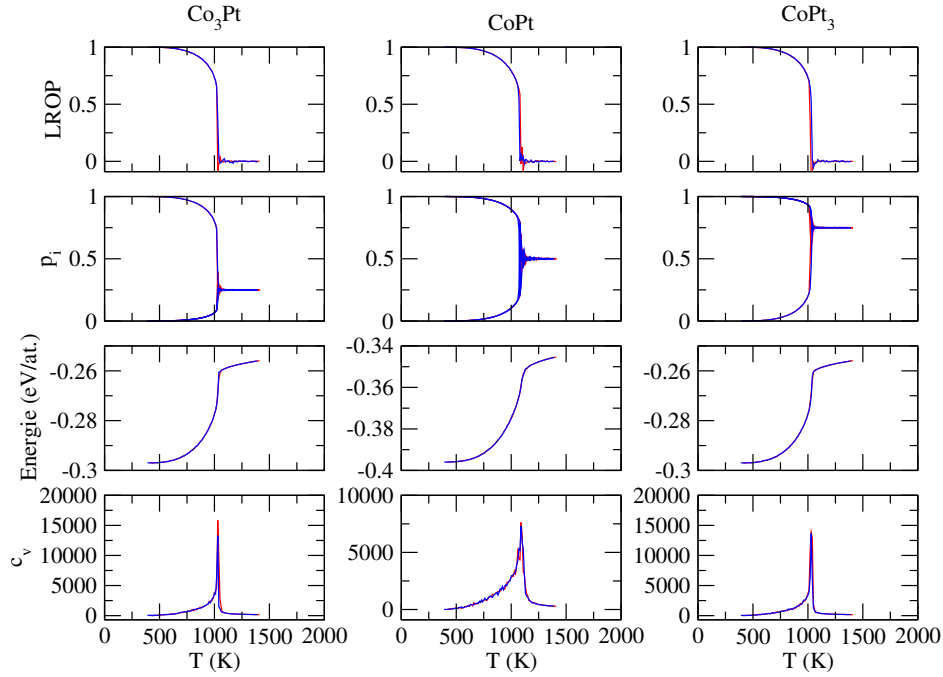


FIGURE 3.1 – Transitions ordre/désordre pour les alliages  $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $\text{CoPt}$  et  $\text{CoPt}_3$  en TBIM ( $V^1$ ,  $V^2$ ). La première ligne représente le paramètre d'ordre à longue distance (LROP), la seconde ligne les occupations par sous-réseaux ( $p_i$ ,  $i = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ), la troisième ligne l'énergie par atome et la dernière la chaleur spécifique ( $c_v$ ). Les courbes en rouge correspondent aux simulations où l'on chauffe, en partant de la phase ordonnée, les courbes en bleu aux simulations où l'on refroidit en partant de la phase désordonnée, les deux courbes sont indistingables.

### 3.1.2 Caractérisation des transitions ordre/désordre.

Les températures critiques de transition ordre/désordre déterminées à partir des courbes des figures 3.1 et 3.2 sont très voisines de 1100 K qui est la température expérimentale de transition entre les phases  $L1_0$  et  $A_1$  sur laquelle ont été ajustés les paramètres (fig. 3.1). La transition semble du premier ordre car les courbes présentent bien une variation brutale. Si on regarde plus en détail ces transitions, on a une légère différence entre les  $T_c$  des phases  $L1_2$  et  $L1_0$ , retrouvée aussi d'un type de paramétrage à l'autre (cf. Tab. 3.1). Avant de s'ordonner complètement, la valeur limite atteinte par le paramètre LROP est un peu plus grande pour les interactions de paires effectives aux seconds voisins (0.80) que pour celles aux troisièmes voisins (0.6). On remarque que les courbes représentant


 FIGURE 3.2 – Transitions ordre/désordre pour les alliages  $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $\text{CoPt}$  et  $\text{CoPt}_3$  en TBIM ( $V^1, V^2, V^3$ ).

	$V^1, V^2$	$V^1, V^2, V^3$	Expérimentales
$\text{Co}_3\text{Pt}$	1120 K	1030 K	831 K
$\text{CoPt}$	1110 K	1080 K	1100 K
$\text{CoPt}_3$	1120 K	1030 K	1020 K

TABLE 3.1 – Températures critiques expérimentales et déterminées en Monte Carlo avec les interactions de paires aux seconds et aux troisièmes voisins

les simulations en chauffe ou en refroidissement sont bien superposées quelle que soit la portée des interactions de paires effectives.

Les températures de transition des phases ordonnées  $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{CoPt}_3$  sont équivalentes car le modèle est entièrement symétrique entre les phases  $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{CoPt}_3$ , à la différence des modèles en CVM tel qu'obtenus par Sanchez [12] mais qui prennent en compte le magnétisme. Les températures calculées sont toutes fois proches des valeurs expérimentales.

## 3.2 Isothermes dans l'ensemble semi-grand canonique

Une fois les températures de transition ordre/désordre déterminées, il faut encore déterminer les limites de concentration des différentes phases ordonnées pour construire le diagramme de phase. Ces limites sont obtenues par l'étude systématique des différents isothermes du système. A une même température, on caractérise la présence des phases (ordonnées ou non) et des zones de biphasage par l'étude de l'évolution de la concentration des sous-réseaux en fonction de la concentration nominale du système.

### 3.2.1 Description des simulations

Comme nous l'avons décrit précédemment, les simulations Monte Carlo dans l'ensemble semi-grand canonique permettent de changer la nature chimique d'un élément sur chaque site jusqu'à équilibrer la concentration pour un  $\Delta\mu$  donné. En balayant l'ensemble des  $\Delta\mu$ , on parcourt l'ensemble des concentrations en Pt entre 0 et 1. Les simulations sont réalisées sur des boîtes de 2048 atomes, d'un cube de 4 mailles d'un réseau fcc. Les moyennes sont réalisées sur cinq à dix mille macropas Monte Carlo avec un taux d'acceptation des modifications compris entre 0.6 et 0.8. Les 5000 premiers macropas servant à porter le système à l'équilibre.

### 3.2.2 Isothermes à basse température

L'isotherme à 100 K dans le modèle aux seconds voisins (Fig. 3.3) présente des paliers pour chacune des concentrations  $c = 0.25$ ,  $c = 0.5$  et  $c = 0.75$ . Les phases correspondantes sont caractérisées par les paramètres d'ordre  $\alpha^1$  et  $\alpha^2$  (Tab. 2.2). Les valeurs de  $\alpha^1$  sont caractéristiques des phases  $L1_2/Do_{22}$  et  $L1_0/A_2B_2$  et  $\alpha^2 = 1$  permet d'exclure les phases  $Do_{22}$  et  $A_2B_2$ . L'occupation des sous-réseaux à 100 K montre clairement une alternance de plans mixtes et purs à  $c = 0.25$  et à  $c = 0.75$ , et une alternance de plans purs à  $c = 0.5$ , ce qui confirme à longue distance les informations données par les paramètres à courte distance  $\alpha^1$  et  $\alpha^2$ .

### 3.2.3 Evolution des isothermes en fonction de la température

A 300 K, l'occupation des sous-réseaux (cf Fig. 3.4) montre la présence de zone de bistabilité (aussi appelée biphasage, zones hachurées sur la figure) entre les phases  $A_1/L1_2$ ,

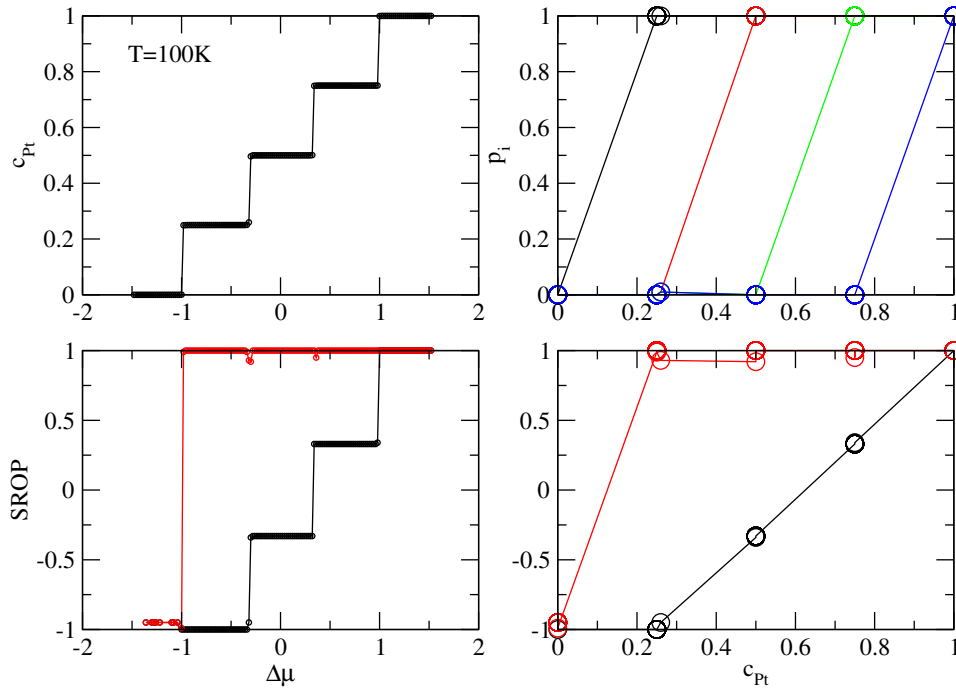


FIGURE 3.3 – Isothermes à 100 K en  $(V^1, V^2)$  représentant en haut : à gauche la concentration nominale en fonction de la différence de potentiel chimique et à droite l'occupation des sous-réseaux en fonction de la concentration nominale. En dessous, le paramètre d'ordre à courte distance caractérise les différentes phases ordonnées  $L1_2$ ,  $L1_0$  et  $L1_2$  en fonction de la différence de potentiel chimique à gauche et de la concentration en Pt à droite.

$L1_2/L1_0$  et symétriquement autour de la concentration 50/50. La phase  $A_1$  est facilement identifiable car caractérisée par l'équiconcentration des sous-réseaux. On remarque qu'il y a une diminution des zones hachurées avec l'augmentation de la température au delà de 100 K. Le passage de la phase  $L1_2$  riche en Co à la phase  $L1_0$  puis de la  $L1_0$  à la  $L1_2$  riche en Pt se fait alors continuellement.

On reporte systématiquement les concentrations entre deux zones ( $A_1$ /biphasage ou phase ordonnée/biphasage) (Tab. 3.2). Les limites de phases ainsi obtenues à partir des peuplements des sous-réseaux, pour différentes températures, conduisent à l'élaboration du diagramme de phase comme le montre la figure 3.5 dans un modèle d'interactions de paires effectives en  $(V^1, V^2)$ .

On retrouve l'allure générale du diagramme de phase expérimental, avec en particulier

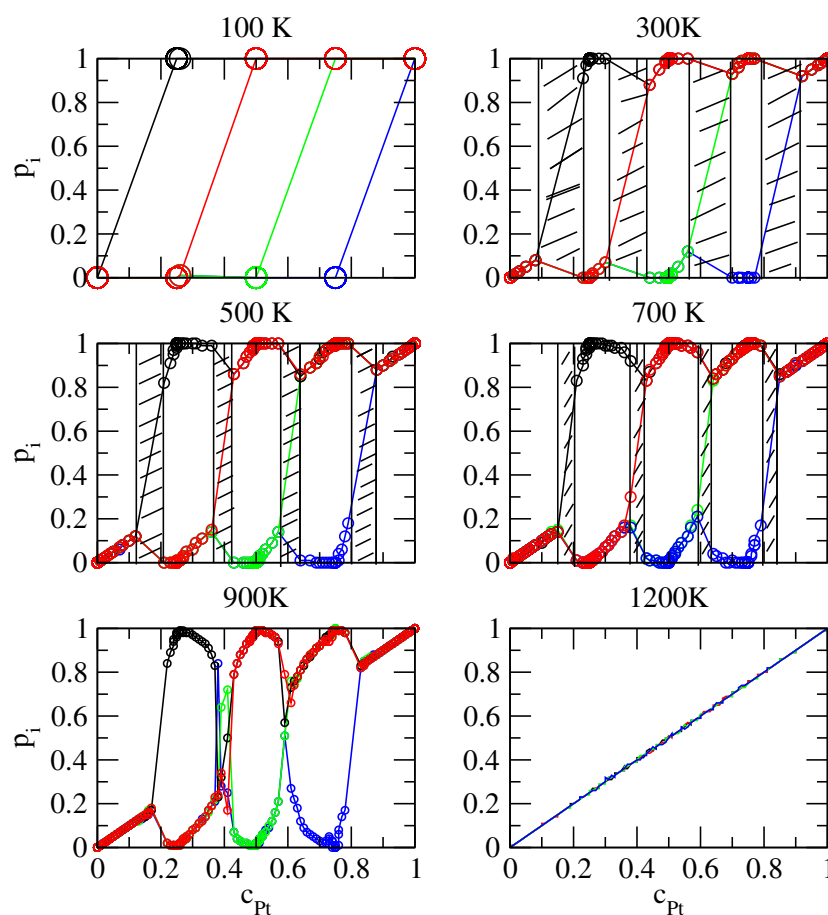
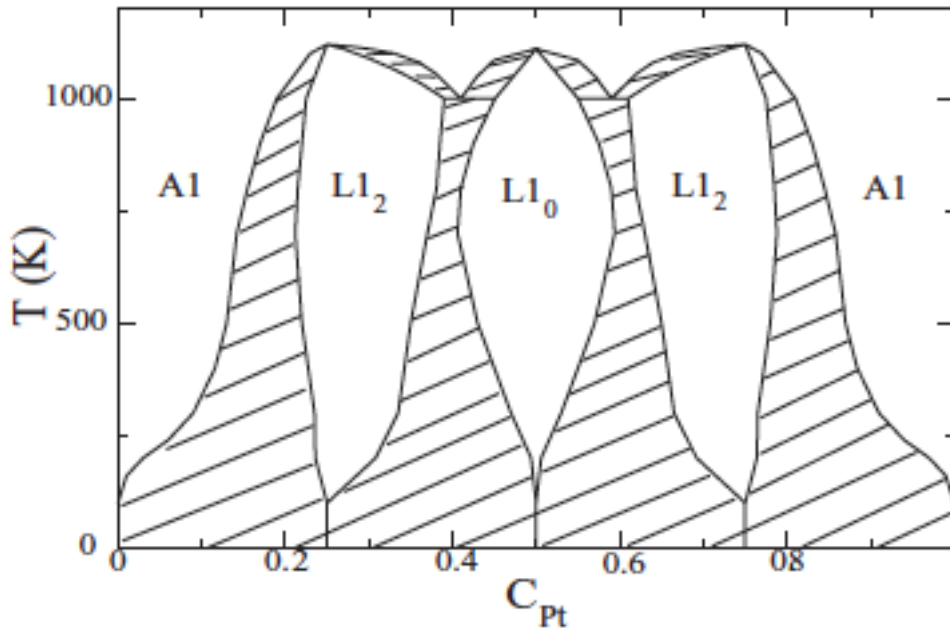


FIGURE 3.4 – Isothermes à différentes températures en  $(V^1, V^2)$  représentant l'occupation des sous-réseaux en fonction de la concentration nominale en Pt. Les zones hachurées représentent les zones de bistabilité (co-existence de phases).

la présence des phases ordonnées  $L1_0$  et  $L1_2$  aux concentrations  $c = 0,5$  et  $c = 0,75$ . La température de transition  $L1_0/A_1$  est en accord avec les résultats expérimentaux. On note cependant que le diagramme de phase théorique est symétrique autour de la concentration  $c = 0,5$  ce qui est dû au paramétrage du TBIM qui ne tient pas compte de la concentration dans le paramétrage des interactions de paires effectives. Néanmoins, la phase  $L1_0$  étant bien caractérisée et comparable aux données expérimentales, on peut valider l'approche qui est faite ici.

	$A_1/\text{BP}$	$\text{BP}/L1_2$	$L1_2/\text{BP}$	$\text{BP}/L1_0$	$L1_0/\text{BP}$	$\text{BP}/L1_2$	$L1_2/\text{BP}$	$\text{BP}/A_1$
100K	-	0.25	0.25	0.5	0.5	0.75	0.75	-
300K	0.08	0.23	0.30	0.44	0.56	0.70	0.77	0.92
500K	0.12	0.21	0.36	0.43	0.57	0.64	0.79	0.88
700K	0.15	0.21	0.38	0.43	0.57	0.67	0.79	0.85
900K	0.17	0.22	0.38	0.43	0.57	0.67	0.79	0.83
1200K	-	-	-	-	-	-	-	-

 TABLE 3.2 – Limites de phase obtenues par le peuplement des sous-réseaux (en  $V_1, V_2$ ) pour certaines températures.

 FIGURE 3.5 – Diagramme de phase en  $(V^1, V^2)$ .

### 3.2.4 Effet des $V^3$ sur le diagramme de phase

Prenons l'exemple de l'isotherme du système à 100 K (cf fig. 3.6 et fig. 3.7). Sur la figure 3.6, les courbes en  $V^3$  se distinguent par la présence de paliers de concentration intermédiaire correspondant à des valeurs particulières des paramètres d'ordre  $\alpha^1$  et  $\alpha^2$ . Figure 3.7, les trois premières courbes se différencient de l'isotherme à 100 K présenté au paragraphe précédent (en  $V^1, V^2$ ) par la présence de paliers à des concentrations intermédiaires des phases  $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $\text{CoPt}$  et  $\text{CoPt}_3$ . Une étude des paramètres d'ordre à courte distance aux premiers et seconds voisins (cf figure 3.8) confirme l'existence des phases  $L1_0$  et  $L1_2$  pour respectivement les concentrations  $\text{CoPt}$  et  $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $\text{CoPt}_3$ . On note que ces paliers de concentration intermédiaire se signalent par une valeur particulière des paramètres d'ordre à courte distance. Le fait d'introduire les interactions de paires

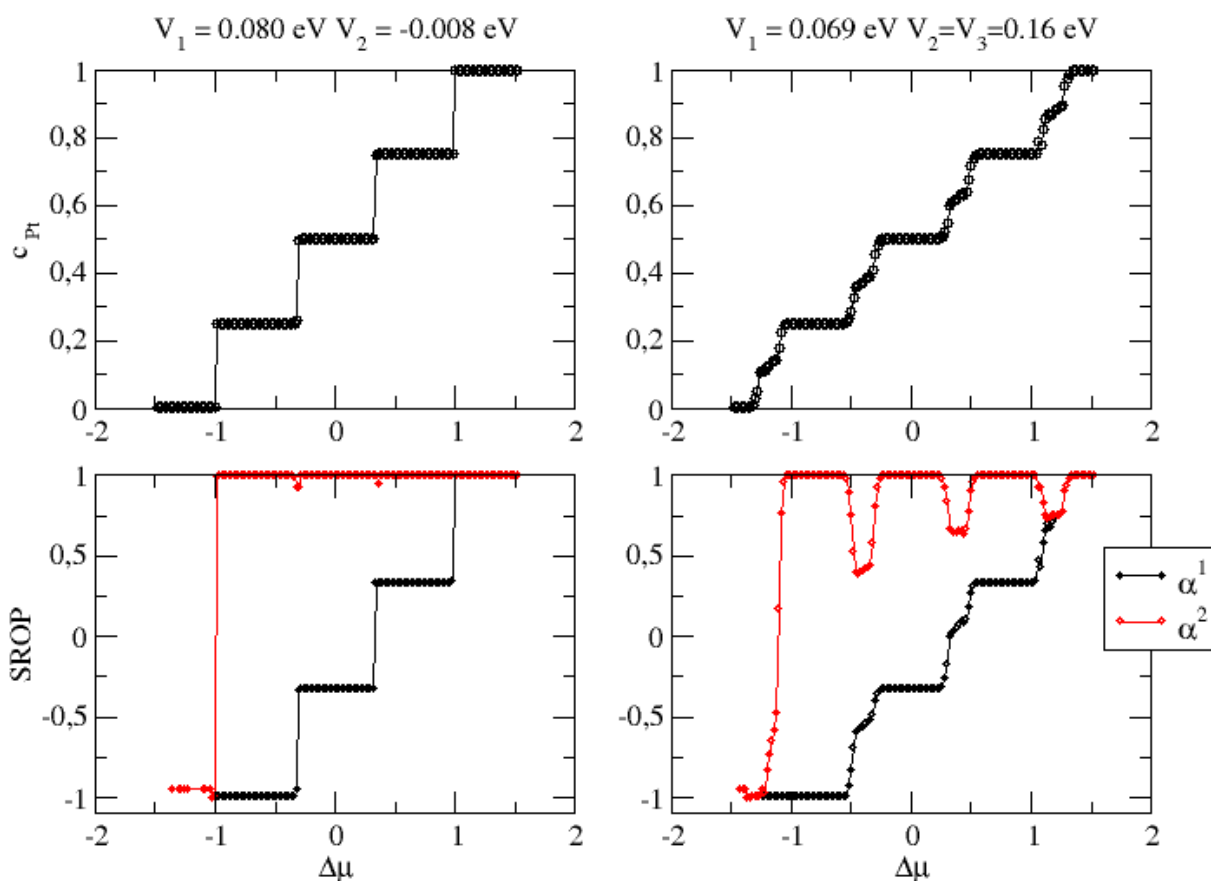


FIGURE 3.6 – Evolution de la concentration du système et des paramètres d'ordre à courte distance  $\alpha^1$  et  $\alpha^2$  en fonction de la variation de potentiel chimique pour les deux jeux de paramètres. On remarque, pour les courbes de droite, la présence de palier à des concentrations intermédiaires liés à la prise en compte des troisièmes voisins pour les interactions de paires effectives

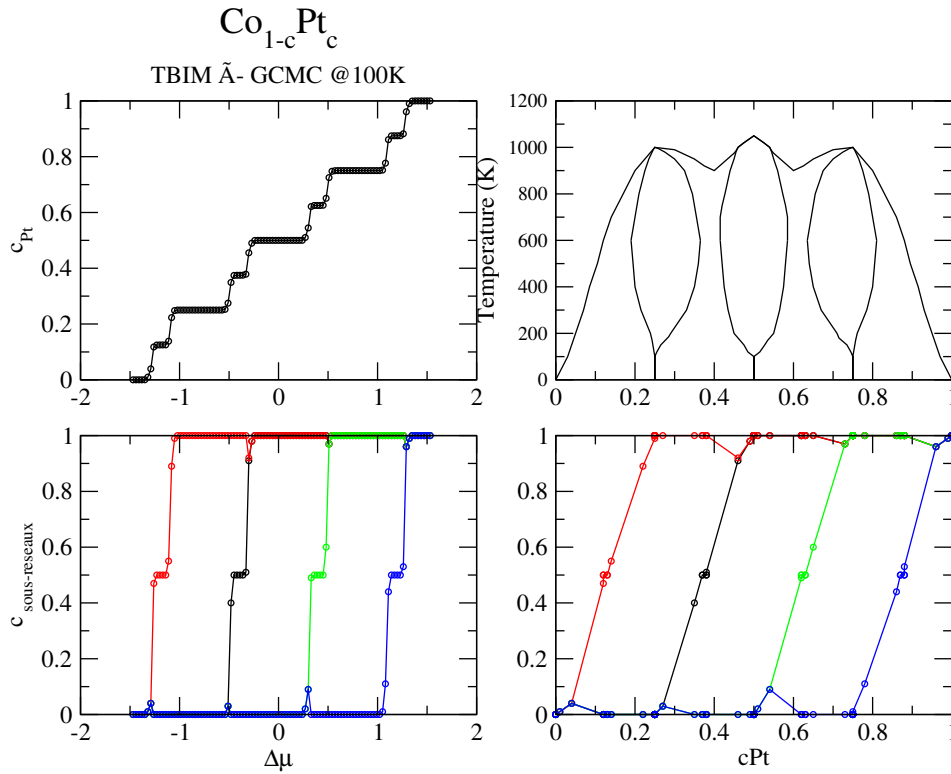


FIGURE 3.7 – Isothermes à 100 K. La figure en haut à gauche représente l'évolution de la concentration en platine en fonction de la différence de potentiel chimique. En bas à gauche, on trouve l'évolution de la concentration en platine par sous-réseaux toujours en fonction de la différence de potentiel chimique. En bas à droite est présenté l'évolution de la concentration des sous-réseaux en fonction de la concentration nominale du système en platine. On réalise dans un premier temps un diagramme de phase ne tenant pas compte de ces plateaux de concentration et présenté en haut à gauche.

effectives aux troisièmes voisins induit l'apparition d'une nouvelle phase  $L'$  à très basse température. Cette phase est caractérisée par l'occupation partiel d'un sous-réseau. Elle disparaît au delà de 300 K dans les zones très riche en Co et très riche en Pt et à partir de 500 K autour de l'équiconcentration (cf. Fig. 3.12).

