

AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ

UFR SCIENCES

ECOLE DOCTORALE 352

Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille (CINaM) - UMR 7325

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : Physique et sciences de la matière

Spécialité : Matière Condensée et Nanosciences

Alexis FRONT

Modélisation de nanoalliages à base de platine : Co-Pt,  
système emblématique de l'ordre, et Pt-Ag, système  
hybride entre ordre et démixtion.

A theoretical study of Pt-based nanoalloys : Co-Pt, typical ordering system, and Pt-Ag,  
hybrid system between ordering and demixion.

Soutenue le 20/12/2018 devant le jury composé de :

Christine GOYHENEX	Université de Strasbourg - IPCMS	Rapportrice
Jérôme CREUZE	Université Paris Sud - ICMMO	Rapporteur
Riccardo FERRANDO	Università degli Studi di Genova	Examineur
Pascal ANDREAZZA	Université d'Orléans - ICMN	Examineur
Christian RICOLLEAU	Université Paris Diderot - MPQ	Examineur
Christine MOTTET	Aix-Marseille université - CINaM	Directrice de thèse



# Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	v
Liste des tableaux	ix
Introduction	1
<b>1 État de l’art</b>	<b>9</b>
1.1 Les nanoparticules : un enjeu sociétal . . . . .	10
1.1.1 Applications . . . . .	11
1.1.2 Élaborations et caractérisations expérimentales . . . . .	14
1.1.3 Théoriciens et expérimentateurs unis . . . . .	17
1.2 Co-Pt : un système emblématique de la tendance à l’ordre . . . . .	18
1.2.1 Un volume bien connu . . . . .	19
1.2.2 Des surfaces partiellement étudiées . . . . .	21
1.2.3 Nanoparticules . . . . .	22
1.3 Pt-Ag : un système hybride entre tendance à l’ordre et à la démixtion . . . . .	25
1.3.1 Un volume méconnu . . . . .	25
1.3.2 Nanoparticules : la quête de la phase $L1_1$ . . . . .	26
<b>2 Modèles énergétiques et statistiques</b>	<b>37</b>
2.1 Modèles énergétiques . . . . .	40
2.1.1 Approche phénoménologique : le modèle d’Ising . . . . .	40
2.1.2 Approches semi-empiriques dérivées des liaisons fortes . . . . .	41
2.1.3 Modèle d’Ising en Liaisons Fortes (TBIM) . . . . .	45
2.1.4 Approximation du Second Moment (SMA) . . . . .	52
2.1.5 Méthodes <i>ab initio</i> . . . . .	56

2.2	Modèles statistiques . . . . .	63
2.2.1	Préambule . . . . .	63
2.2.2	Monte Carlo . . . . .	65
2.2.3	Ensembles statistiques . . . . .	68
2.2.4	Implémentation de l'algorithme de Métropolis . . . . .	69
2.2.5	Dynamique moléculaire . . . . .	73
2.3	Les paramètres d'ordre . . . . .	76
2.3.1	Paramètre d'ordre à longue distance . . . . .	76
2.3.2	Paramètre d'ordre à courte distance . . . . .	76
<b>3</b>	<b>Paramétrisation du potentiel SMA</b>	<b>83</b>
3.1	Co-Pt . . . . .	84
3.1.1	DFT . . . . .	85
3.1.2	SMA : une procédure d'ajustement auto-cohérente . . . . .	93
3.1.3	Application du potentiel au volume . . . . .	101
3.2	Pt-Ag . . . . .	107
3.2.1	DFT . . . . .	108
3.2.2	SMA : une procédure d'ajustement auto-cohérente . . . . .	111
3.2.3	Application du potentiel au volume . . . . .	116
<b>4</b>	<b>Surfaces d'alliages</b>	<b>125</b>
4.1	Moteurs à la ségrégation . . . . .	126
4.2	Surfaces d'alliages $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ . . . . .	128
4.2.1	Analyse des forces motrices . . . . .	129
4.2.2	Surfaces à haute température . . . . .	133
4.2.3	Surfaces à basse température . . . . .	134
4.3	Surfaces d'alliages $\text{Pt}_{1-c}\text{Ag}_c$ . . . . .	148
4.3.1	Moteurs à la ségrégation . . . . .	149
4.3.2	Surfaces à basse température . . . . .	152
<b>5</b>	<b>Nanoalliages</b>	<b>161</b>
5.1	Aspects géométriques . . . . .	164
5.1.1	Polyèdre de Wulff . . . . .	164
5.1.2	Icosaèdre de Mackay . . . . .	165

5.1.3	Décaèdre de Mackay . . . . .	166
5.2	