L'évolution des sous-réseaux en fonction de la température permet de déterminer les zones de bistabilité pour différentes températures. A 100 K, la présence de ces paliers pour les concentrations  $c = 0.25$ ,  $c = 0.5$  et  $c = 0.75$  (cf. figure 3.9) indique la présence de phases ordonnées pour les trois concentrations attendues. On remarque la présence à très basse température de palier entre ces phases ordonnées connues. L'évolution des sous-réseaux permet de constater que ces paliers intermédiaires correspondent à la concen-



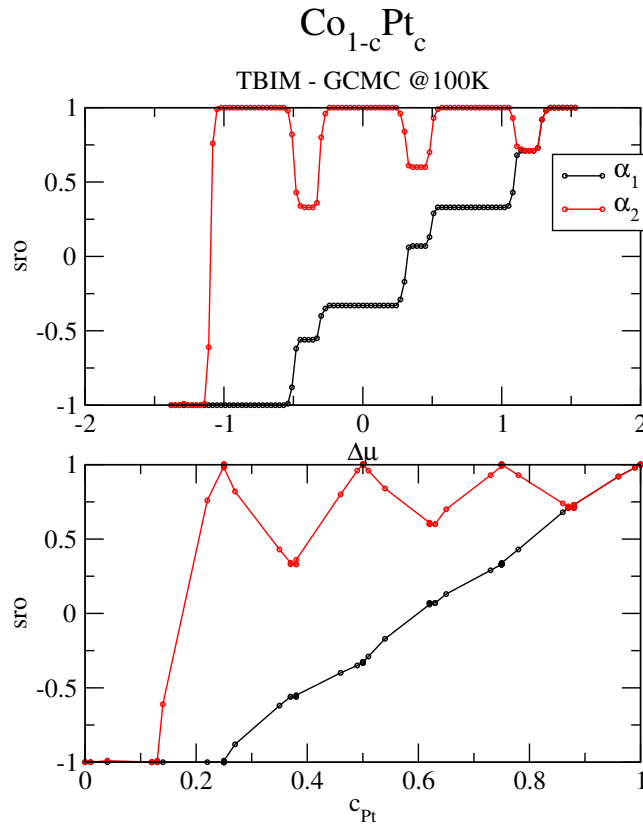


FIGURE 3.8 – Evolution des paramètres d'ordre à courte distance ( $\alpha^1$  et  $\alpha^2$ ) en fonction de la variation de potentiel chimique et de la concentration nominale en Pt.

tration  $c = 0.5$  sur l'un des sous-réseaux. C'est à dire que l'un des sous-réseaux admet une concentration intermédiaire. La phase  $L'$  est alors caractérisée par un sous-réseau dont la concentration est  $c = 0.5$  (cf. fig. 3.10).

L'évolution de la concentration des sous-réseaux en fonction de la concentration nominale montre que la phase  $L'$  disparaît entre 300 K et 500 K (cf. fig. 3.11). Cela nous conduit alors à construire le diagramme de phase du système en tenant compte de l'influence des troisièmes voisins (cf. fig. 3.12).

### 3.2.5 Commentaires

Le TBIM permet, grâce aux simulations Monte Carlo, de retrouver l'allure du diagramme de phase expérimental. On retrouve en particulier les deux phases  $L1_0$  et  $L1_2$  pour les concentrations  $c = 0.5$  et  $c = 0.75$ . Le paramétrage du TBIM ne tenant pas

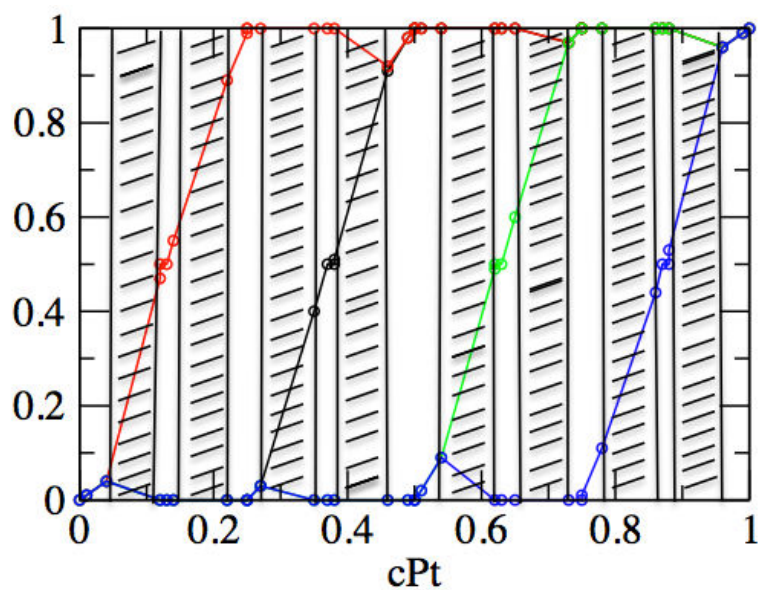


FIGURE 3.9 – Isothermes en  $(V^1, V^2, V^3)$  à 100 K représentant l'occupation des sous-réseaux en fonction de la concentration nominale en Pt. Les zones hachurées représentent les zones de bistabilité (co-existence de phases).

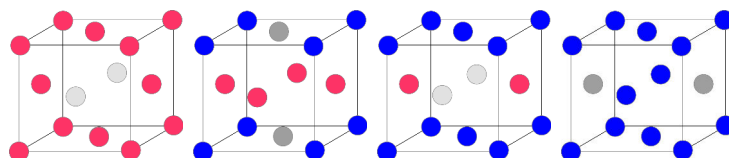


FIGURE 3.10 – Les différentes phases  $L'$  du diagramme de phase, en gris le sous-réseau dont la composition est variable.

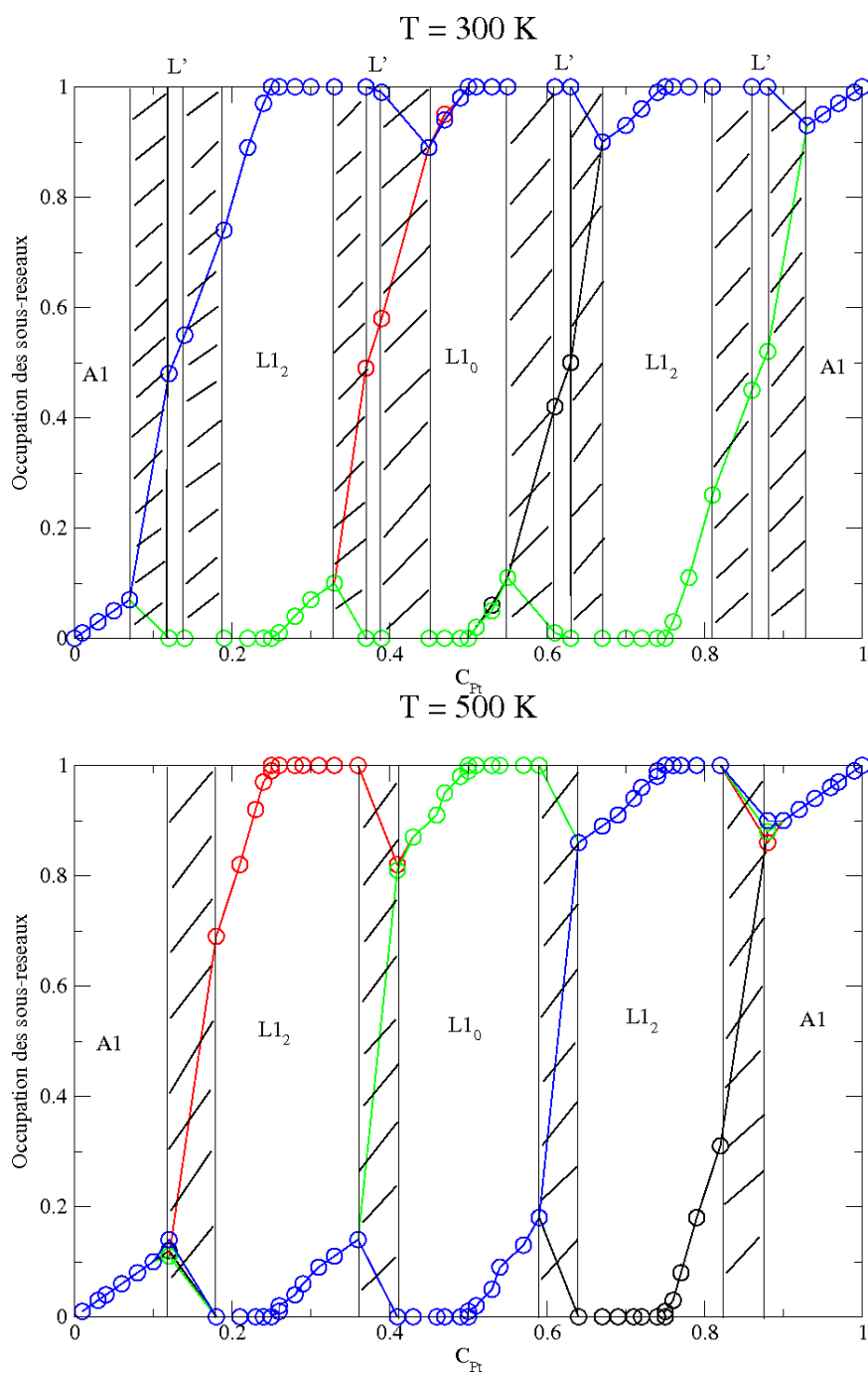


FIGURE 3.11 – Isothermes en  $(V^1, V^2, V^3)$  représentant l'occupation des sous-réseaux en fonction de la concentration nominale en Pt. Les zones hachurées représentent les zones de bistabilité (co-existence de phases).

compte de la concentration du système en platine, le diagramme de phase théorique est donc symétrique autour de la concentration  $c = 0.5$  et implique la présence d'une phase ordonnée  $L1_2$  à la concentration  $c = 0.25$ .

La modification du paramétrage des interactions de paires effectives, en tenant compte des effets aux troisièmes voisins, induit la présence de nouvelles phases ordonnées intermé-

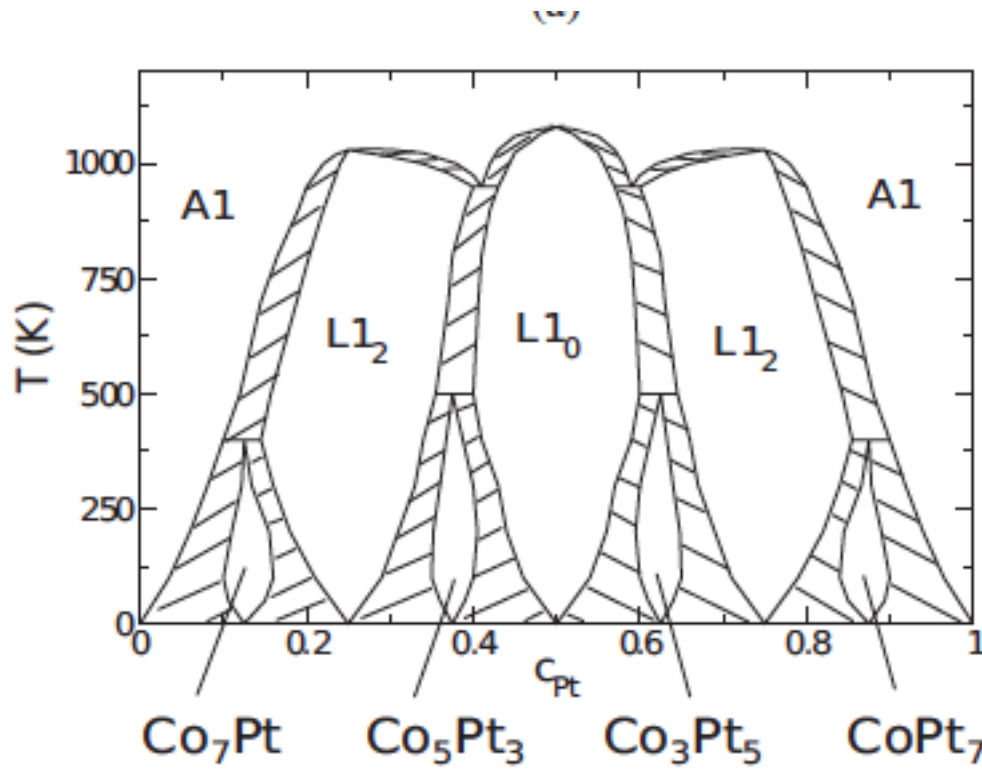


FIGURE 3.12 – Diagramme de phase en  $(V^1, V^2, V^3)$ .

diaires à très basse température. Elles se trouvent aux concentrations  $c = 0.125$ ,  $c = 0.357$ ,  $c = 0.625$  et  $c = 0.857$  caractérisées par un sous-réseau dont la concentration est autour de  $c = 0.5$ .





# Chapitre 4

## Agrégats de CoPt

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>La cristallographie des polyèdres de Wulff de 405 et 1289 atomes . . . . .</b>	<b>58</b>
<b>4.2</b>	<b>Etude de la surface infinie . . . . .</b>	<b>59</b>
4.2.1	Etude de surfaces infinies (111) et (100) à haute température .	60
4.2.2	Etudes des surfaces à basse température . . . . .	62
<b>4.3</b>	<b>Etude des isothermes de ségrégation des agrégats . . . . .</b>	<b>68</b>
4.3.1	Caractérisation de la ségrégation de surface . . . . .	68
<b>4.4</b>	<b>Etude de l'ordre à courte distance au coeur de l'agrégat . . .</b>	<b>70</b>
<b>4.5</b>	<b>Etude des isothermes de ségrégation à basse température. . .</b>	<b>73</b>
4.5.1	Ordre au coeur et ségrégation de surface : une histoire de synergie	78
4.5.2	Ségrégation et effets de taille de l'agrégat . . . . .	80

---

## 4.1 La cristallographie des polyèdres de Wulff de 405 et 1289 atomes

Dans le cadre de ce travail, les simulations numériques ont été conduites sur des agrégats constitués de 405 et 1289 atomes. Ces deux valeurs correspondent à un nombre magique pour le polyèdre de Wulff, c'est à dire que toutes ses couches sont complètes. On part d'un octaèdre qui ne comporte que des facettes (111) mais qui présente six sommets anguleux que l'on tronque laissant apparaître les facettes (100), la troncature visant à optimiser l'aspect sphérique de l'agrégat.

Les facettes d'un polyèdre de Wulff vérifient la relation :

$$\frac{\sigma_{hkl} S_{hkl}}{h_{hkl}} = \text{constant}$$

avec :

- $h, k, l$  : les indices de Miller de la surface,
- $\sigma_{hkl}$  : la tension de surface,
- $S_{hkl}$  : l'aire de la facette,
- $h_{hkl}$  : la distance de la facette au centre de la nanoparticule.

On différencie les atomes sur les sites de surface (arêtes, sommets, facettes (100) et (111)) des atomes de coeur (cf fig. 4.2). On trouve, présenté dans le tableau 4.1, le nombre d'atomes par site pour différentes tailles d'agrégat.

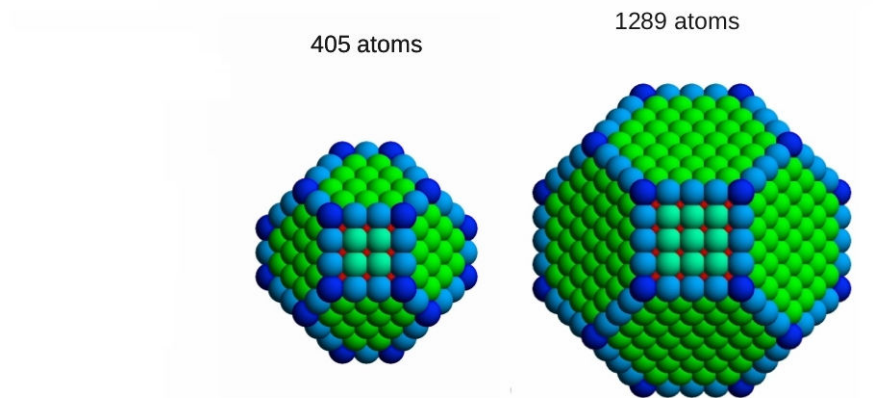


FIGURE 4.1 – Polyèdres de Wulff - 405 et 1289 atomes, en bleu foncé les sommets, en bleu clair les arêtes, en vert les facettes (111), en turquoise les facettes (100).



sites	PW 405 atomes	PW 1289 atomes
total	405 (93 ; 104 ; 104 ; 104 )	1289 (341 ; 312 ; 316 ; 316)
coeur	201 (57 ; 48 ; 48 ; 48 )	807 ( 195 ; 204 ; 204 ; 204 )
surface	204 (36 ; 56 ; 56 ; 56)	482 (146 ; 112 ; 112 ; 112)
sommets	24 ( 0 ; 8 ; 8 ; 8 )	24 ( 0 ; 8 ; 8 ; 8 )
arêtes	60 (12 ; 16 ; 16 ; 16)	108 (36 ; 24 ; 24 ; 24)
(100)	24 (0 ; 8 ; 8 ; 8)	54 (30 ; 8 ; 8 ; 8)
(111)	96 (24 ; 24 ; 24 ; 24)	296 (56 ; 80 ; 80 ; 80)

TABLE 4.1 – Nombre d’atomes par type de site et par sous-réseau (entre parenthèses  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ ) pour deux polyèdres de Wulff de 405 et de 1289 atomes

On remarque que la part de la surface totale par rapport au coeur varie en fonction de la taille de l’agrégat. Dans le cas du petit agrégat de 405 atomes, la surface représente 50,4% de l’agrégat total, et respectivement 6% et 24% pour les facettes (100) et (111). Pour l’agrégat de 1289 atomes, la surface représente 37% de l’agrégat et les facettes (100) et (111) 4% et 23%. La surface représente une part importante des nanoparticules.

Comme pour le volume, on s’intéressera également à l’évolution de la concentration par site et par sous-réseau en fonction de  $\Delta\mu$  ou de  $c_{Pt}$  dans l’ensemble semi-grand canonique (on précisera si l’on s’intéresse à la concentration de coeur ou à la concentration nominale de la nanoparticule). Le paramètre d’ordre à courte distance permettra de caractériser la présence d’une phase ordonnée au coeur des agrégats à différentes concentrations.

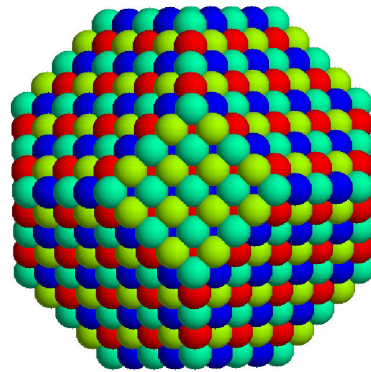


FIGURE 4.2 – Représentation des sous-réseaux d’un polyèdre de Wulff de 1289 atomes.

## 4.2 Etude de la surface infinie

Avant de s’intéresser au cas des facettes (100) et (111) de l’agrégat, on présente les résultats obtenus dans le cadre des surfaces infinies équivalentes pour des interactions de

paires effectives aux troisièmes voisins.

### 4.2.1 Etude de surfaces infinies (111) et (100) à haute température

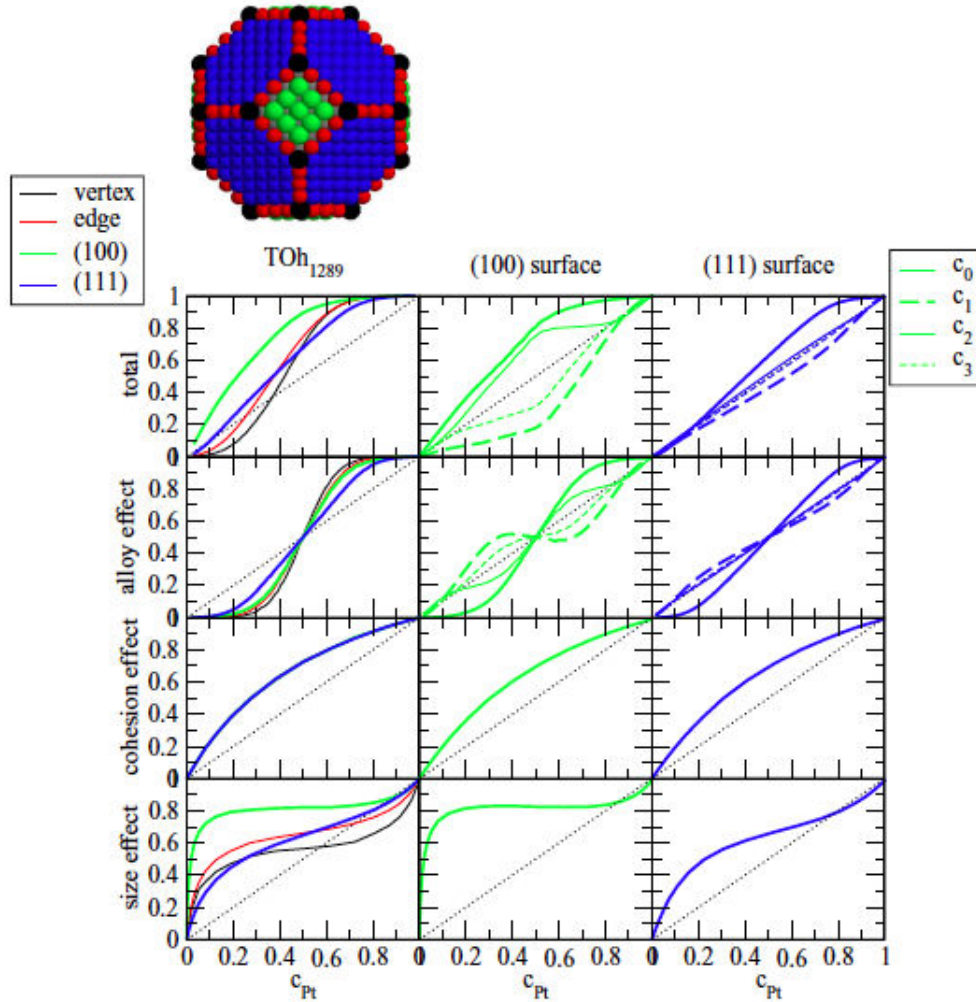


FIGURE 4.3 – Evolution des isothermes de ségrégation à 1200 K pour les sites de surface d'un polyèdre de Wulff de 1289 atomes de  $Co_{1-c}Pt_c$  et pour les surfaces infinies du même système. On présente la décomposition des différents moteurs de la ségrégation (effet d'alliage, de surface et de taille). Dans le cas de l'agrégat, la concentration  $c_{Pt}$  est la concentration de coeur de l'agrégat afin de permettre une meilleure comparaison des courbes de l'agrégat avec celles des surfaces correspondantes.

Les simulations Monte Carlo ont été réalisées pour la surface (111) avec une boîte constituée de 30 plans de 100 atomes et des conditions périodiques suivant les directions  $x$  et  $y$ . Pour la surface (100), les simulations sont réalisées à partir d'une boîte de 29 plans de 128 atomes avec des conditions périodiques dans les directions  $x$  et  $y$ .

On réalise des simulations Monte Carlo dans l'ensemble semi-grand canonique pour étudier les isothermes de ségrégation du platine à haute température. A 1200 K, au delà de

la température de transition ordre/désordre, le système est désordonné et l'on peut suivre la concentration plan par plan.

On trace l'évolution de la concentration des quatre premiers plans pour les surfaces (100) et (111) (fig. 4.3). Pour ces deux surfaces, on note la ségrégation du Pt en surface, qui est plus importante dans le cas de l'orientation (100) que dans celui de l'orientation (111). On remarque un profil oscillant retrouvé expérimentalement [19–22,40] (fig. 4.4) et caractéristique des systèmes à tendance à l'ordre.

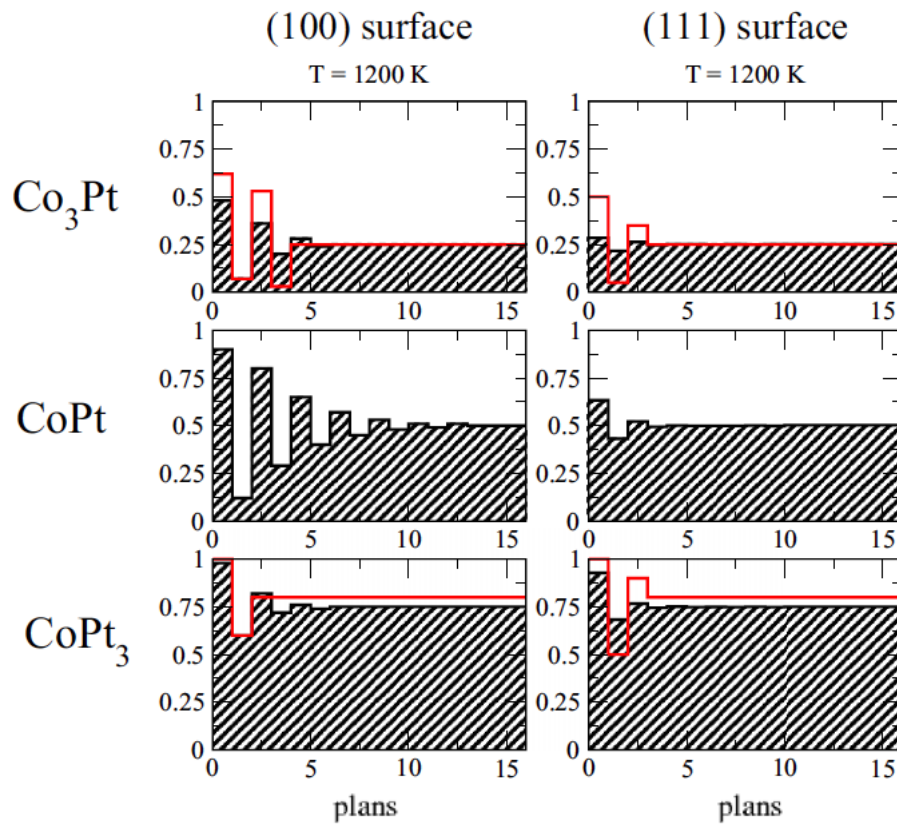


FIGURE 4.4 – Profils de concentration des surfaces (100) et (111) à 1200 K pour les stoechiométries  $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $\text{CoPt}$  et  $\text{CoPt}_3$ . Les résultats expérimentaux sont donnés hachurés :  $\text{Co}_3\text{Pt}(100)$  [19],  $\text{Co}_3\text{Pt}(111)$  [20],  $\text{CoPt}$  [22, 40],  $\text{CoPt}_3$  [21] et les simulations en rouge. Les expériences ont généralement été réalisées sur des échantillons désordonnés à la température ambiante.

La figure 4.3 présente à 1200 K la décomposition des moteurs de la ségrégation :

- l'effet d'alliage qui conduit à la ségrégation de l'espèce majoritaire,
- l'effet de surface qui favorise la ségrégation de l'espèce chimique ayant l'énergie de surface la plus faible,
- l'effet de relaxation conduit à la ségrégation de l'espèce de l'impureté ou de l'espèce

la plus grosse.

On note que ce sont ces deux derniers effets qui conduisent à la ségrégation du platine sur la large plage de concentration. En deçà de la concentration  $c = 0.5$ , dans la partie de l'alliage riche en cobalt, les effets de surface et de relaxation sont suffisants pour imposer la ségrégation du Pt pour la surface (100). Dans la gamme de l'alliage riche en platine (au delà de la concentration  $c = 0.5$ ), l'effet d'alliage va dans le sens de la ségrégation du platine. Toujours dans cette gamme de concentration riche en platine, les trois moteurs de la ségrégation (excepté l'effet de relaxation dans le cas de l'impureté de cobalt) conduisent à la ségrégation de surface du Pt cependant l'effet d'alliage semble dominant.

## 4.2.2 Etudes des surfaces à basse température

### Etude de la surface (100) :

L'isotherme de ségrégation à 300 K de la surface (100) est tracée sur la figure 4.5. Le système est ordonné comme on peut le vérifier en suivant l'occupation des sous-réseaux (fig. 4.5(b)) qui est similaire à l'occupation des sous-réseaux de l'isotherme de volume à 300K (fig. 3.11). Les structures ordonnées présentent un empilement de plans purs ou mixtes, parallèles à la surface (100), ou le plan de surface est noté 0. Nous pouvons distinguer :

- les sous-réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  sur les plans pairs, de concentration  $c_{2p}^{\alpha,\beta}$  (fig. 4.5(c)),
- les sous-réseaux  $\gamma$  et  $\delta$  sur les plans impairs de concentration  $c_{2p}^{\gamma,\delta}$  (fig. 4.5(d)).

Cela implique les relations entre la concentration de surface et la concentration des sous-réseaux :

$$c_{2p}^{(100)} = \frac{1}{2}(c_{2p}^{\alpha} + c_{2p}^{\beta})$$

$$c_{2p+1}^{(100)} = \frac{1}{2}(c_{2p+1}^{\gamma} + c_{2p+1}^{\delta})$$

Tout d'abord, on constate que tous les sous-réseaux par plan de surface présentent la même occupation à l'exception des deux sous-réseaux du plan de surface  $c_0$  et  $c_1$ . Ensuite, nous remarquons dans la figure 4.5(c) que les concentrations des sous-réseaux de surface  $c_0^{\alpha}$  et  $c_0^{\beta}$  sont sensiblement équivalentes aux concentrations des plans inférieurs, à l'exception de petites différences dans la phase désordonnée riche en cobalt et pour la phase  $L1_2$  à la stoechiométrie  $\text{Co}_3\text{Pt}$ . Dans ce cas, la surface est un peu enrichie en platine par

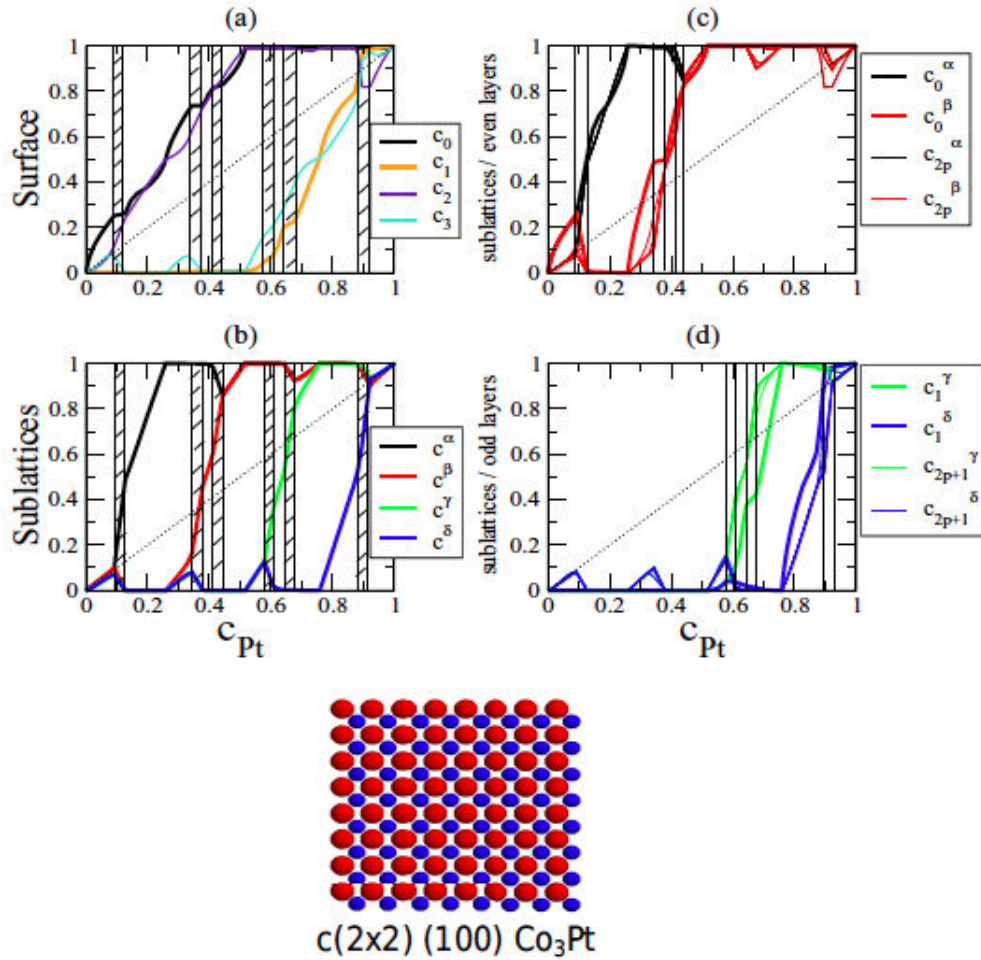


FIGURE 4.5 – Isotherme de ségrégation à 300 K pour la surface (100). En (a), on présente l'évolution de la concentration de Pt de la surface ( $c_0$ ) et des plans suivants ( $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$ ) et en (b), l'évolution de sous-réseaux de la surface complète. Les zones hachurées (a et b) correspondent à des zones de biphasage. Colonne de droite (c et d), on présente l'évolution des sous-réseaux par couche parallèle à la surface. La reconstruction  $c(2 \times 2)$  de la surface (100) ordonnée est illustrée ci-dessus, en bleu les atomes de Co et en rouge ceux de Pt.

rapport aux couches inférieures, on observe en particulier de légères différences entre les courbes  $c_0^\beta$  et  $c_{2p}^\beta$ .

On compare l'occupation des sous-réseaux du premier plan sous la surface  $c_1^\gamma$  et  $c_1^\delta$  à l'occupation des sous-réseaux inférieurs  $c_{2p+1}^\gamma$  et  $c_{2p+1}^\delta$  (fig. 4.5(d)). Nous remarquons que le sous-réseau  $\gamma$  du plan sous la surface présente une concentration  $c_1^\gamma$  différente avec un léger enrichissement en cobalt pour la phase  $L1_2$  à la stoechiométrie  $CoPt_3$  et un léger enrichissement du sous-réseau  $c_1^\delta$  en platine pour la phase ordonnée  $L1_2$  à la stoechiométrie  $CoPt_3$ .

La composition de surface ( $c_0$ ) (fig. 4.5(a)) le long de l'ensemble de la gamme suit la

concentration moyenne des sous-réseaux de surface  $c_0^\alpha$  et  $c_0^\beta$ . De la même façon, la moyenne des concentrations  $c_1^\gamma$  et  $c_1^\delta$  donne accès à la concentration  $c_1$  et ainsi de suite pour  $c_2$  et  $c_3$ , tel que décrit dans l'équation 4.1. Il n'y a pas vraiment de ségrégation de surface du Pt mais plutôt la simple manifestation à la surface de la structure ordonnée du diagramme de phase de volume. Dans la phase désordonnée  $A_1$ , la ségrégation de surface du Pt suit qualitativement la concentration de surface des isothermes à haute température (fig. 4.4), mais avec un effet d'amplification dû à la plus basse température.

Si nous considérons maintenant chacune des phases ordonnées du volume, nous pouvons faire les remarques suivantes.

- 1/ Pour la phase  $\text{Co}_3\text{Pt}$ , nous observons un empilement de plans mixtes et de plans purs Co avec une surface mixte, on retrouve la structure ordonnée  $c(2 \times 2)$  superficielle, qui a été observée expérimentalement par diffraction d'électrons de faible énergie (LEED) et microscopie à effet tunnel (STM) [19]. La surstructure, observée expérimentalement, est encore plus complexe car elle présente des lignes serrées et décalées de la moitié de la distance interatomique, ce qui conduit à des motifs  $(1 \times 5)$ ,  $(1 \times 6)$  et  $(1 \times 7)$  entre lesquels on retrouve la reconstruction de surface  $c(2 \times 2)$ . Le modèle sur réseau rigide utilisé ici est certainement trop simple pour reproduire les lignes  $(1 \times n)$  également observées expérimentalement.
- 2/ Pour les stoechiométries  $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{CoPt}$ , la concentration de surface en Pt accomode la variation de stoechiométrie entre les deux phases suivantes en ajustant la concentration  $\beta$  ( $c_{2p}^\beta$ ) avec une surface légèrement enrichie en Pt de  $c_0^\beta$  par rapport à  $c_{2p}^\beta$ . Plus précisément, l'enrichissement léger de la surface en Pt concerne surtout la stoechiométrie  $\text{Co}_3\text{Pt}$ . Ensuite, il n'y a pas plus de différence entre la surface et les sous-réseaux  $\beta$  de volume à partir de la stoechiométrie  $\text{Co}_5\text{Pt}_3$  jusqu'à la stoechiométrie  $\text{CoPt}$ .
- 3/ Pour la phase  $\text{CoPt}$ , nous observons une alternance de plans purs (platine/cobalt) avec un plan de surface pur platine. Pour les stoechiométries légèrement inférieures à  $\text{CoPt}$ , la concentration de surface en Pt évolue avec l'ajustement de la concentration  $c_{2p}^\beta$ .
- 4/ Entre les stoechiométries  $\text{CoPt}$  et  $\text{CoPt}_3$ , la surface reste pure en Pt et les plans inférieurs commence à se remplir en Pt en suivant la concentration de sous-réseaux

$c_{2p+1}^\gamma$ . L'occupation des sites du premier plan sous la surface varie légèrement par rapport à ceux du volume avec un faible enrichissement en Co suivant alors la même tendance que la phase  $\text{Co}_3\text{Pt}_5$ .

- 5/ Pour la phase  $\text{CoPt}_3$ , la surface est naturellement pur Pt, l'alliage est ordonné avec la présence de la phase  $L1_2$  jusqu'en surface. Hors de cette stoechiométrie, nous observons un léger enrichissement en Co du plan inférieur lorsque  $c < 0.75$  et un léger enrichissement du plan inférieur lorsque  $c > 0.75$ .

En conclusion, à basse température, l'orientation de surface (100) présente schématiquement deux profils de ségrégation remarquables en fonction de la composition de l'alliage par rapport à l'équiconcentration CoPt. Pour les alliages riches en Co, la surface est composée d'un plan mixte avec des variations de stoechiométrie en fonction de la stoechiométrie de l'alliage et le premier plan sous la surface est presque pur Co. Pour les alliages riches en Pt, la surface est pure en platine et le premier plan sous la surface est mixte, sa composition varie selon la stoechiométrie de cet alliage.

#### Etude de la surface (111) :

Maintenant, nous considérons les isothermes de ségrégation à 500 K pour la surface (111) (fig. 4.6). Nous avons choisi cette température pour éviter les phases ordonnées associées aux stoechiométries  $\text{Co}_5\text{Pt}_3$  et  $\text{Co}_3\text{Pt}_5$  qui pourraient compliquer la description. Dans l'orientation (111), chaque plan parallèle à la surface comprend les quatre sous-réseaux  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  (tels que définis dans la fig. 2.2), ce qui n'est pas le cas pour l'orientation (100) où chaque plan contient deux sous-réseaux de sorte que deux plans (100) sont nécessaires pour caractériser le comportement de surface. La composition de chaque plan parallèle à la surface (111) est alors une moyenne des quatre sous-réseaux de la couche de sorte que :

$$c_p^{(111)} = \frac{1}{4}(c_p^\alpha + c_p^\beta + c_p^\gamma + c_p^\delta) \quad (4.1)$$

Figure 4.6, on suit l'évolution de la concentration des sous-réseaux en commençant par les faibles concentrations en Pt, nous observons une variation linéaire de la concentration de surface correspondant à la variation de la composition de la phase désordonnée  $A_1$ , qui se prolonge jusqu'à la phase ordonnée  $L1_2$  pour la composition  $\text{Co}_3\text{Pt}$ . Ensuite le sous-réseau  $\alpha$  commence à être rempli d'abord en volume, puis en surface de sorte que l'on observe un léger enrichissement de surface en Co alors qu'il n'y a presque pas de

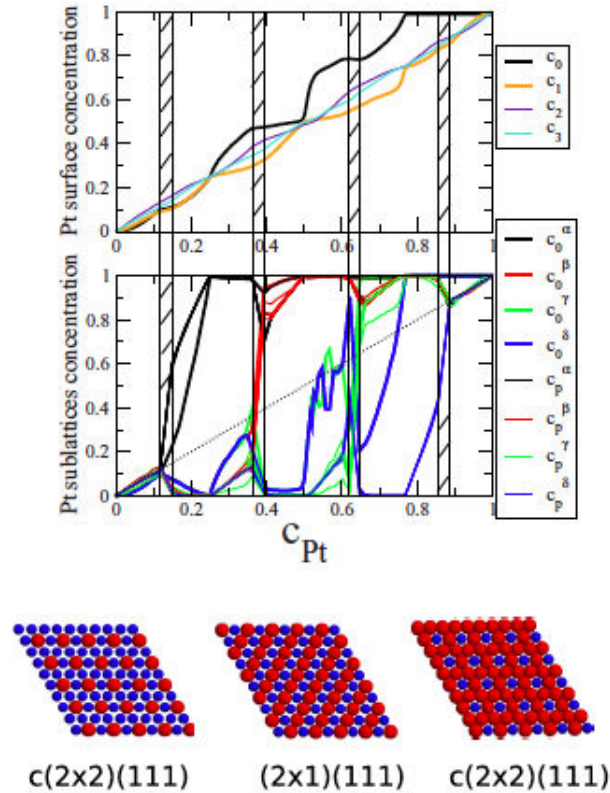


FIGURE 4.6 – Isotherme de ségrégation à 500 K de la surface (111). On présente l'évolution de la concentration en platine du plan de surface ( $c_0$ ) et des trois plans suivant ainsi que l'évolution de la concentration des sous-réseaux pour les plans parallèles à la surface  $c_p^{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$  (en trait épais les sous-réseaux de surface et en trait fin les sous-réseaux de sub-surfaces). Les zones hachurées correspondent à des zones de biphasage. Les différentes reconstructions de la surface (111) ordonnée sont présentées ci-dessus, en bleu les atomes de Co et en rouge ceux de Pt.

ségrégation à haute température pour la même composition. A  $c = 0.25$  et au-delà, le sous-réseau  $\alpha$  est rempli par des atomes de platine, tandis que les autres sont également remplis d'atomes de Co menant à la structure de surface  $c(2 \times 2)$  (111) qui correspond à une couche de la structure en volume  $L1_2$  à la composition  $\text{Co}_3\text{Pt}$ . Pour les alliages au delà de la stoechiométrie  $\text{Co}_3\text{Pt}$ , l'enrichissement de sous-réseaux  $c_p^{\beta,\gamma,\delta}$  se fait dans la masse. La structure de surface  $c(2 \times 2)$  (111) est déjà obtenue à la limite du domaine de coexistence de la phase  $L1_2$ , à cause de la ségrégation de surface de Pt dans les sous-réseaux  $c_0^\gamma$  et  $c_0^\delta$  de surface. Dans le domaine de la coexistence, le sous-réseau de surface  $\gamma$  reste rempli alors que la concentration du sous-réseau  $\delta$  va diminuer avant d'augmenter plus fortement que celle des sous-réseaux en volume. Ceci est la dernière manifestation de la ségrégation de surface du Pt, ce qui conduit à une surface pure de platine sur la majeure partie de la composition  $\text{CoPt}_3$  avec une phase ordonnée  $L1_2$ .



En conclusion, pour l'orientation (111), l'ordre de volume contrôle la ségrégation du premier plan de surface avec :

- une structure  $c(2 \times 2)$  pour les phases  $L1_2$  correspondant aux stoechiométries  $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{CoPt}_3$ ,
- et une structure  $(2 \times 1)$  pour la phase  $L1_0$  pour la stoechiométrie  $\text{CoPt}$ .

En dehors de ces compositions, la ségrégation du Pt en surface modifie la composition de la surface par rapport au volume dans les domaines ordonnés. Au delà de la stoechiométrie  $\text{Co}_3\text{Pt}$  pour la phase  $L1_2$ , la ségrégation de surface conduit à la structure de surface  $(2 \times 1)$  avant l'apparition de la phase  $L1_0$  en volume pour la composition  $\text{CoPt}$ . La phase  $L1_0$ , présente la structure de surface  $c(2 \times 2)$  (111) jusqu'à atteindre la phase  $L1_2$  pour  $\text{CoPt}_3$ . Enfin, la surface (111) devient pure Pt pour la stoechiométrie  $\text{CoPt}_3$  correspondant à la phase  $L1_2$ . Comme pour la surface (100), la surface présente une ségrégation de Pt par rapport aux phases ordonnées, en accord avec les résultats expérimentaux [21].

Expérimentalement, la structure de surface  $(2 \times 1)$  (111) est observée par LEED et STM [20] pour l'alliage  $\text{Co}_3\text{Pt}$ . Dans nos calculs, la première partie de l'isotherme est plus abrupte lorsqu'on abaisse la température de telle sorte que, à basse température, la structure  $(2 \times 1)$  (111) de surface est obtenue en raison de ségrégation de surface de l'alliage  $\text{Co}_3\text{Pt}$  pour la phase  $L1_2$ , en accord avec les résultats expérimentaux. Pour conclure sur les surfaces (100) et (111) à faible température, l'ordre de volume contrôle la composition de surface des deux orientations de surface en favorisant un plan riche en Pt à la surface de l'alliage. En ce qui concerne la composition équiatomique, il n'y a pas de comparaison expérimentale. Cependant des calculs *ab initio* [44] ont montré que la surface de la structure  $L1_1$  Pt (111) est d'énergie particulièrement faible, éventuellement suffisante pour compenser le coût énergétique de la structure  $L1_1$  par rapport à la structure  $L1_0$ , pour stabiliser une structure coeur/coquille icosaédrique dans des nanoparticules équiatomique [52, 81].

## 4.3 Etude des isothermes de ségrégation des agrégats

### 4.3.1 Caractérisation de la ségrégation de surface

On s'intéresse ici à l'évolution de la concentration de platine, sur les différents types de sites de surface en fonction de celle au coeur de l'agrégat. Dans un premier temps, on décompose les différents moteurs de la ségrégation de surface présentés dans le chapitre deux de ce manuscrit.

Comme pour le volume, on va utiliser deux jeux d'interactions de paires effectives pour décrire l'effet d'alliage (en  $V^1, V^2$  et en  $V^1, V^2, V^3$ ). Le paramétrage des effets de surface et de relaxation n'est pas modifié par le choix de l'un ou l'autre des jeux d'interactions de paires effectives, ce qui permettra de confronter les deux simulations.

#### 4.3.1.1 Etude de la ségrégation de surface à haute température

On observe (cf fig. 4.7) la décomposition des différents moteurs à la ségrégation pour un agrégat de 1289 atomes à haute température.

On retrouve les effets du paramétrage :

- L'effet d'alliage est symétrique et favorise la ségrégation de l'espèce majoritaire. La prise en compte des troisièmes voisins conduit à une ségrégation plus importante sur les facettes (100),
- L'effet de surface conduit la ségrégation du Pt sur les facettes (100) et (111) et du Co sur les sommets et arêtes,
- L'effet de relaxation favorise la ségrégation du Pt comme impureté avec inversion de ségrégation aux fortes concentrations en Pt pour les sommets et arêtes. En effet, le rayon atomique du platine  $r_{Pt} = 177$  pm est plus important que celui du cobalt  $r_{Co} = 152$  pm.

La figure 4.8 montre les effets de l'ensemble des moteurs à la ségrégation pour les deux jeux d'interactions de paires effectives utilisés. Dans le cas d'un paramétrage des interactions de paires effectives aux seconds voisins, on remarque en premier lieu une forte ségrégation du platine sur les facettes (111) et (100) avec une inversion de ségrégation sur les arêtes et sommets lorsqu'il y a une faible concentration nominale de platine. La forte concentration en Pt sur les facettes se fait au détriment de la concentration de

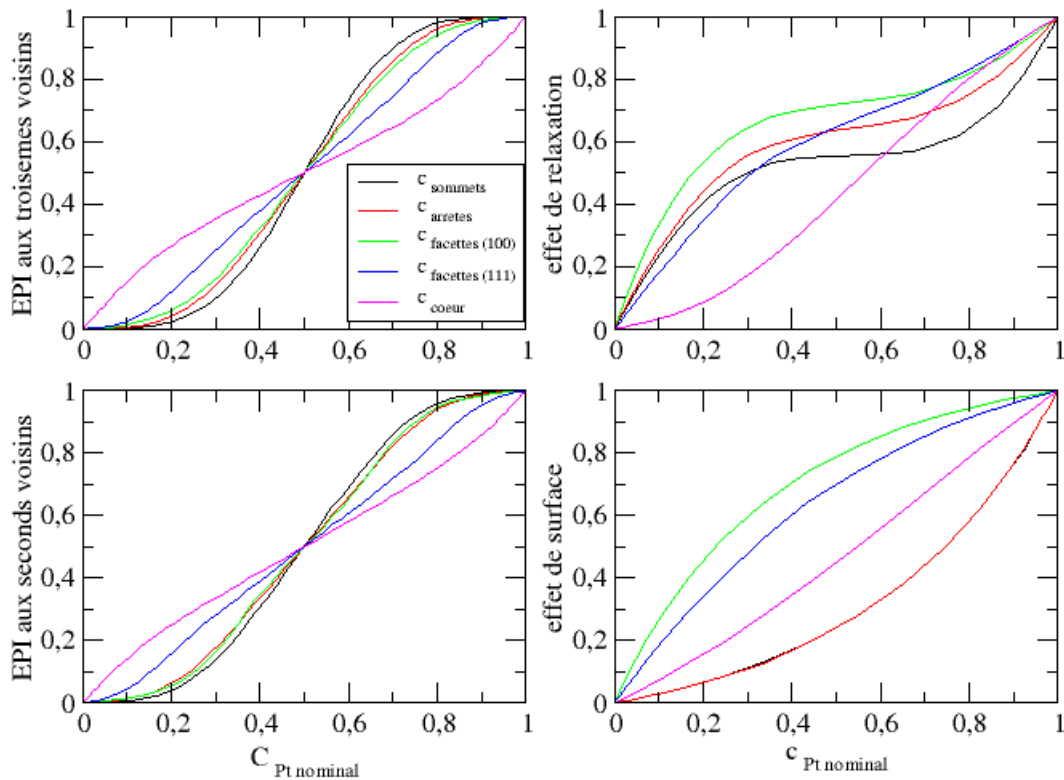


FIGURE 4.7 – Effets de ségrégation à haute température ( $T > T_c$ ). On représente pour chaque site du polyèdre de Wulff de 1289 atomes, l’effet des différents paramètres sur l’évolution de la concentration en platine par site. L’effet d’alliage, ici avec des interactions de paires effectives (EPI) aux seconds et troisièmes voisins (courbes de gauche), conduit à la ségrégation de l’espèce majoritaire dans le système. La prise en compte des troisièmes voisins conduit à une ségrégation plus importante du platine sur les facettes (100). L’effet de surface conduit à la ségrégation du platine sur les facettes (100) et (111). L’effet de relaxation atomique favorise la ségrégation du platine comme impureté avec une inversion de la ségrégation aux fortes concentrations en platine sur les sommets et les arêtes.

coeur. Dans le cas où le paramétrage des interactions de paires effectives tient compte des troisièmes voisins, on constate toujours une ségrégation importante sur les facettes et en particulier sur les facettes (100). Lopes *et al* [8] mettent en évidence que le comportement des facettes (100) et (111) est très similaire à celui des surfaces infinies équivalentes dans le cas des interactions de paires effectives aux troisièmes voisins. La ségrégation importante de platine sur les facettes (100) s’explique par la différence de taille entre les deux espèces comme dans le cas de la surface infinie [8].

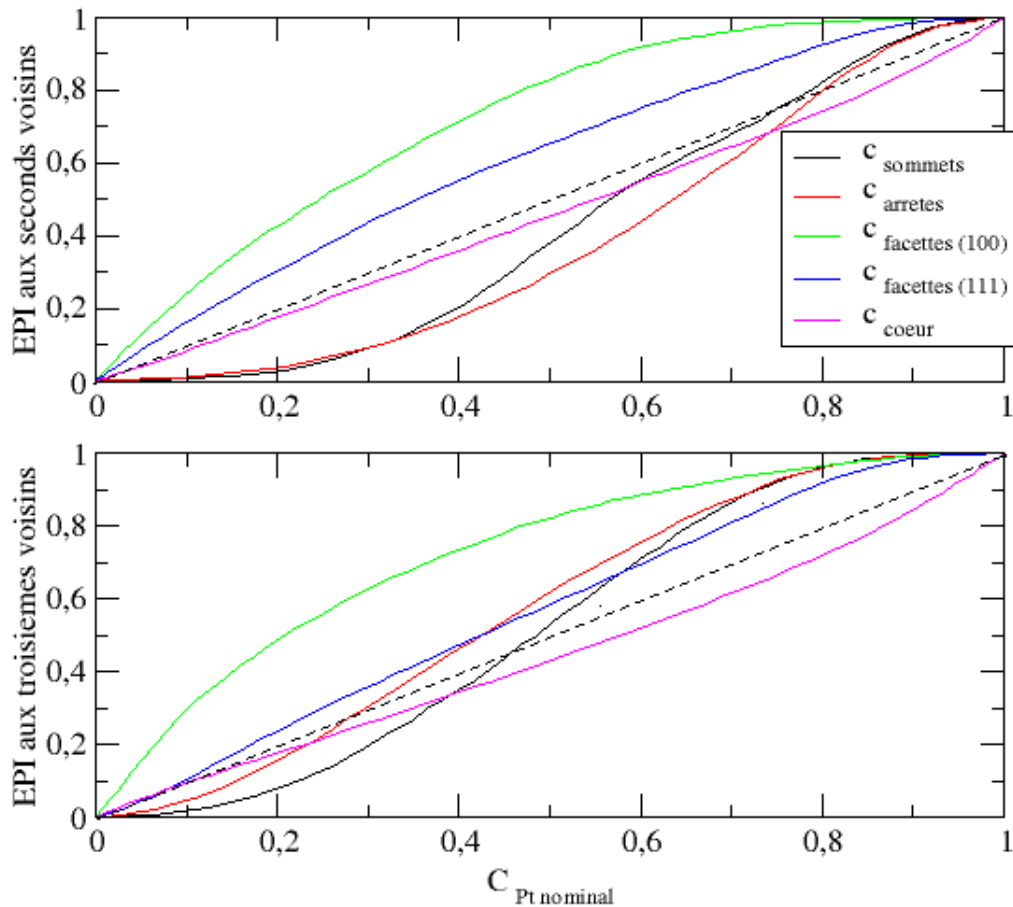


FIGURE 4.8 – Effets de ségrégation à haute température ( $T > T_c$ ). La figure du haut présente la ségrégation du système pour un jeu de paramètres en  $V^1$ ,  $V^2$ , et celle du bas en  $V^1$ ,  $V^2$  et  $V^3$ . On représente pour chacun des sites du polyèdre de Wulff de 1289 atomes, l'évolution de la concentration en platine en fonction de la concentration nominale de l'agrégat.

#### 4.4 Etude de l'ordre à courte distance au coeur de l'agrégat

Pour étudier l'ordre au coeur de l'agrégat, il faut s'intéresser à des températures plus basses qu'au paragraphe précédent. On trace les paramètres d'ordre à courte distance  $\alpha^1$  et  $\alpha^2$ , en fonction de la concentration de coeur de l'agrégat (cf fig. 4.9 et fig. 4.10). Ils sont donc calculés pour des sites ayant au moins douze premiers voisins. On s'intéresse en particulier à l'évolution de ces paramètres en fonction de la température pour deux tailles

d'agrégat.

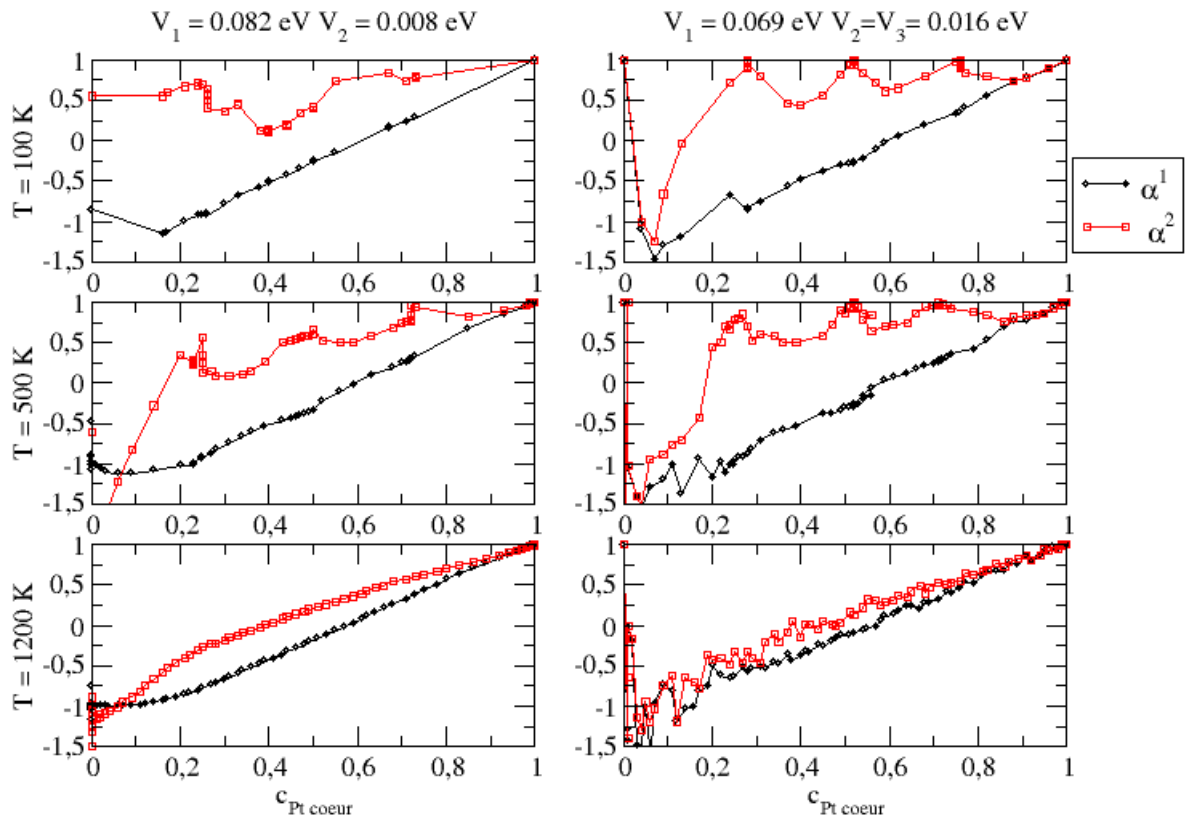


FIGURE 4.9 – Paramètre d'ordre à courte distance, en fonction de la concentration nominale de l'agrégat pour des polyèdres de Wulff de 405 atomes à différentes températures. Les courbes de gauche sont réalisées à l'aide d'interactions de paires effectives aux seconds voisins, les courbes de droites tiennent compte des interaction de paires effectives aux troisièmes voisins.

Pour les agrégats de petites tailles (405 atomes cf fig. 4.9 ), on remarque que les valeurs prises par  $\alpha^1$  sont caractéristiques de la présence d'un coeur ordonné à 100 K et 500 K pour les deux jeux d'interactions de paires. L'étude du paramètre  $\alpha^2 = 1$  (pour les interactions de paires effectives aux troisièmes voisins) ou proche de 1 (pour les interactions de paires effectives aux seconds voisins), nous permet de confirmer la présence de phases  $L1_2$  et  $L1_0$  au coeur de l'agrégat pour les concentrations de coeur  $c = 0.25$ ,  $c = 0,75$  et  $c = 0,50$ .

Comme pour les petits agrégats, l'étude des paramètres  $\alpha^1$  et  $\alpha^2$  permet de confirmer la présence des phases  $L1_0$  et  $L1_2$  (cf fig. 4.10). De la même façon, on remarque que le  $\alpha^2$  caractérise mieux l'ordre pour des interactions de paires effectives aux troisièmes voisins. On choisit par la suite de s'intéresser plus particulièrement aux simulations réalisées avec

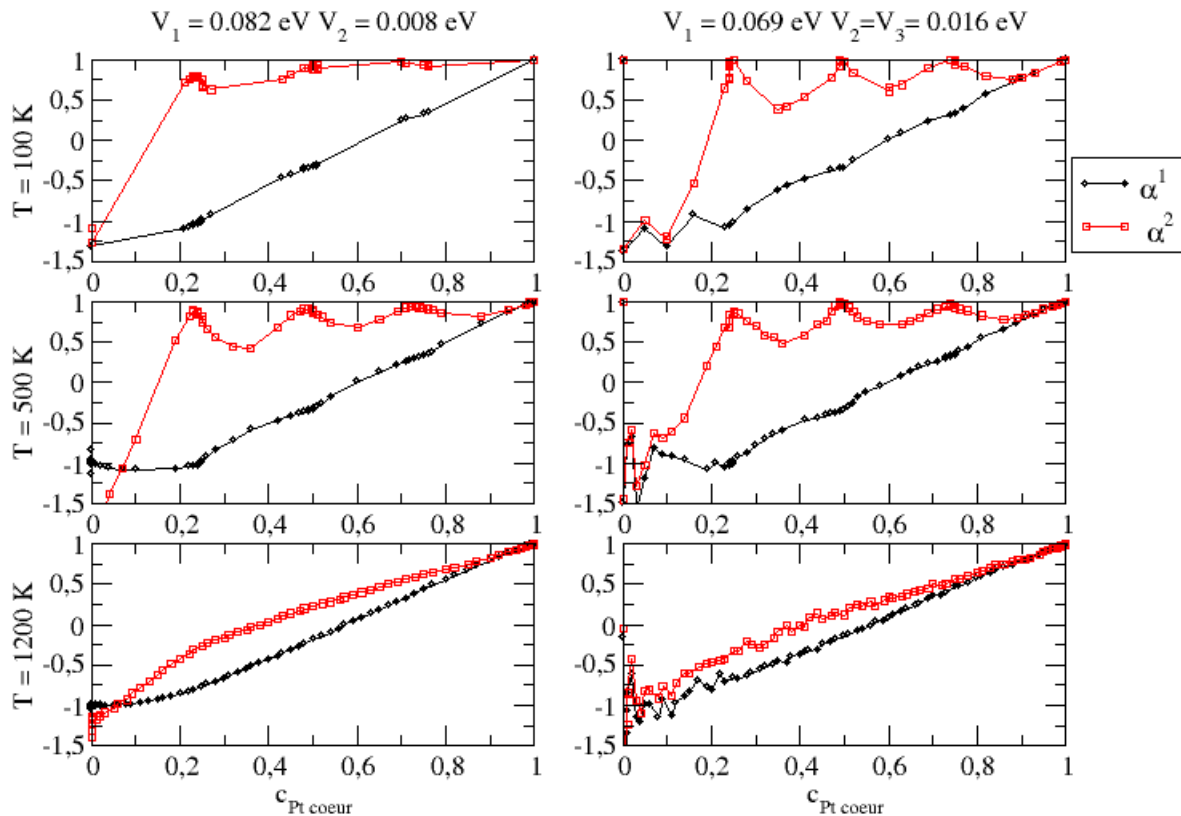


FIGURE 4.10 – Paramètre d'ordre à courte distance, en fonction de la concentration nominale de l'agrégat pour des polyèdres de Wulff de 1289 atomes à différentes températures. Les courbes de gauche sont réalisées à l'aide d'interactions de paires effectives aux seconds voisins, les courbes de droites tiennent compte des interactions de paires effectives aux troisièmes voisins.

des interactions de paires aux troisièmes voisins.

L'ordre au coeur des nanoparticules est illustré fig. 4.11 par l'évolution de l'occupation des sous-réseaux de coeur en fonction de la concentration de coeur. On peut comparer le coeur de ces deux tailles d'agrégat avec le volume de l'alliage ordonné, ce qui vérifie que le coeur d'un agrégat peut s'ordonner à basse température. La figure 4.12 présente les résultats pour une température de 500 K qui est suffisamment élevée, d'après le diagramme de phase volumique, pour ne pas observer les phases intermédiaires trouvées dans le cas volumique aux températures inférieures. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que le noyau de l'agrégat de 405 atomes, dans le domaine de coexistence entre les phases  $L1_2$  et  $L1_0$ , est désordonné car il y a équiconcentration de trois des sous-réseaux fig. 4.11. On note également que pour cette petite taille, les domaines des phases ordonnées sont

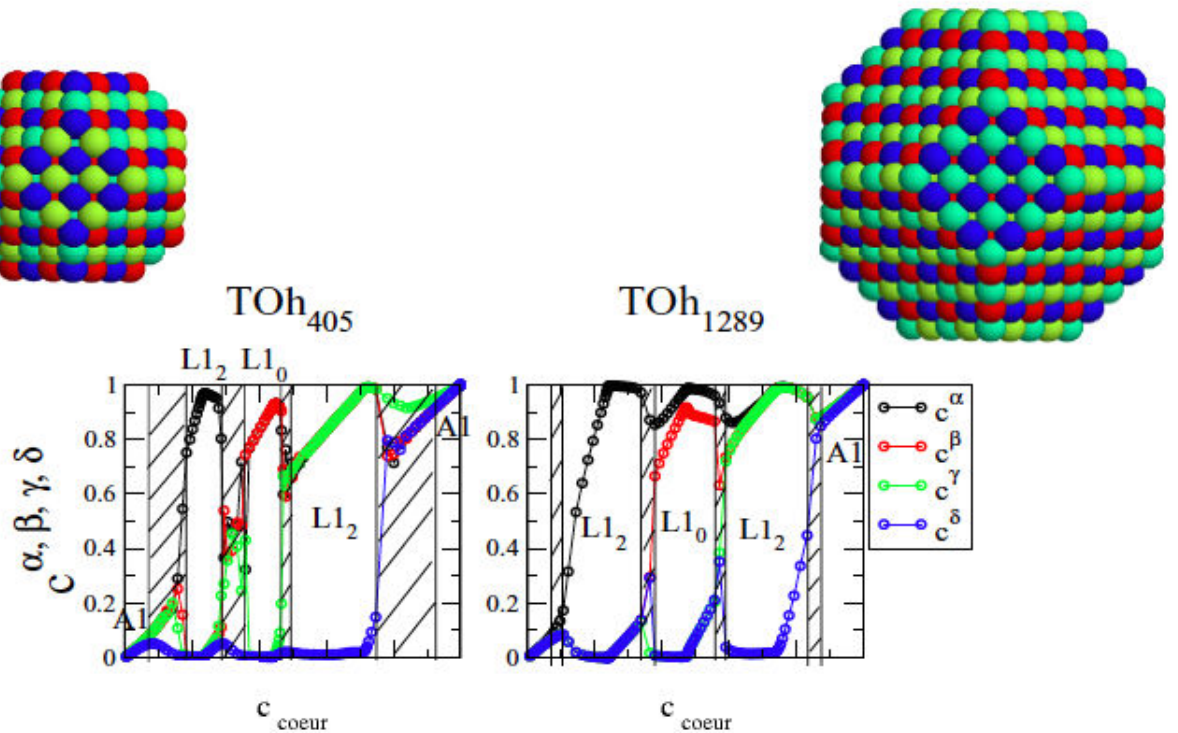


FIGURE 4.11 – Evolution de la concentration des sous-réseaux ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ ) pour deux tailles de nanoparticules (405 atomes et 1289 atomes) en fonction de la concentration de coeur à une température de 500 K.

beaucoup plus asymétriques que dans le cas des agrégats de plus grande taille où les limites du domaine ressemblent à celles du cristal à la même température .

## 4.5 Etude des isothermes de ségrégation à basse température.

Avec les isothermes de ségrégation à 500 K (fig. 4.12), nous obtenons une première description de la tendance générale de la ségrégation sur l'agrégat. On compare les isothermes de ségrégation des facettes à celles obtenues dans le cas des surfaces infinies, en contact avec un réservoir infini correspondant à la valeur nominale de concentration de l'alliage. La figure 4.13 compare les isothermes de ségrégation des facettes (100) et (111) des agrégats et de la surface infinie correspondante. Dans le cas particulier de la facette (111), la correspondance avec la surface (111) est très bonne. Elle présente en surface trois superstructures différentes, correspondant aux trois phases ordonnées pour les stoechiométries  $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $\text{PtCo}$  et  $\text{CoPt}_3$  [8] et une couche de surface Pt pure pour la phase

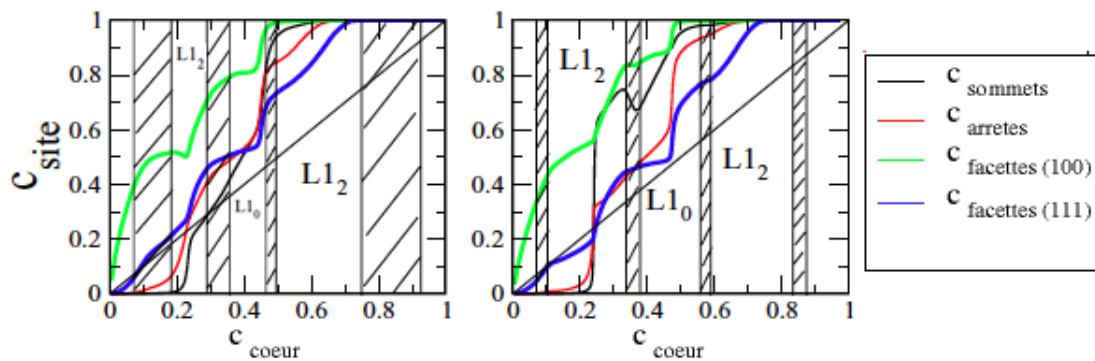


FIGURE 4.12 – Evolution de la concentration par site pour deux tailles de nanoparticules (405 atomes à gauche et 1289 atomes à droite) en fonction de la concentration de coeur à une température de 500 K.

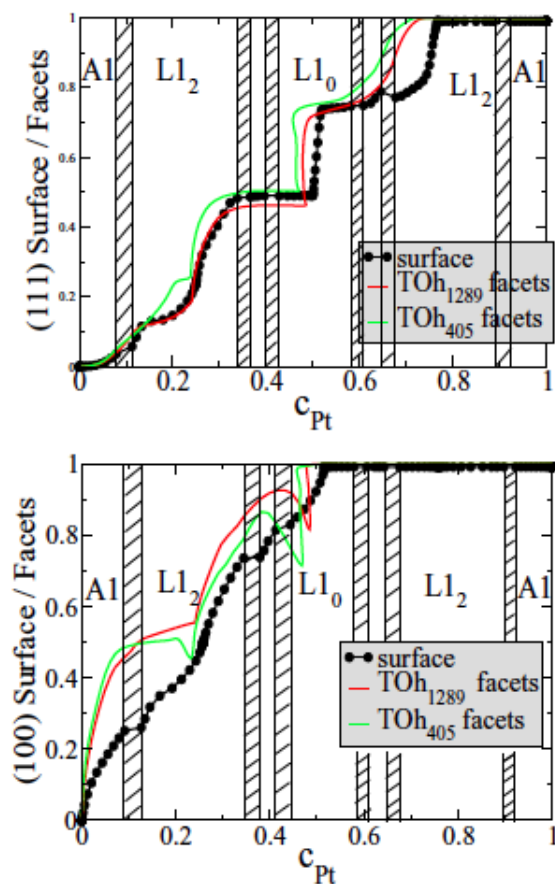


FIGURE 4.13 – Isothermes de ségrégation pour les facettes (100) et (111) de deux polyèdres de Wulff de 405 et 1289 atomes comparés avec la surface infinie équivalente à 300 K. Dans le cas des nanoparticules, la concentration de référence est celle du coeur de l'agrégat.

$L1_2$  correspondant à la concentration  $\text{CoPt}_3$ . Les facettes (111) de l'agrégat présentent un comportement similaire avec un léger décalage. Elles ont tendance à s'enrichir en platine à des concentrations plus faibles que dans le cas du système infini. Ce phénomène



est particulièrement marqué dans le domaine riche en Pt. C'est un effet de taille finie de l'agrégat que l'on observe :

- d'une part à travers la phase  $L1_2$  correspondant à la stoechiométrie  $\text{CoPt}_3$  qui est décalée vers des concentrations plus faibles pour la petite nanoparticule de 405 atomes ;
- d'autre part, la facette de l'agrégat est pure en platine pour la concentration de coeur de 70 %, alors que cela ne se produit qu'à la stoechiométrie de la phase de  $\text{CoPt}_3$  (à savoir, 75 %) pour la surface infinie (111).

La comparaison est moins simple dans le cas de l'orientation (100) pour laquelle nous observons deux différences principales :

- à faible concentration de platine, la concentration de la facette (100) est supérieure à la celle de la surface (100), atteignant plus rapidement la concentration  $c = 0.5$ , la concentration des facettes formant alors un plateau ;
- avant la phase  $L1_0$ , correspondant à la stoechiométrie  $\text{CoPt}$ , la concentration sur les facettes (100) augmente pour atteindre un maximum, puis décroît avant d'augmenter brusquement autour de l'équiconcentration pour former des facettes (100) pures en platine.

Pour comprendre les variations des isothermes de ségrégation des facettes (100), on les distingue en fonction de leur orientation dans l'espace (fig. 4.14 et fig. 4.15). On constate que leurs compositions peuvent varier d'une orientation à l'autre, en corrélation avec les différents variants existant pour les phases  $L1_0$  et  $L1_2$ . Dans le cas de la  $L1_0$  (fig. 4.16), il y a deux facettes (100) pures le long de l'axe  $z$ , choisi comme axe le long duquel il y a alternance de plans purs et quatre facettes latérales mixtes (100) dans les directions  $x$  et  $y$ .

Dans le cas de la  $L1_2$  et après l'optimisation de la concentration du Pt à la surface, les facettes sont toutes mixtes à l'exception de celles de la TOh405 qui présente deux facettes pures suivant la direction  $z$ . Sur les isothermes (fig. 4.14), on peut voir que la concentration pour chacune des directions est égale sauf autour de  $c = 0.25$  en Pt pour la TOh405 et autour de la concentration  $c = 0.5$  pour les deux tailles.

Les facettes (001) dans la direction  $z$  sont presque remplies par des atomes de Pt, tandis que les facettes latérales sont à peu près mixtes. Ces configurations sont illustrées sur les agrégats équilibrés à 300 K par les structures  $\text{Co}_{197}\text{Pt}_{208}$  et  $\text{Co}_{655}\text{Pt}_{634}$ . Elles peuvent être

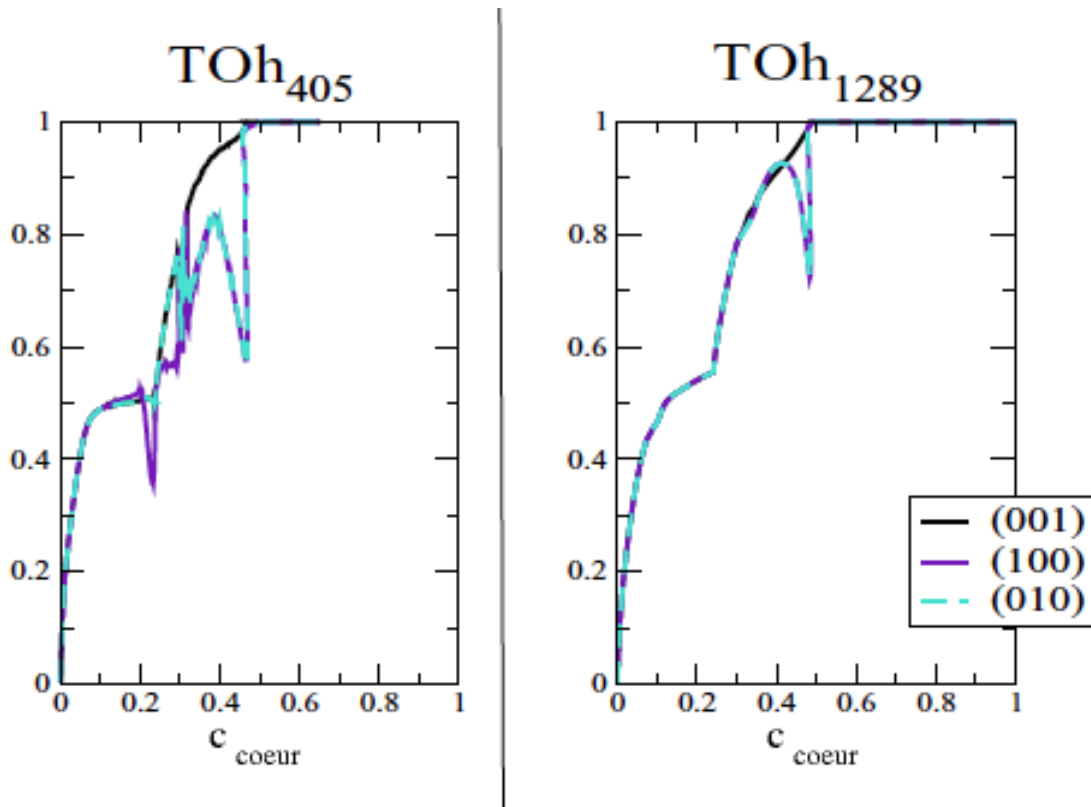


FIGURE 4.14 – Isothermes de ségrégation du platine à 300 K des facettes (100) opposées deux à deux dans les trois orientations (100), (010) et (001) pour les agrégats de 405 et 1289 atomes.

comparées à la phase  $L1_0$  parfaite. On retrouve ici la signature d'une forte tendance à l'ordre dans ce système. Cependant, en dehors de cette stoechiométrie, la ségrégation de Pt en surface a tendance à former des facettes (100) pures, comme dans le cas de surface infinie, en maintenant à peu près la même concentration de coeur mais en augmentant la concentration de Pt sur les facettes. Cela conduit à un agrégat dont la stoechiométrie est proche de CoPt et donc de la phase ordonnée  $L1_0$  mais avec des facettes (100) presque pures comme illustrées par les agrégats  $\text{Co}_{193}\text{Pt}_{212}$  et  $\text{Co}_{607}\text{Pt}_{682}$  (fig. 4.14). Il en résulte une concurrence entre la concentration de coeur et la ségrégation de surface.

Pour la phase  $L1_2$  correspondant à la stoechiométrie  $\text{Co}_3\text{Pt}$ , les choses sont plus subtiles que pour la phase  $L1_0$  car elles peuvent dépendre de la troncature de l'octaèdre. Dans le cas de l'agrégat de 1289 atomes, les facettes (111) sont parfaitement hexagonales de sorte que toutes les facettes sont équivalentes à la structure infinie  $c(2 \times 2)$ . A l'équilibre, l'agrégat adopte la même configuration que l'agrégat  $L1_2$  parfait ( $\text{Co}_{948}\text{Pt}_{341}$ ). Ceci n'est plus le cas pour l'agrégat de 405 atomes où les facettes (111) ont des bords avec trois ou

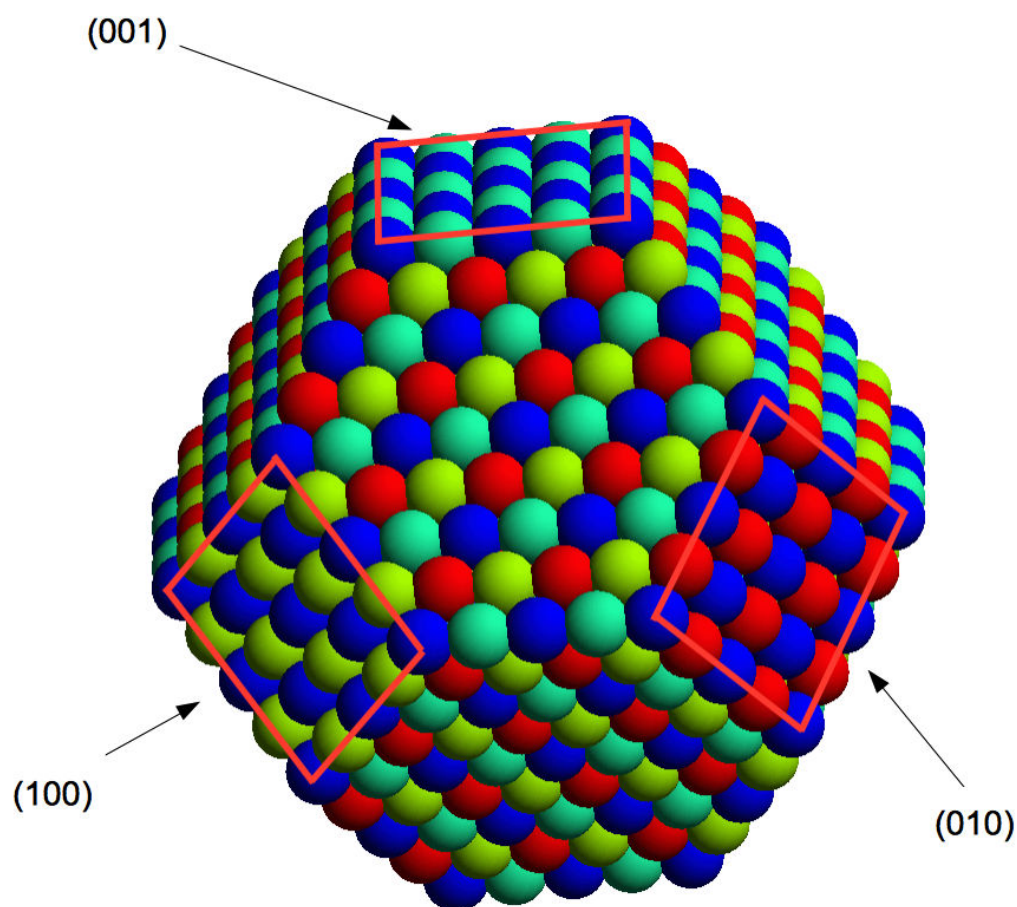


FIGURE 4.15 – Représentation des orientations de facette (100) d'un cluster de 1289 atomes.

quatre atomes conduisant à des facettes (100) inéquivalentes : pour l'agrégat parfait  $L1_2$  de stoechiométrie  $\text{Co}_{301}\text{Pt}_{104}$  deux des six facettes sont Co pures, ce qui conduit à une frustration pour la ségrégation du Pt. En conséquence, l'agrégat de 405 atomes présente deux configurations différentes selon la stoechiométrie. La première avec moins de 20% de Pt présente seulement (100) facettes mixtes  $\text{Co}_{332}\text{Pt}_{73}$ , mais des défauts d'empilement dans l'alternance des plans purs et mixtes. L'autre avec près de 25% de Pt ( $\text{Co}_{309}\text{Pt}_{96}$ ) est presque similaire à configuration  $L1_2$  parfaite sans frustration, la composition exacte de l'agrégat parfait  $L1_2$  n'est pas atteint en moyenne à 300 K. L'évolution en température des isothermes de ségrégation des facettes (111) et (100) (fig. 4.17) montre que les plateaux ou points de rebroussement sont présents à basse température. On peut alors généraliser

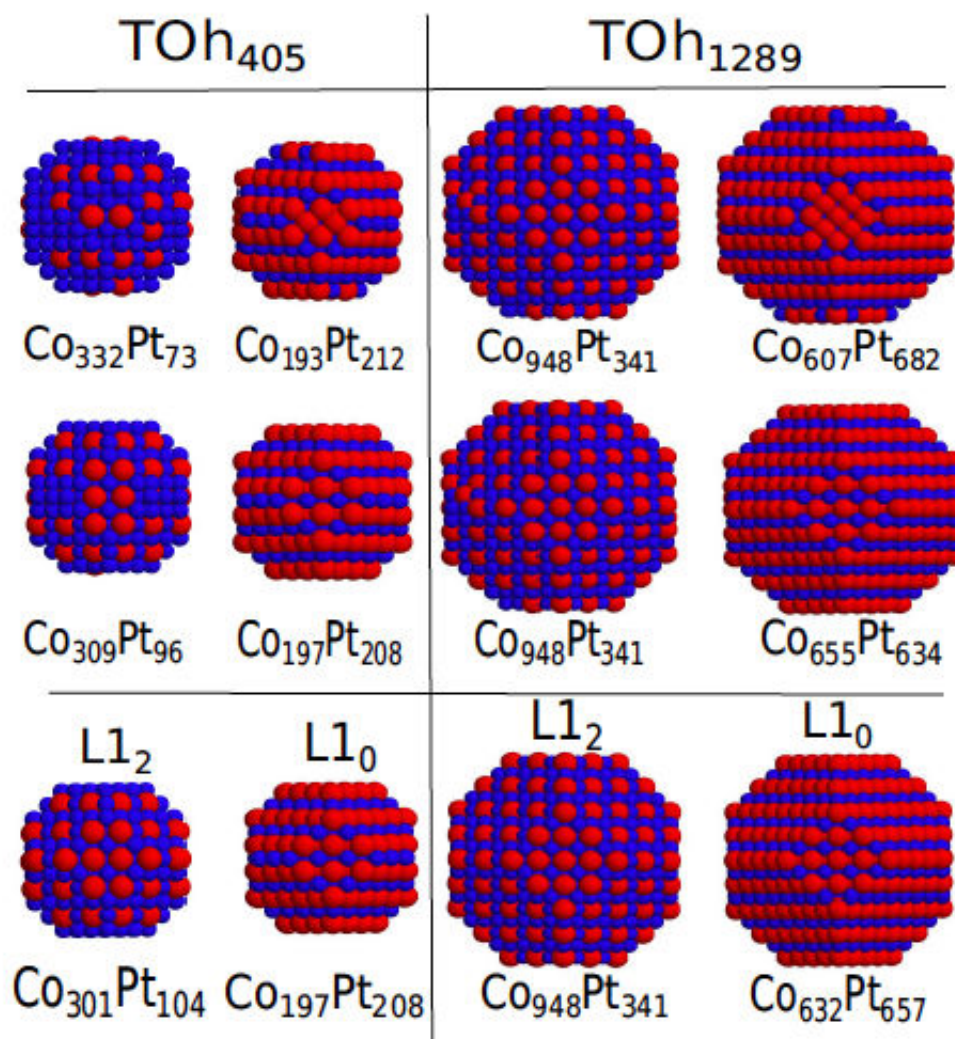


FIGURE 4.16 – Configurations des agrégats de 405 et 1289 atomes pour des compositions particulières autour de Co<sub>3</sub>Pt et CoPt à 300 K (première et deuxième lignes) comparés aux agrégats présentant des phases L1<sub>0</sub> et L1<sub>2</sub> parfaites (troisième ligne). Les formes parfaites correspondent à un polyèdre de Wulff taillé directement dans un volume parfaitement ordonné. Le cobalt est en bleu et le platine en rouge.

les commentaires précédents aux basses températures.

#### 4.5.1 Ordre au coeur et ségrégation de surface : une histoire de synergie

On observe la relation entre la ségrégation de surface et l'ordre au coeur de l'agrégat en traçant la concentration des différents sites (de surface et de coeur) en fonction de la concentration nominale en Pt (cf fig. 4.18). On met alors en évidence la correspondance entre la concentration de coeur et les phases ordonnées caractérisées précédemment. Le

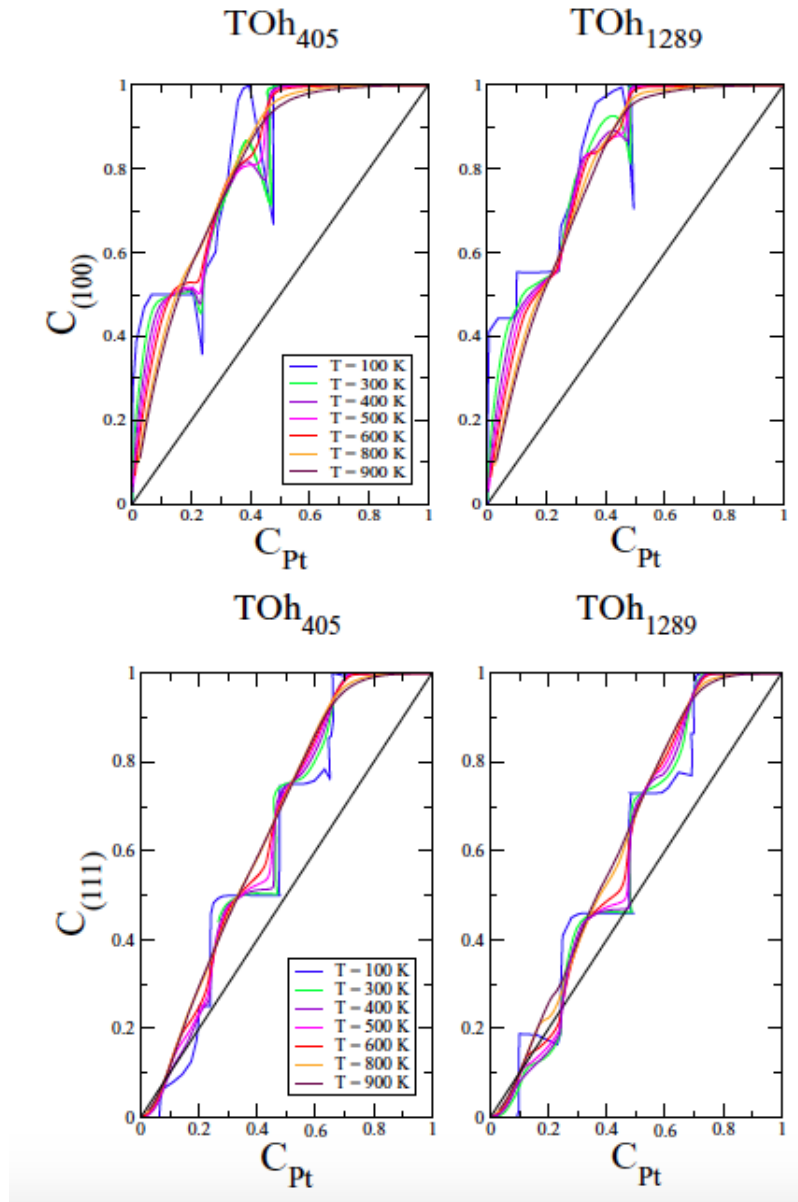


FIGURE 4.17 – Isothermes de ségrégation à différentes températures entre 100 K et 900 K pour les facettes (100) et (111) d'agrégat de 405 et 1289 atomes en fonction de la concentration de coeur en Pt.

coeur est généralement pauvre en Pt pour compenser la ségrégation de surface du Pt. A faible concentration en Pt (en dessous de 25%), la ségrégation de Pt sur les facette (100) est compensée par la ségrégation Co sur les arêtes et les sommets.

A la concentration nominale de 25% de Pt, le noyau est à peu près de la même composition que la concentration nominale et le coeur de l'agrégat présente une phase  $L_{12}$  parfaitement ordonnée (la configuration est alors celle de la  $L_{12}$  comme l'illustre la fig. 4.17). Les facettes (100) et (111) présentent une reconstruction ( $2 \times 2$ ) comme dans le cas des surfaces infinies équivalentes [8]. Autour de la concentration  $c = 0.50$ , il y a

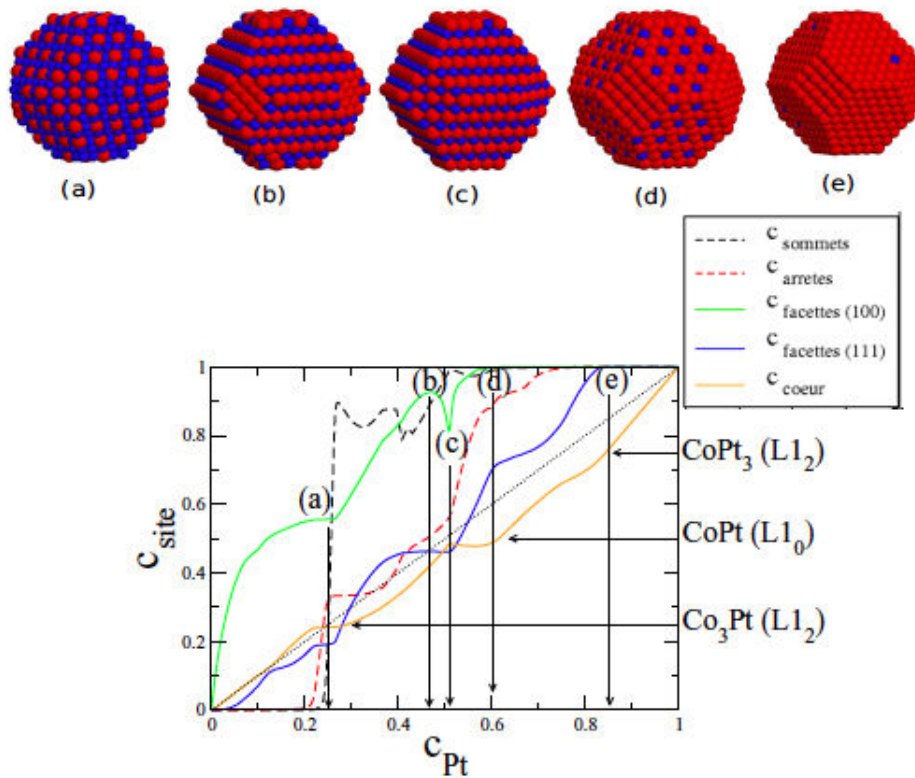


FIGURE 4.18 – Isotherme de ségrégation à 300 K pour un agrégat de 1289 atomes en fonction de la concentration nominale en Pt. On présente également les configurations remarquables à différentes concentrations en Pt :  $c_{Pt} = 0.25$  (a), 0.46 (b), 0.50 (c), 0.60 (d) et 0.85 (e). Les atomes de Co sont en bleu et les atomes de Pt en rouge.

un deuxième plateau de concentration volumique correspondant à la phase ordonnée  $L1_0$  et on retrouve alors les variations de concentration de la facette (100) tel que discuté précédemment. Au-delà de l'équiconcentration, les facettes (100) sont saturés en Pt et les facettes (111) affichent la reconstruction  $c(2 \times 2)$  alors que le coeur présente une phase ordonnée  $L1_2$ . Au-delà la composition de 85% en Pt, la surface est une coque Pt pur et le noyau est une solution solide avec des impuretés de Co.

#### 4.5.2 Ségrégation et effets de taille de l'agrégat

On se place à une température inférieure à la température critique de transition ordre/désordre de l'alliage volumique, ici  $T = 500$  K. Le paramètre d'ordre  $\alpha^1$ , calculé pour les atomes de coeur des agrégats, est présenté en fonction de la composition de coeur (fig. 4.19). Il n'est pas fonction de la taille de l'agrégat et la mise en ordre du coeur n'est donc pas liée à la taille de l'agrégat.

En revanche, il y a un effet de taille sur la ségrégation des facettes (100) et (111) avec une ségrégation du Pt plus importante à la surface des agrégats de petite taille. Qualitativement, on retrouve le comportement des facettes (100) et (111) décrit précédemment. La ségrégation plus marquée sur les petits agrégats est alors un effet lié au rapport surface/volume.

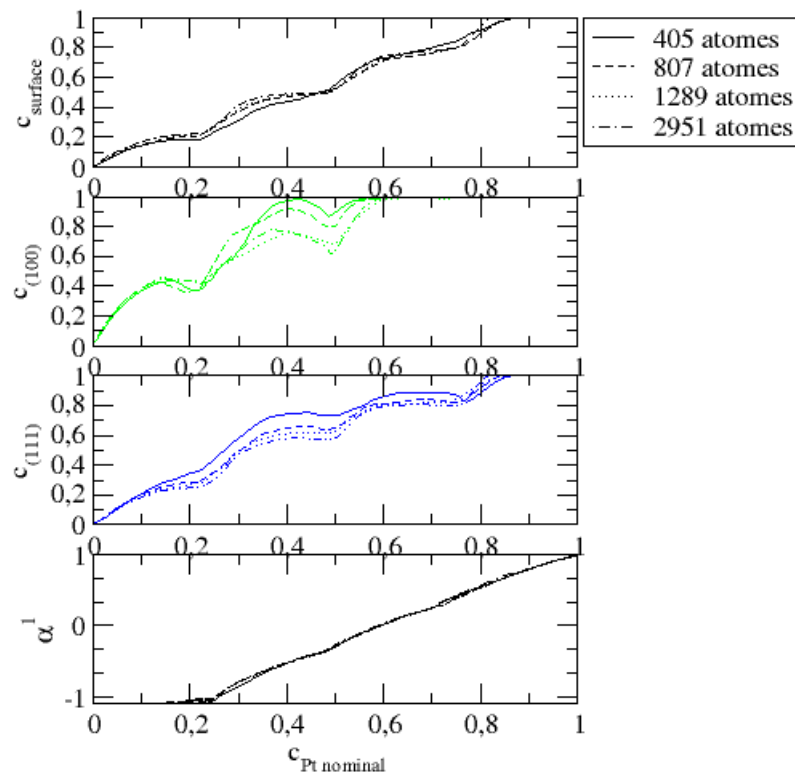


FIGURE 4.19 – Evolution de la concentration de site et du paramètre d'ordre à courte distance à  $T = 500$  K, pour différentes tailles d'agrégat





# Conclusions

Bien qu'utilisées depuis des siècles, les nanoparticules métalliques et plus particulièrement les nanoalliages ne font l'objet d'études que depuis quelques années. Les nanoparticules d'alliages présentent un intérêt certain aux vues des propriétés physiques et chimiques spécifiques le plus souvent très éloignées de celles de l'alliage volumique.

Ces nouveaux objets ont été souvent étudiés tant expérimentalement que théoriquement. Le cas des alliages à tendance à la démixion (CuAg) ont fait l'objet d'études théoriques très complètes [3]. Nous avons choisi de nous intéresser au cas des alliages à tendance à l'ordre comme CoPt ou AuPt pour lesquels de nombreuses études expérimentales portent sur l'élaboration et la caractérisation de ces nanoalliages. Elles présentent toutefois des limitations par exemple concernant la caractérisation de la composition chimique et l'ordre de surface.

La simulation numérique apporte alors un complément à la compréhension de ces systèmes. Cette thèse est une étude théorique détaillée de l'interaction dans les nanoalliages de CoPt, la ségrégation de surface et l'ordre de coeur à l'aide d'un simple modèle d'Ising en liaisons fortes sur un réseau rigide (TBIM). L'objectif était, par une méthode simple, de parcourir le diagramme de phase du système et pour une taille d'agrégat fixée, d'étudier le lien entre ségrégation de surface et ordre au coeur de l'agrégat. Cette approche nécessitait une paramétrisation dont les ajustements ont été faits soit sur des données expérimentales (lorsqu'elles existent), soit sur des calculs *ab initio*.

## Une méthode simple mais efficace

La taille des nanoparticules choisie exclut une approche par une méthode de type *ab initio*. L'intérêt d'un tel modèle sur réseau rigide par rapport aux modèles de type TB-SMA permettant les relaxations est d'explorer rapidement le diagramme de phase et ainsi d'affiner les premiers résultats, les modèles permettant la relaxation du système étant beaucoup

plus couteux en temps de calcul. Les simulation Monte Carlo permettent de parcourir le diagramme de phase à température constante dans l'ensemble semi-grand canonique et à concentration constante dans l'ensemble canonique. Une fois le paramétrage du modèle effectué, on définit un diagramme de phase de volume en caractérisant les phases ordonnées du système. Puis pour différentes concentrations, on détermine les températures de transition entre les phases ordonnées et désordonnées.

Bien qu'il ne soit pas présenté dans le présent manuscrit le cas des surfaces a fait l'objet d'une étude complète [8]. Il permet d'étudier les phénomènes de ségrégation : effet d'alliage (ségrégation de l'espèce majoritaire), effet de taille (différence de paramètre de maille favorisant la ségrégation de l'atome le plus gros) et effet de surface (l'élément ségrégeant est alors l'élément ayant la plus faible énergie de surface).

La dernière étape consiste à décrire et à étudier les phénomènes d'ordre et de ségrégation pour les nanoparticules d'alliage. A la taille retenue pour cette étude ( $2 - 3 \text{ nm}$ ), il a été montré que la forme d'équilibre du système est un polyèdre de Wulff (octaèdre tronqué).

## Diagrammes de phase volumique théorique et expérimental

Dans un premier temps nous avons décrit un diagramme de phase volumique théorique proche du diagramme de phase expérimentale. La description du diagramme de phase complet a été réalisée à l'aide de simulations Monte Carlo à température constante dans l'ensemble semi-grand canonique. Les isothermes réalisées à basse température ont caractérisé deux phases ordonnées  $L1_2$  (aux concentrations  $c = 0.25$  et  $c = 0.75$ ) et  $L1_0$  (pour  $c = 0.50$ ) telles qu'on les a définies avec les paramètres d'ordre à courte distance  $\alpha^1$  et  $\alpha^2$ . Le diagramme de phase calculé correspond donc de façon satisfaisante au diagramme de phase expérimental. Il y a quelques remarques à prendre en compte :

- Les phases intermédiaires, aux concentrations  $c = 0.125, 0.375, 0.625$  et  $0.875$  (correspondant respectivement aux compositions :  $\text{Co}_7\text{Pt}$ ,  $\text{Co}_5\text{Pt}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{Pt}_5$ , et  $\text{CoPt}_7$ ) résultent de la prise en compte des troisièmes voisins pour le calcul des interactions de paires effectives. La prise en compte des troisièmes voisins ne modifie le diagramme de phase qu'à basse température.
- Le paramétrage du TBIM ne dépendant pas de la concentration en Pt, le diagramme de phase est symétrique autour de la concentration  $c = 0.5$

## Etude des nanoalliages

On s'est intéressé ici en particulier à des agrégats d'alliage dont la taille est comprise entre 2 et 3 nm. L'utilisation de simulation Monte Carlo permet d'approcher le comportement de ces petits agrégats (octaèdre tronqué) sur toute la gamme de concentration (du Co pur au Pt pur) du diagramme de phase. On a mis en évidence la relation compliquée qui existe entre la ségrégation de surface et l'ordre au coeur de la nanoparticule.

- Le comportement du coeur de l'agrégat s'apparente au comportement de l'alliage massif, la diminution de la taille de l'agrégat conduit à une asymétrie en fonction de la concentration en Pt du coeur.
- La ségrégation des facettes (111) est la même que celle de la surface infinie (111), les facettes présentent alors des *substructures* ( $2 \times 2$ ) et ( $2 \times 1$ ) sur une large gamme de stoechiométrie.
- Les facettes (100) présentent également des arrangements de surface, mais le comportement plus complexe dépend de l'ordre au coeur de l'agrégat.

Nous avons analysé en détail cette synergie entre l'ordre et la ségrégation afin de mettre en évidence ce phénomène original survenant dans les nanoparticules d'alliage à tendance à l'ordre en raison de leur taille et de leur géométrie typique.

## Perspectives

### Etude sur réseau rigide

Une première perspective pourrait être de compléter l'étude sur les agrégats à l'aide de simulation dans l'ensemble canonique. Les premiers résultats confirment que la température de transition ordre/désordre diminue avec la taille des nanoparticules étudiées. La

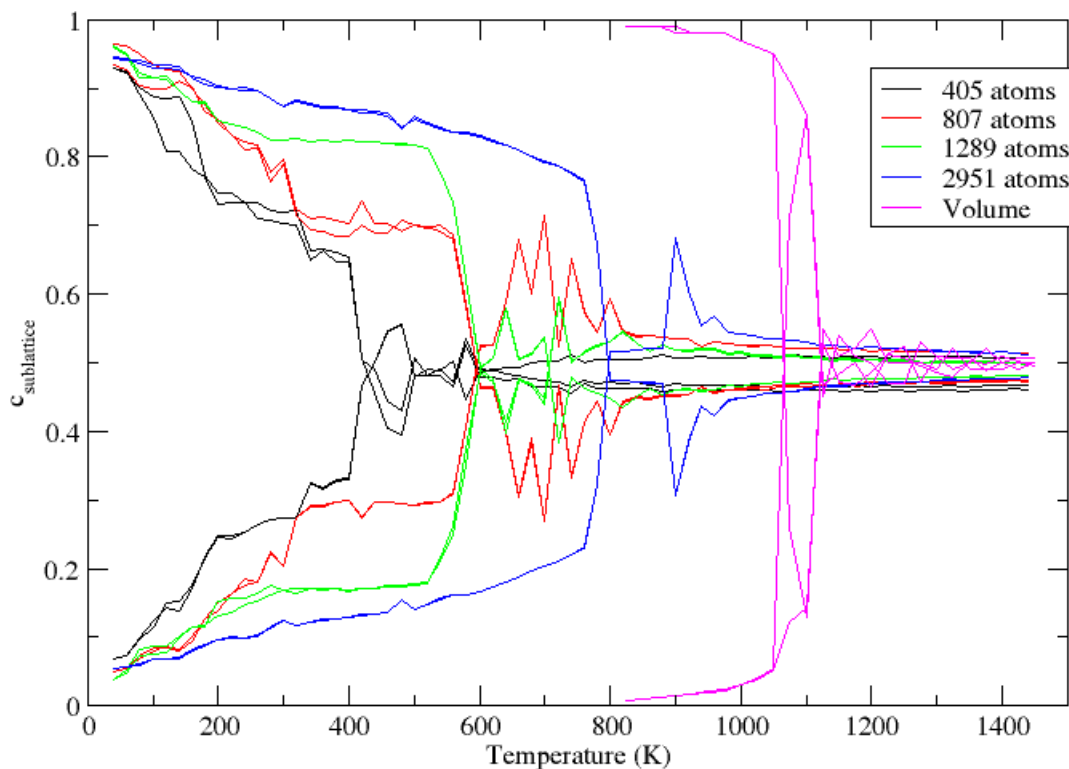


FIGURE 4.20 – Evolution de la concentration des sous-réseaux pour différentes tailles d'agrégat et pour le volume à la concentration  $c = 0.5$ .

suite de l'étude aurait pour objectif de s'intéresser à la mise en ordre du coeur relative aux effets de ségrégation en fonction de la température et de la taille de l'agrégat.

Toujours sur réseau rigide, on peut chercher à modéliser la dissymétrie de diagramme de phase volumique en prenant en compte la proportion de chaque espèce dans l'évaluation des effets de paires effectives.

### Dépasser l'hypothèse du réseau rigide

La principale perspective de cette étude est de dépasser l'hypothèse du réseau rigide afin de tenir compte des effets des relaxations atomiques en utilisant le potentiel TB-SMA. Comme pour le cas volumique, on peut s'attendre notamment à la tetragonalisation dans la phase  $L1_0$  suivant la direction préférencielle de l'alternance de plans purs. Cela permettra également d'étudier d'autres symétries tel que le décaèdre ou icosaèdre.

Ce travail de thèse présente une méthode efficace et peu coûteuse en temps de calcul. Cela permet alors d'envisager d'utiliser cette méthode avec d'autres systèmes tel que AuPd pour obtenir des premiers résultats.



# Annexes

		12 1 <sup>ers</sup> voisins			6 2 <sup>nds</sup> voisins			24 3 <sup>imes</sup> voisins			12 4 <sup>imes</sup> voisins		
Phase		$n_{AB}$	$n_{AA}$	$n_{BB}$	$n_{AB}$	$n_{AA}$	$n_{BB}$	$n_{AB}$	$n_{AA}$	$n_{BB}$	$n_{AB}$	$n_{AA}$	$n_{BB}$
$L1_0$	$R_A$	8	4	0	0	6	0	16	8	0	0	12	0
	$R_B$	8	0	4	0	0	6	16	0	8	0	0	12
$A_2B_2$	$R_A$	8	4	0	2	4	0	8	16	0	8	4	0
	$R_B$	8	0	4	2	0	4	8	0	16	8	0	4
$L1_2$	$R_A$	4	8	0	0	6	0	8	16	0	0	12	0
	$R_B$	12	0	0	0	0	6	24	0	0	0	0	12
$DO_{22}$	$R_A$	4	8	0	0	6	0	8	16	0	0	12	0
	$R_B$	12	0	0	2	0	4	16	0	8	8	0	4
	$R_{A'}$	4	8	0	2	4	0	0	24	0	8	4	0

TABLE 2 – Nombre et nature des liaisons pour les phases ordonnées sur réseau cfc.

## .1 Calcul des énergies de formation des phases ordonnées

On s'intéresse dans cette annexe au calcul des énergies de formation des phases ordonnées  $L1_0$ ,  $L1_2$ ,  $A_2B_2$  et  $DO_{22}$ . Il nous faut décomposer le réseau cfc en quatre sous-réseaux :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ . Pour différencier les phases ordonnées, on regroupe les sous-réseaux en fonction de leur occupation par l'une des espèces chimiques A ou B. On note  $R_A$  et  $R_{A'}$  les sous-réseaux occupés par l'espèce A et  $R_B$  les sous-réseaux occupés par l'espèce B, ils sont caractéristiques des phases ordonnées (cf. tab. 2).

On note  $\varepsilon_{nm}^i$  un terme d'interaction entre deux atomes,  $i^{mes}$  voisins, sur les sites n et m occupés par les espèce A ou B. L'énergie d'interaction de paires effectives entre deux atomes  $i^{emes}$  voisins :  $V_i = \varepsilon_{AA}^i + \varepsilon_{BB}^i - 2\varepsilon_{AB}^i$ .

On peut alors écrire pour les différentes phases :

$$\begin{aligned}
E_{L10}^{form} &= \frac{1}{2}(8\varepsilon_{AB}^1 + 4\varepsilon_{AA}^1 + 0\varepsilon_{BB}^1) + \frac{1}{2}(8\varepsilon_{AB}^1 + 0\varepsilon_{AA}^1 + 4\varepsilon_{BB}^1) - \frac{1}{2}(12\varepsilon_{AA}^1 + 12\varepsilon_{BB}^1) \\
&+ \frac{1}{2}(0\varepsilon_{AB}^2 + 6\varepsilon_{AA}^2 + 0\varepsilon_{BB}^2) + \frac{1}{2}(0\varepsilon_{AB}^2 + 0\varepsilon_{AA}^2 + 6\varepsilon_{BB}^2) - \frac{1}{2}(6\varepsilon_{AA}^1 + 16\varepsilon_{BB}^1) \\
&+ \frac{1}{2}(16\varepsilon_{AB}^3 + 8\varepsilon_{AA}^3 + 0\varepsilon_{BB}^3) + \frac{1}{2}(16\varepsilon_{AB}^3 + 0\varepsilon_{AA}^3 + 8\varepsilon_{BB}^3) - \frac{1}{2}(24\varepsilon_{AA}^3 + 24\varepsilon_{BB}^3) \\
&+ \frac{1}{2}(0\varepsilon_{AB}^4 + 8\varepsilon_{AA}^4 + 0\varepsilon_{BB}^4) + \frac{1}{2}(0\varepsilon_{AB}^4 + 0\varepsilon_{AA}^4 + 8\varepsilon_{BB}^4) - \frac{1}{2}(8\varepsilon_{AA}^4 + 8\varepsilon_{BB}^4) \\
E_{L10}^{form} &= \frac{1}{2}(16\varepsilon_{AB}^1 - 8\varepsilon_{AA}^1 - 8\varepsilon_{BB}^1) + \frac{1}{2}(32\varepsilon_{AB}^1 - 16\varepsilon_{AA}^1 - 16\varepsilon_{BB}^1) \\
E_{L10}^{form} &= \frac{-8}{2}(\varepsilon_{AA}^1 + \varepsilon_{BB}^1 - 2\varepsilon_{AB}^1) + \frac{-16}{2}(\varepsilon_{AA}^3 + \varepsilon_{BB}^3 - 2\varepsilon_{AB}^3)
\end{aligned}$$

$$E_{L10}^{form} = -4V_1 - 8V_3 \quad (2)$$

De la même façon, toujours pour la concentration 50/50,



$$\begin{aligned}
E_{A_2B_2}^{form} &= \frac{1}{2}(8\varepsilon_{AB}^1 + 4\varepsilon_{AA}^1 + 0\varepsilon_{BB}^1) + \frac{1}{2}(8\varepsilon_{AB}^1 + 0\varepsilon_{AA}^1 + 4\varepsilon_{BB}^1) - \frac{1}{2}(12\varepsilon_{AA}^1 + 12\varepsilon_{BB}^1) \\
&+ \frac{1}{2}(2\varepsilon_{AB}^2 + 4\varepsilon_{AA}^2 + 0\varepsilon_{BB}^2) + \frac{1}{2}(2\varepsilon_{AB}^2 + 0\varepsilon_{AA}^2 + 4\varepsilon_{BB}^2) - \frac{1}{2}(6\varepsilon_{AA}^1 + 16\varepsilon_{BB}^1) \\
&+ \frac{1}{2}(8\varepsilon_{AB}^3 + 16\varepsilon_{AA}^3 + 0\varepsilon_{BB}^3) + \frac{1}{2}(8\varepsilon_{AB}^3 + 0\varepsilon_{AA}^3 + 16\varepsilon_{BB}^3) - \frac{1}{2}(24\varepsilon_{AA}^3 + 24\varepsilon_{BB}^3) \\
&+ \frac{1}{2}(8\varepsilon_{AB}^4 + 0\varepsilon_{AA}^4 + 0\varepsilon_{BB}^4) + \frac{1}{2}(8\varepsilon_{AB}^4 + 0\varepsilon_{AA}^4 + 0\varepsilon_{BB}^4) - \frac{1}{2}(8\varepsilon_{AA}^4 + 8\varepsilon_{BB}^4) \\
E_{A_2B_2}^{form} &= \frac{1}{2}(16\varepsilon_{AB}^1 + 8\varepsilon_{AA}^1 + 8\varepsilon_{BB}^1) + \frac{1}{2}(4\varepsilon_{AB}^2 + 2\varepsilon_{AA}^2 + 2\varepsilon_{BB}^2) \\
&+ \frac{1}{2}(8\varepsilon_{AB}^3 + 16\varepsilon_{AA}^3 + 0\varepsilon_{BB}^3) + \frac{1}{2}(12\varepsilon_{AB}^4 + 6\varepsilon_{AA}^4 + 6\varepsilon_{BB}^4) \\
E_{A_2B_2}^{form} &= \frac{-8}{2}(2\varepsilon_{AB}^1 + \varepsilon_{AA}^1 + \varepsilon_{BB}^1) + \frac{-2}{2}(2\varepsilon_{AB}^2 + \varepsilon_{AA}^2 + \varepsilon_{BB}^2) \\
&+ \frac{-8}{2}(2\varepsilon_{AB}^3 + \varepsilon_{AA}^3 + \varepsilon_{BB}^3) + \frac{-6}{2}(2\varepsilon_{AB}^4 + \varepsilon_{AA}^4 + \varepsilon_{BB}^4) \\
E_{A_2B_2}^{form} &= -4V_1 - V_2 - 4V_3 - 3V_4 \tag{3}
\end{aligned}$$

Pour la phase  $L1_2$ , on peut écrire l'énergie de formation comme :

$$\begin{aligned}
E_{L1_2}^{form} &= \frac{3}{4}(4\varepsilon_{AB}^1 + 8\varepsilon_{AA}^1 + 0\varepsilon_{BB}^1) + \frac{1}{4}(12\varepsilon_{AB}^1 + 0\varepsilon_{AA}^1 + 0\varepsilon_{BB}^1) - 12 \times \left(\frac{3}{4}\varepsilon_{AA}^1 + \frac{1}{4}\varepsilon_{BB}^1\right) \\
&+ \frac{3}{4}(0\varepsilon_{AB}^2 + 6\varepsilon_{AA}^2 + 0\varepsilon_{BB}^2) + \frac{1}{4}(0\varepsilon_{AB}^2 + 0\varepsilon_{AA}^2 + 6\varepsilon_{BB}^2) - 6 \times \left(\frac{3}{4}\varepsilon_{AA}^2 + \frac{1}{4}\varepsilon_{BB}^2\right) \\
&+ \frac{3}{4}(8\varepsilon_{AB}^3 + 16\varepsilon_{AA}^3 + 0\varepsilon_{BB}^3) + \frac{1}{4}(24\varepsilon_{AB}^3 + 0\varepsilon_{AA}^3 + 0\varepsilon_{BB}^3) - 24 \times \left(\frac{3}{4}\varepsilon_{AA}^3 + \frac{1}{4}\varepsilon_{BB}^3\right) \\
&+ \frac{3}{4}(0\varepsilon_{AB}^4 + 8\varepsilon_{AA}^4 + 0\varepsilon_{BB}^4) + \frac{1}{4}(12\varepsilon_{AB}^4 + 0\varepsilon_{AA}^4 + 8\varepsilon_{BB}^4) - 8 \times \left(\frac{3}{4}\varepsilon_{AA}^4 + \frac{1}{4}\varepsilon_{BB}^4\right) \\
E_{L1_2}^{form} &= (6\varepsilon_{AB}^1 - 3\varepsilon_{AA}^1 - 3\varepsilon_{BB}^1) + (12\varepsilon_{AB}^3 - 6\varepsilon_{AA}^3 - 6\varepsilon_{BB}^3) \\
E_{L1_2}^{form} &= -3V_1 - 6V_3 \tag{4}
\end{aligned}$$

La phase  $Do_{22}$  présente trois sous-réseaux (cf tab2), le sous-réseau  $R_A$  représente la moitié des sites possibles ( $\alpha$  et  $\beta$  soit un plan pur) alors que l'autre plan sera mixte. Les sous-réseaux  $R_{A'}$  et  $R_B$  représentent alors chacun  $\frac{1}{4}$  des sites (respectivement les sous-réseaux  $\gamma$  et  $\delta$  dans notre exemple). On peut alors écrire :

$$E_{Do_{22}}^{form} = \frac{1}{2}(4\varepsilon_{AB}^1 + 8\varepsilon_{AA}^1 + 0\varepsilon_{BB}^1) + \frac{1}{4}(4\varepsilon_{AB}^1 + 8\varepsilon_{AA}^1 + 0\varepsilon_{BB}^1) + \frac{1}{4}(12\varepsilon_{AB}^1 + 0\varepsilon_{AA}^1 + 0\varepsilon_{BB}^1) - 12 \times \left(\frac{3}{4}\varepsilon_{AA}^1 + \frac{1}{4}\varepsilon_{BB}^1\right)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2}(0\varepsilon_{AB}^2 + 6\varepsilon_{AA}^2 + 0\varepsilon_{BB}^2) + \frac{1}{4}(2\varepsilon_{AB}^2 + 4\varepsilon_{AA}^2 + 0\varepsilon_{BB}^2) + \frac{1}{4}(2\varepsilon_{AB}^2 + 0\varepsilon_{AA}^2 + 4\varepsilon_{BB}^2) - 6 \times \left(\frac{3}{4}\varepsilon_{AA}^2 + \frac{1}{4}\varepsilon_{BB}^2\right) \\
& + \frac{1}{2}(8\varepsilon_{AB}^3 + 16\varepsilon_{AA}^3 + 0\varepsilon_{BB}^3) + \frac{1}{4}(0\varepsilon_{AB}^3 + 24\varepsilon_{AA}^3 + 0\varepsilon_{BB}^3) + \frac{1}{4}(16\varepsilon_{AB}^3 + 0\varepsilon_{AA}^3 + 8\varepsilon_{BB}^3) - 24 \times \left(\frac{3}{4}\varepsilon_{AA}^3 + \frac{1}{4}\varepsilon_{BB}^3\right) \\
& + \frac{1}{2}(0\varepsilon_{AB}^4 + 12\varepsilon_{AA}^4 + 0\varepsilon_{BB}^4) + \frac{1}{4}(8\varepsilon_{AB}^4 + 4\varepsilon_{AA}^4 + 0\varepsilon_{BB}^4) + \frac{1}{4}(9\varepsilon_{AB}^4 + 0\varepsilon_{AA}^4 + 4\varepsilon_{BB}^4) - 12 \times \left(\frac{3}{4}\varepsilon_{AA}^4 + \frac{1}{4}\varepsilon_{BB}^4\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{D_{O22}}^{form} &= \frac{1}{2}(16\varepsilon_{AB}^1 - 8\varepsilon_{AA}^1 - 8\varepsilon_{BB}^1) + \frac{1}{2}(4\varepsilon_{AB}^2 - 2\varepsilon_{AA}^2 - 2\varepsilon_{BB}^2) \\
&+ \frac{1}{2}(16\varepsilon_{AB}^3 - 8\varepsilon_{AA}^3 - 8\varepsilon_{BB}^3) + \frac{1}{2}(12\varepsilon_{AB}^4 - 6\varepsilon_{AA}^4 - 6\varepsilon_{BB}^4)
\end{aligned}$$

$$E_{D_{O22}}^{form} = -4V_1 - V_2 - 4V_3 - 3V_4 \quad (5)$$

## .2 Construction de l'octaèdre tronqué ou polyèdre de Wulff

Le polyèdre de Wulff est construit à partir d'un octaèdre dont on tronque les sommets. Comme pour le volume, on souhaite suivre l'évolution de la concentration par sous-réseau, la construction du polyèdre de Wulff doit donc se faire en tenant compte des sous-réseaux. Afin d'optimiser les calculs, un sous-réseau est attribué à chaque site atomique dès la construction de l'agrégat et sera géré par la suite comme une information telle que le numéro de site.

### .2.1 Description de l'octaèdre

L'octaèdre est une bipyramide sur un réseau cubique face centrée, il comporte huit facettes (111), six sommets et douze arêtes. Généralement, un tel agrégat est construit comme une succession de couches de premiers et seconds voisins autour d'un atome central. On peut exprimer le nombre d'atomes de surface en fonction du nombre  $n$  de couches successives de premiers et second voisins. L'octaèdre d'ordre  $n$  comprend alors  $2n - 1$  atomes par arête et  $(n - 1)(2n - 1)$  atomes [82]. Le nombre total d'atomes de surface s'écrit alors :

$$N_s = 2(8n^2 + 1)$$

Le nombre total d'atomes de l'octaèdre peut alors s'écrire comme la somme de ses couches successives :

$$N_{tot}(n) = 1 + \frac{2n}{3}(8n^2 + 12n + 7)$$

L'octaèdre régulier comporte alors  $2(2n - 1) + 3$  soit  $4n + 1$  plans.

Afin d'inclure dès la construction de l'octaèdre le numéro de sous-réseau associé au site considéré, on construit l'octaèdre comme une succession de plans carrés, en attribuant le sous-réseau 1 au premier sommet, on construit à la fois le réseau complet et les sous-réseaux qui lui sont associés.

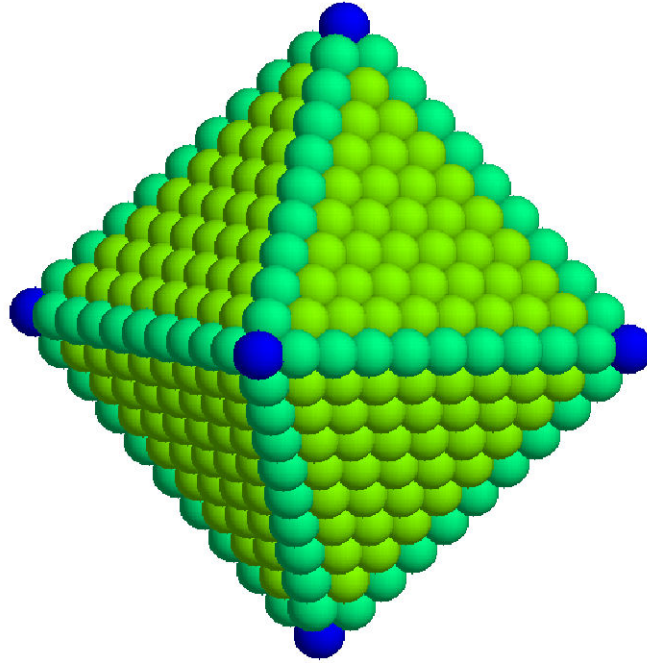


FIGURE 21 – Représentation d'un octaèdre d'ordre  $n = 5$ , en bleu les sommets, en vert sombre les arêtes et en vert clair les facettes (111).

## .2.2 Description du polyèdre de Wulff

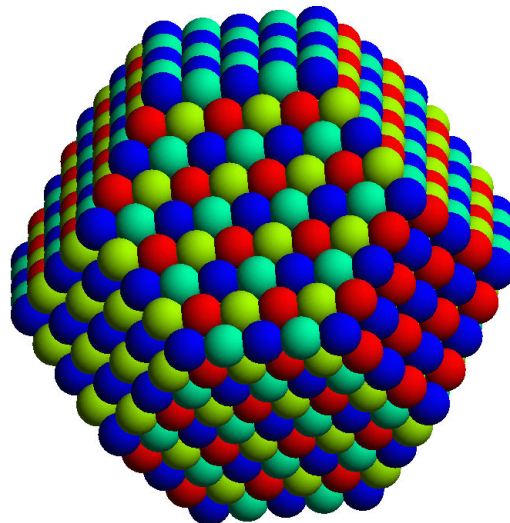
Le polyèdre de Wulff est directement obtenu à partir de l'octaèdre ci-dessus (fig. 21). Pour cela, il est tronqué dans les directions  $\langle 100 \rangle$  de façon à tendre vers une particule sphérique. Le polyèdre de Wulff comporte alors 24 sommets (ayant chacun 6 voisins :  $Z = 6$ ), 36 arêtes ( $Z = 7$ ), 6 facettes (100) ( $Z = 8$ ) et 8 facettes (111) ( $Z = 9$ ). Le nombre d'atomes tronqués s'exprime de la façon suivante (en fonction de l'ordre  $n$ ) avec  $n' = \lfloor \frac{n}{2} \rfloor + 1$  et  $n'' = \lfloor \frac{n}{2} \rfloor$  (ou  $\lfloor \ ]$  signifie "partie entière") :  $N_{tronq} = n'(2n'^2 + 3n' + 1)$ . Le nombre d'atomes total de l'agrégat s'écrit alors :

$$N_{tot}(n) = 1 + \frac{2n}{3}(8n^2 + 12n + 7) - n'(2n'^2 + 3n' + 1)$$

Un polyèdre de Wulff parfait ne peut donc avoir qu'un certain nombre d'atomes, on parle de nombre magique, ils sont présentés dans le tableau tab.3.

$n$	Nombre d'atomes
1	-
2	38
3	201
4	405
5	807
6	1289
7	2075
8	4033
...	....

TABLE 3 – Nombre magique du polyèdre du Wulff

FIGURE 22 – Représentation des sous-réseaux d'un polyèdre de Wulff d'ordre 6, chaque couleur représentent l'un des sous-réseaux,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ .

nb d'atomes	405	807	1289	2951
sommets	24	24	24	24
arêtes	60	84	108	156
(100)	24	24	54	96
(111)	96	216	296	600
$\frac{surf}{tot}$	0.5	0.43	0.37	0.30

TABLE 4 – Nombre d'atomes par site pour différentes tailles de polyèdre de Wulff.

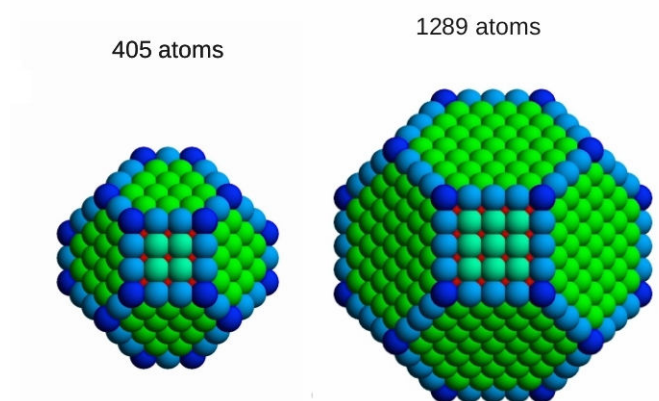


FIGURE 23 – Représentation des différents types de sites pour deux tailles de polyèdre de Wulff d'ordre 4 et d'ordre 6. En bleu foncé les sommets, en bleu clair les arêtes, en vert pâle les facettes (100) et en vert clair les facettes (111).



# Bibliographie

- [1] F. Balleto and R. Ferrando. *Reviews of Modern Physics*, 77 :371, (2005).
- [2] R. Johnston and R. Ferrando. *Faraday Discussion*. (2008).
- [3] M. Briki. *Etude du couplage entre structure et ordre chimique dans les agrégats bimétalliques : vers l'établissement de diagramme de phases à l'échelle nanométrique*. 2013.
- [4] D. Alloyeau, C. Mottet, and C. Ricolleau. *Nanoalloys, Synthesis, Structure and Properties*. (2012).
- [5] C. Mottet. *Modélisation de nanoparticules métallique : effet de taille d'environnement et d'alliage*. 2009.
- [6] D. Alloyeau, C. Ricolleau, C. Mottet, T. Oikawa, C. Langlois Y. Le Bouar, , and A. Loiseau. *Nat. Mater*, 8 :940, (2009).
- [7] P. Andreazza, C. Mottet, C. Andreazza-Vignolle, J. Penuelas, H.C.N. Tolentino, M. De Santis, R. Felici, and N. Bouet. *Phys. Rev. B*, page 155453.
- [8] A. Lopes, G.Trégliia, C.Mottet, and B. Legrand. *Phys. Rev. B*, 91 :035407, (2015).
- [9] F. Ducastelle. *Order and Phase Stability in Alloys*. (1991).
- [10] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. K. Kelley. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*.
- [11] C. Leroux, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden, and F. Hinz. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 18 :2033, (1988).
- [12] J. M. Sanchez, J. L. Moran-Lopez, C. Leroux, and M. C. Cadeville. *J. Phys. : Condens. Matter*, 1 :491, (1989).
- [13] P. Wynblatt. *Comp. Mater. Sci*, 15 :1, (1999).
- [14] A.V. Ruban, H.L. Skriver, and J.K. Norskov. *Phys. Rev. B*, 59 :15990, (1999).
- [15] G. Trégliia, B. Legrand, F.Ducastelle, A. Saul, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet, and A. Senhaji. *Comp. Mater. Sci*, 15 :196, (1999).
- [16] A. Christensen, A.V. Ruban ans P. Stoltze, K.W. Jacobsen, H.K Skriver, J.L Norskov, and F. Besenbacher. *Phys. Rev. B*, 56 :5822, (1997).
- [17] M. Pollak abd . Rubinovich. *Surf. Sci. rep.*, 38 :127, (2000).
- [18] Y. Gauthier. *Surf. Rev. Lett.*, 3 :1663, (1996).
- [19] Y. Gauthier, P.Dolle, R.Baudoing-Savois, W.Hebenstreit, E.Platzgummer, M.Schmid, and P.Varga. *Surface Science*, 396 :137 – 155, (1998).
- [20] Y. Gauthier, , R.Baudoing-Savois, and J.M. Bugnard. *Surface Science*, 466 :155–166, (2000).

- [21] Y. Gauthier, R.Baudoing-Savois, J.M. Bugnard, W.Hebenstreit, M.Schmid, and P.Varga. *Surface Science*, 276 :1 – 11, (1992).
- [22] P.N. Ross E. Zanazzi G. Rovida U. Bardi, A. Atrei. *Vacuum*, page 437.
- [23] J.M. Bugnard, R.Baudoing-Savois, Y. Gauthier, and E.Hill. *Surface Science*, 281 :62 – 73, (1993).
- [24] J.M. Bugnard, R.Baudoing-Savois, and Y. Gauthier. *Surface Science*, 344 :42, (1995).
- [25] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser. *Science*, 287 :198.
- [26] T.O. Ely, C. Pan, C. Amiens, B.Chaudret, F. Dassenoy, P.Lecante, M-J. Casanove, A. Mosset, M. Respaud, and J-M. Broto. *J. Phys. Chem B*, 104 :695, (2000).
- [27] . Park, M.G. Kim, Y.W. Jun, J.S. Lee, W.R. Lee, and L. Chenon. *J. Am. Chem Sco*, 126.
- [28] P. Imperia, P. Andrezza, D. Schimtz, J. Penuelas, and C. Andrezza-Vignolle. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 210 :2417, (2007).
- [29] J. Penuelas, C. Andrezza-Vignole, P. Andrezza, A. Ouerghi, and N. Bouet. *Surf. Sci*, 602 :545, (2007).
- [30] J. Penuelas, C. Andrezza-Vignole, P. Andrezza, H.C.N. Tolentino, M. De Santis, and C. Mottet. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :115502, (2008).
- [31] J. Penuelas, C. Andrezza-Vignole, P. Andrezza, C. Mottet, M. De Santis, and H.C.N. Tolentino. *Eur. Phys. J. Special Topics*, 168 :19, (2009).
- [32] C.E. Dahmani, M. C. Cadeville, and V. Pierron-Bohnes. *Acta Met.*, 33 :369, (1985).
- [33] M. C. Cadeville, C.E. Dahmani, and F. Kern. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 54 :1055, (1986).
- [34] G. Inden et al. *Proceeding of the MRS Symposium*, 19 :175, (1983).
- [35] C. Leroux, A. Loiseau, A. Broddin, and G. Van Tendeloo. *Phil. Mag. B*, 64 :57, (1991).
- [36] Y. Le Bouar, A. Loiseau, and A. Finel. *Phys Rev B*, 68 :224203, (2003).
- [37] M.J. Capitan, D. Lefebvre, Y.Calcayrac, M. Bessiere, and P. Cenedese. *Journal of Applied Crystallography*, 32(6).
- [38] M. Fèvre, C. Varvenne, A. Finel, and Y. Le Bouar. *Phil. Mag.*, 93 :1563, (2012).
- [39] C. Leroux, C. Loiseau, M. C. Cadeville, and F. Ducastelle. *Europhys. Lett.*, 12 :155, (1990).
- [40] P.N. Ross E. Zanazzi G. Rovida U. Bardi, A. Atrei. *Surface Science*, page 441.
- [41] M. Lundberg. *Phys. Rev. B*, 36 :4692–4699, (1987).
- [42] B. Legrand, G.Trégliia, and F.Ducastelle. *Phys. Rev. B*, 41 :4422, (1990).
- [43] A.V. Ruban and H.L. Skriver. *Comp. Mater. Sci*, 15 :119, (1999).
- [44] A. Dannenberg, M.E. Gruner, A.Hucgt, and P. Entela. *Phys. Rev. B*, 80 :245438, (2009).
- [45] Pascal Andrezza, Véronique Pierron-Bohnes, Florent Tournus, Caroline Andrezza-Vignolle, and Véronique Dupuis. Structure and order in cobalt/platinum-type nanoalloys : from thin films to supported clusters. *Surface Science Reports*, 70(2) :188 – 258, 2015.
- [46] R. Chepulskii, J. Velez, and W. Butler. *J. Appl. Phys*, 97 :10J311, (2005).



- [47] R.V.Chepulskii and W. H.Butler. *Phys. Rev. B*, 72 :134205, (2005).
- [48] M. Müller and K. Albe. *Phys. rev. B*, 72 :094203, (2005).
- [49] M. Müller, P. Erhart, and K. Albe. *Phys. rev. B*, 76 :155412, (2007).
- [50] D. Alloyeau, G. Prevot, Y. Le Bouar, T. Oikawa, C. Langlois, A. Loiseau, and C. Ri-colleau. *Phys. Rev. Letter*, 105 :255901, (2010).
- [51] G. Rossi, R. Ferrando, and C. Mottet. *Faraday Discuss.*, 138 :193–210, (2008).
- [52] M.E. Gruner, G.Rollmann, P. Entel, and M. Farle. *Phys. Rev. Lett*, 100 :087203, (2008).
- [53] F. Calvo and C. Mottet. *Phys. Rev. B*, 84 :035409, (2011).
- [54] R.V.Chepulskii and W. H.Butler. *Phys. Rev. B*, 86 :155401, 2012.
- [55] R.V. Chepulskii and S.Curtarolo. *Applied Physics Letters*, 99(26), 2011.
- [56] P. Moskovkin and M. Hou. *J. Alloys. Compd.*, 550 :434, (2005).
- [57] B. Yang, M. Asta, O.N. Mryasov, T.J. Klemmer, and R.W. Chantrell. *Scripta Ma-terialia*, 53(4) :417 – 422, 2005.
- [58] *Acta Materialia*, 54(16) :4201 – 4211, 2006.
- [59] S. Rohart, C. Raufast, E. Bernstein, E. Bonet, and V. Dupuis. *Phys Rev B*, 74 :104408, (2008).
- [60] L. Favre, V. Dupuis, E. Bernstein, P. Mlinon, A. Perez, S. Stanescu, T. Epicier, J.P. Simon, D. Babonneau, J.M. Tonnerre, and J.L. Hodeau. *Phys. Rev. B*, 74 :014439, (2006).
- [61] F. Tournus, A. Tamion, N. Blanc, A.Jannour, L. Bardotti, B. Povel, P. Ohresser, E. Bonet, T. Epicier, and V. Dupuis. *Phys Rev B*, 77 :144411, (2008).
- [62] A. Tamion, M. Hillenkamp, F. Tournus, E. Bonet, and V. Dupuis. *Appl. Phys. Lett*, 95 :062503, (2009).
- [63] N. Blanc, F. Tournus, V. Dupuis, and T. Epicier. *Phys. Rev. B.*, 83 :092403, (2011).
- [64] J-Y. Bigot and K. Kesserwan, V. Halt, O. Ersen, M. Moldovan, T. Kim, J.T. Jang, and J. Cheon. *Nano Lett.*, 12 :1189, (2012).
- [65] F. Tournus, K. Sato, T. Kono, and V. Dupuis. *Phys Rev Lett.*, 110 :055501, (2013).
- [66] N. Blanc, L.E. Diaz-Sanchez, A.Y. Ramos, F. Tournus, H.C.N. Tolentino, M. De Santis, O. Proux, A. Tamion, J. Tuaille-Combes, L. Bardotti and O. Boisron, G.M Pastor, and V. Dupuis. *Phys. Rev. B.*, 87 :155412, (2013).
- [67] D. Wang, H. Xiu, R. Hovden, Y. Yu, D.A. Muller, F. DiSalvo, and H.D. Abruna. *Nature Material*, 12 :81, (2012).
- [68] M.V. Lebedeva, V. Pierron-Bohnes, C. Goyhenex, V. Papaefthimiou, S. Zafeiratos, R.R. Nazmutdinov, V.D. Costa, L. Zosiak, R. Kozubski, and D. Muller and E. R. Sa-vinova. *Electrochimica Acta*, 108 :605, (2013).
- [69] G Wulff. *Zeitschrift fur Krystallographie und Mineralogie*, 34 :pp 449–530, (1091).
- [70] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadel-phia, 1976.
- [71] J. M. Cowley. *Phys. Rev.*, 77 :669, (1950).
- [72] A.Lopes. *Modelisation de nanoparticules Au-Pd : structure atomique et ordre chi-mique*. 2011.

- 
- [73] B. Legrand G. Tréglia and F.Ducastelle. *Europhys. Letters*.
- [74] J.P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, 45 :13244, 1992.
- [75] P. E. Bloch. *Phys. Rev. B*, 50 :17953, 1994.
- [76] G. Kresse and D. Joubert. *Phys. Rev. B*, 59 :1758, 1999.
- [77] V.Rosato, M.Guillope, and B. Legrand. *Philosophical Magazine A*, 59 :312–336, (1989).
- [78] Metropolis Ulam. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247) :335–341, (1949).
- [79] Marshall N. et al. *Journal of Chemical physics*, (1953).
- [80] K Binder. *Monte Carlo methods in statistical physics*.
- [81] Markus E. Gruner and Peter Entel. *International Journal of Quantum Chemistry*, 112(1) :277–288, 2012.
- [82] C. Mottet. *Etude par simulation numérique d'agrégats libres mono- et bi- métalliques*. 1997.

# Table des figures

1	Vase de Lycurgus, à gauche éclairé en réflexion et à droite en transmission - Musée d'Histoire de Londres. . . . .	1
2	Représentation schématique des différentes configurations d'une nanoparticule bimétallique CuAg [3] : coeur-coquille (a), Janus (b), noyau de cerise (c) et Janus + ségrégation superficielle d'argent (d). L'argent est représenté en gris et le cuivre en jaune. . . . .	2
1.1	Diagramme de phase expérimental en concentration et température du système CoPt d'après Hultgren <i>et al.</i> [10]. Outre la présence d'une solution solide cubique face centrée notée $\beta$ et appelé $A_1$ dans ce manuscrit, on observe deux phases ordonnées en dessous de 1200 K : $L1_0$ (alternance de plans purs) et $L1_2$ (alternance de plans purs et mixtes). . . . .	7
1.2	Diagramme de phase expérimental du système d'après Leroux <i>et al.</i> [11]. . . . .	8
1.3	Diagramme de phase expérimental du système CoPt d'après Leroux <i>et al.</i> [35] en microscopie électronique en transmission (TEM) sur un alliage de $\text{Co}_{45}\text{Pt}_{55}$ . . . . .	9
1.4	Diagramme de phase théorique et expérimental du système CoPt d'après Sanchez <i>et al.</i> [12]. Le diagramme de phase calculé est représenté en trait plein et les valeurs expérimentales sont représentées en cercles pleins et ouverts, ils représentent respectivement les températures maximales et minimales de transition mesurées par diffraction de rayons X et par TEM. La température de Curie du système est présentée en pointillé (état désordonné) et tiret (état ordonné), les résultats expérimentaux correspondant sont représentés en triangles pleins et ouverts. . . . .	10
1.5	Concentration de platine par plan pour une phase $A_1$ d'après Gauthier <i>et al.</i> [19]. . . . .	11
1.6	Modèle optimal de l'agencement structural pour la reconstruction ( $1 \times 6$ ). La concentration moyenne de Pt sur chaque site est illustrée avec une échelle approximative d'après Gauthier <i>et al.</i> [19] . . . . .	12
1.7	d'après Gauthier <i>et al.</i> [19] . . . . .	12
1.8	Concentration en platine par plan pour une phase $A_1$ à la concentration nominale en Pt pour le système $\text{Pt}_4\text{X}$ pour des alliages formés avec les trois métaux de transition $3d$ (Ni, Co, Fe) d'après [21]. . . . .	13
1.9	Concentration en platine par plan pour une phase $A_1$ à la concentration nominale $\text{Co}_3\text{Pt}$ , d'après [20]. . . . .	14
1.10	Profil de concentration par plan atomique pour l'alliage de $\text{Co}_3\text{Pt}$ [23] . . . . .	14
1.11	Evolution des paramètres d'ordre en fonction de la température pour différentes tailles d'agrégats de CoPt [50]. . . . .	17

1.12	$\gamma$ -plot du réseau carré en deux dimensions avec un modèle d'interaction de paires incluant uniquement les premiers voisins. . . . .	18
1.13	Différents modèles de structure et de géométrie de nanoparticules. Les structures modèles sont montrées selon quatre vues : de face et sa projection correspondante, de côté et sa projection correspondante [1]. (a) octaèdre, (b) octaèdre tronqué, (c) cuboctaèdre, (d) icosaèdre de Mackay, (e) décaèdre régulier, (f) décaèdre de Ino, (g) décaèdre de Marks. . . . .	18
1.14	Etude numérique réalisée par Gruner <i>et al.</i> [52] en 2008 sur la stabilité énergétique des différentes morphologies de nanoparticules de FePt (a)-(i) et leur énergie correspondante en fonction de la taille de l'agrégat. L'énergie de référence est choisie pour la phase ordonnée $L1_0$ du cuboctaèdre (a). Les atomes de fer sont représentés en bleu et les atomes de platine en vert. Les coupes transverses (c), (g) et (i) permettent de visualiser les arrangements atomiques et en particulier le phénomène de ségrégation. Les cuboctaèdres sont représentés par des carrés, les icosaèdres par des cercles et des décaèdres par des pentagones. Les symboles en vert indiquent des structures désordonnées, les hachures bleu les structures ordonnées, les symboles en rouge repèrent les icosaèdres coeur-coquille et ceux en violet indiquent une tendance à l'ordre. . . . .	19
1.15	La seconde partie de l'étude numérique réalisée par Gruner <i>et al.</i> [52] en 2008 porte sur les nanoparticules de CoPt. L'énergie de référence est encore prise pour la phase $L1_0$ du cuboctaèdre. Les symboles et les couleurs sont les mêmes que pour la figure 1.14. . . . .	20
2.1	Représentation des trois phases ordonnées caractérisées expérimentalement pour le système $Co_{1-c}Pt_c$ (de droite à gauche la phase $L1_2$ pour la concentration $Co_3Pt$ , $L1_0$ pour CoPt et $L1_2$ pour $CoPt_3$ ). . . . .	23
2.2	Les quatre sous-réseaux du réseau cubique face centrée (cfc) : $\alpha$ (noir), $\beta$ (rouge), $\gamma$ (vert) et $\delta$ (bleu). . . . .	23
2.3	Phases $Do_{22}$ , $A_2B_2$ et $Do_{22}$ pour les compositions $A_3B$ , $AB$ et $AB_3$ . . . . .	24
2.4	Lien entre les valeurs d'interactions de paires (aux premiers et seconds voisins) et ordre chimique [9], pour stabiliser les phases $L1_0$ et $L1_2$ , il faut un couple d'interaction tel que $V_1 > 0$ et $V_2 < 0$ . . . . .	31
2.5	Evolution du paramètre d'ordre à longue distance LROP, en fonction de la température, pour une concentration de 50/50. On voit que la température de transition varie en fonction du jeu de paramètres utilisé pour la simulation. Pour le couple de paramètres $V^1 = 0.08$ eV et $V^2 = -0.008$ eV, la température de transition ordre/désordre calculée (1100 K) est équivalente à la température de transition mesurée (1100 K). . . . .	31
3.1	Transitions ordre/désordre pour les alliages $Co_3Pt$ , CoPt et $CoPt_3$ en TBIM ( $V^1$ , $V^2$ ). La première ligne représente le paramètre d'ordre à longue distance (LROP), la seconde ligne les occupations par sous-réseaux ( $p_i$ , $i = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ), la troisième ligne l'énergie par atome et la dernière la chaleur spécifique ( $c_v$ ). Les courbes en rouge correspondent aux simulations où l'on chauffe, en partant de la phase ordonnée, les courbes en bleu aux simulations où l'on refroidit en partant de la phase désordonnée, les deux courbes sont indistingables. . . . .	43

3.2	Transitions ordre/désordre pour les alliages $\text{Co}_3\text{Pt}$ , $\text{CoPt}$ et $\text{CoPt}_3$ en TBIM ( $V^1, V^2, V^3$ ). . . . .	44
3.3	Isothermes à 100 K en ( $V^1, V^2$ ) représentant en haut : à gauche la concentration nominale en fonction de la différence de potentiel chimique et à droite l'occupation des sous-réseaux en fonction de la concentration nominale. En dessous, le paramètre d'ordre à courte distance caractérise les différentes phases ordonnées $L1_2, L1_0$ et $L1_2$ en fonction de la différence de potentiel chimique à gauche et de la concentration en Pt à droite. . . . .	46
3.4	Isothermes à différentes températures en ( $V^1, V^2$ ) représentant l'occupation des sous-réseaux en fonction de la concentration nominale en Pt. Les zones hachurées représentent les zones de bistabilité (co-existence de phases). . .	47
3.5	Diagramme de phase en ( $V^1, V^2$ ). . . . .	48
3.6	Evolution de la concentration du système et des paramètres d'ordre à courte distance $\alpha^1$ et $\alpha^2$ en fonction de la variation de potentiel chimique pour les deux jeux de paramètres. On remarque, pour les courbes de droite, la présence de palier à des concentrations intermédiaires liés à la prise en compte des troisièmes voisins pour les interactions de paires effectives . . .	49
3.7	Isothermes à 100 K. La figure en haut à gauche représente l'évolution de la concentration en platine en fonction de la différence de potentiel chimique. En bas à gauche, on trouve l'évolution de la concentration en platine par sous-réseaux toujours en fonction de la différence de potentiel chimique. En bas à droite est présenté l'évolution de la concentration des sous-réseaux en fonction de la concentration nominale du système en platine. On réalise dans un premier temps un diagramme de phase ne tenant pas compte de ces plateaux de concentration et présenté en haut à gauche. . . . .	50
3.8	Evolution des paramètres d'ordre à courte distance ( $\alpha^1$ et $\alpha^2$ ) en fonction de la variation de potentiel chimique et de la concentration nominale en Pt.	51
3.9	Isothermes en ( $V^1, V^2, V^3$ ) à 100 K représentant l'occupation des sous-réseaux en fonction de la concentration nominale en Pt. Les zones hachurées représentent les zones de bistabilité (co-existence de phases). . . . .	52
3.10	Les différentes phases $L'$ du diagramme de phase, en gris le sous-réseau dont la composition est variable. . . . .	52
3.11	Isothermes en ( $V^1, V^2, V^3$ ) représentant l'occupation des sous-réseaux en fonction de la concentration nominale en Pt. Les zones hachurées représentent les zones de bistabilité (co-existence de phases). . . . .	53
3.12	Diagramme de phase en ( $V^1, V^2, V^3$ ). . . . .	54
4.1	Polyèdres de Wulff - 405 et 1289 atomes, en bleu foncé les sommets, en bleu clair les arêtes, en vert les facettes (111), en turquoise les facettes (100). .	58
4.2	Représentation des sous-réseaux d'un polyèdre de Wulff de 1289 atomes. .	59
4.3	Evolution des isothermes de ségrégation à 1200 K pour les sites de surface d'un polyèdre de Wulff de 1289 atomes de $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ et pour les surfaces infinies du même système. On présente la décomposition des différents moteurs de la ségrégation (effet d'alliage, de surface et de taille). Dans le cas de l'agrégat, la concentration $c_{Pt}$ est la concentration de coeur de l'agrégat afin de permettre une meilleure comparaison des courbes de l'agrégat avec celles des surfaces correspondantes. . . . .	60

- 4.4 Profils de concentration des surfaces (100) et (111) à 1200 K pour les stoechiométries  $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $\text{CoPt}$  et  $\text{CoPt}_3$ . Les résultats expérimentaux sont donnés hachurés :  $\text{Co}_3\text{Pt}(100)$  [19],  $\text{Co}_3\text{Pt}(111)$  [20],  $\text{CoPt}$  [22, 40],  $\text{CoPt}_3$  [21] et les simulations en rouge. Les expériences ont généralement été réalisées sur des échantillons désordonnés à la température ambiante. . . . . 61
- 4.5 Isotherme de ségrégation à 300 K pour la surface (100). En (a), on présente l'évolution de la concentration de Pt de la surface ( $c_0$ ) et des plans suivants ( $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$ ) et en (b), l'évolution de sous-réseaux de la surface complète. Les zones hachurées (a et b) correspondent à des zones de biphasage. Colonne de droite (c et d), on présente l'évolution des sous-réseaux par couche parallèle à la surface. La reconstruction  $c(2 \times 2)$  de la surface (100) ordonnée est illustrée ci-dessus, en bleu les atomes de Co et en rouge ceux de Pt. . . . . 63
- 4.6 Isotherme de ségrégation à 500 K de la surface (111). On présente l'évolution de la concentration en platine du plan de surface ( $c_0$ ) et des trois plans suivant ainsi que l'évolution de la concentration des sous-réseaux pour les plans parallèles à la surface  $c_p^{\alpha, \beta, \gamma, \delta}$  (en trait épais les sous-réseaux de surface et en trait fin les sous-réseaux de sub-surfaces). Les zones hachurées correspondent à des zones de biphasage. Les différentes reconstructions de la surface (111) ordonnée sont présentées ci-dessus, en bleu les atomes de Co et en rouge ceux de Pt. . . . . 66
- 4.7 Effets de ségrégation à haute température ( $T > T_c$ ). On représente pour chaque site du polyèdre de Wulff de 1289 atomes, l'effet des différents paramètres sur l'évolution de la concentration en platine par site. L'effet d'alliage, ici avec des interactions de paires effectives (EPI) aux seconds et troisièmes voisins (courbes de gauche), conduit à la ségrégation de l'espèce majoritaire dans le système. La prise en compte des troisièmes voisins conduit à une ségrégation plus importante du platine sur les facettes (100). L'effet de surface conduit à la ségrégation du platine sur les facettes (100) et (111). L'effet de relaxation atomique favorise la ségrégation du platine comme impureté avec une inversion de la ségrégation aux fortes concentrations en platine sur les sommets et les arêtes. . . . . 69
- 4.8 Effets de ségrégation à haute température ( $T > T_c$ ). La figure du haut présente la ségrégation du système pour un jeu de paramètres en  $V^1$ ,  $V^2$ , et celle du bas en  $V1$ ,  $V^2$  et  $V^3$ . On représente pour chacun des sites du polyèdre de Wulff de 1289 atomes, l'évolution de la concentration en platine en fonction de la concentration nominale de l'agrégat. . . . . 70
- 4.9 Paramètre d'ordre à courte distance, en fonction de la concentration nominale de l'agrégat pour des polyèdres de Wulff de 405 atomes à différentes températures. Les courbes de gauche sont réalisées à l'aide d'interactions de paires effectives aux seconds voisins, les courbes de droites tiennent compte des interaction de paires effectives aux troisièmes voisins. . . . . 71
- 4.10 Paramètre d'ordre à courte distance, en fonction de la concentration nominale de l'agrégat pour des polyèdres de Wulff de 1289 atomes à différentes températures. Les courbes de gauche sont réalisées à l'aide d'interactions de paires effectives aux seconds voisins, les courbes de droites tiennent compte des interaction de paires effectives aux troisièmes voisins. . . . . 72

4.11	Evolution de la concentration des sous-réseaux ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ et $\delta$ ) pour deux tailles de nanoparticules (405 atomes et 1289 atomes) en fonction de la concentration de coeur à une température de 500 K. . . . .	73
4.12	Evolution de la concentration par site pour deux tailles de nanoparticules (405 atomes à gauche et 1289 atomes à droite) en fonction de la concentration de coeur à une température de 500 K. . . . .	74
4.13	Isothermes de ségrégation pour les facettes (100) et (111) de deux polyèdres de Wulff de 405 et 1289 atomes comparés avec la surface infinie équivalente à 300 K. Dans le cas des nanoparticules, la concentration de référence est celle du coeur de l'agrégat. . . . .	74
4.14	Isothermes de ségrégation du platine à 300 K des facettes (100) opposées deux à deux dans les trois orientations (100), (010) et (001) pour les agrégats de 405 et 1289 atomes. . . . .	76
4.15	Représentation des orientations de facette (100) d'un cluster de 1289 atomes.	77
4.16	Configurations des agrégats de 405 et 1289 atomes pour des compositions particulières autour de $\text{Co}_3\text{Pt}$ et $\text{CoPt}$ à 300 K (première et deuxième lignes) comparés aux agrégats présentant des phases $L1_0$ et $L1_2$ parfaites (troisième ligne). Les formes parfaites correspondent à un polyèdre de Wulff taillé directement dans un volume parfaitement ordonné. Le cobalt est en bleu et le platine en rouge. . . . .	78
4.17	Isothermes de ségrégation à différentes températures entre 100 K et 900 K pour les facettes (100) et (111) d'agrégat de 405 et 1289 atomes en fonction de la concentration de coeur en Pt. . . . .	79
4.18	Isotherme de ségrégation à 300 K pour un agrégat de 1289 atomes en fonction de la concentration nominale en Pt. On présente également les configurations remarquables à différentes concentrations en Pt : $c_{\text{Pt}} = 0.25$ (a), 0.46 (b), 0.50 (c), 0.60 (d) et 0.85 (e). Les atomes de Co sont en bleu et les atomes de Pt en rouge. . . . .	80
4.19	Evolution de la concentration de site et du paramètre d'ordre à courte distance à $T = 500$ K, pour différentes tailles d'agrégat . . . . .	81
4.20	Evolution de la concentration des sous-réseaux pour différentes tailles d'agrégat et pour le volume à la concentration $c = 0.5$ . . . . .	86
21	Représentation d'un octaèdre d'ordre $n = 5$ , en bleu les sommets, en vert sombre les arêtes et en vert clair les facettes (111). . . . .	93
22	Représentation des sous-réseaux d'un polyèdre de Wulff d'ordre 6, chaque couleur représentent l'un des sous-réseaux, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ et $\delta$ . . . . .	94
23	Représentation des différents types de sites pour deux tailles de polyèdre de Wulff d'ordre 4 et d'ordre 6. En bleu foncé les sommets, en bleu clair les arêtes, en vert pâle les facettes (100) et en vert clair les facettes (111). . . . .	95





# Liste des tableaux

2.1	Nombre et nature des liaisons pour les phases ordonnées en fonction de l'occupation des sites de sous-réseaux ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ , fig. 2.2) pour un réseau cubique face centrée. Les sous-réseaux $\alpha$ et $\beta$ ainsi que $\gamma$ et $\delta$ sont équivalents pour les phases $L1_0$ , $L1_2$ et $A_2B_2$ , la phase $Do_{22}$ doit être décrite en tenant compte de l'ensemble des sous-réseaux. On constate que pour une même composition (50/50 ou 25/75), les phases $L1_0$ et $A_2B_2$ et respectivement $L1_0$ et $Do_{22}$ ne sont pas différenciées par la nature (mixte ou non) de leur premier voisin. Un paramètre d'ordre à courte distance ne tenant compte que de la nature des premiers voisins est donc insuffisant pour caractériser l'ordre d'une phase. . . . .	24
2.2	Valeurs des paramètres $\alpha^1$ et $\alpha^2$ en fonction de la concentration pour les différentes phases ordonnées. Il permet à l'ordre 1 de caractériser la présence d'une phase ordonnée et à l'ordre 2 de distinguer les différences pouvant exister pour une même concentration. . . . .	27
2.3	Calcul en DFT et TB-SMA des paramètres de maille, des énergie de cohésion et de surface des métaux purs. Les valeurs expérimentales sont prises à partir de Kittel (Wiley, New York, 1996) et Simmons et Wang (MIT, Cambridge, 1971). . . . .	32
2.4	Valeurs des interactions de paires effectives utilisées. La colonne de gauche présente les valeurs ajustées sur la température critique de transition $L1_0/A_1$ . La colonne de droite présente les valeurs ajustées sur les calculs TB-SMA et DFT. . . . .	33
2.5	Valeurs du paramètre $\Delta h^{relax}$ obtenues à partir de calcul TB-SMA des énergies de ségrégation. Ici l'impureté ne diffère du volume que par la différence de rayon atomique. On note l'impureté de Pt dans un volume de Co : $Co(Pt)$ et réciproquement, l'impureté de Co dans un volume de Pt : $Pt(Co)$ . Les calculs ont été faits sur un polyèdre de Wulff de 1289 atomes. . . . .	34
3.1	Températures critiques expérimentales et déterminées en Monte Carlo avec les interactions de paires aux seconds et aux troisièmes voisins . . . . .	44
3.2	Limites de phase obtenues par le peuplement des sous-réseaux (en $V_1, V_2$ ) pour certaines températures. . . . .	48
4.1	Nombre d'atomes par type de site et par sous-réseau (entre parenthèses $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ et $\delta$ ) pour deux polyèdres de Wulff de 405 et de 1289 atomes . . . . .	59
2	Nombre et nature des liaisons pour les phases ordonnées sur réseau cfc. . . . .	90
3	Nombre magique du polyèdre du Wulff . . . . .	94
4	Nombre d'atomes par site pour différentes tailles de polyèdre de Wulff. . . . .	94

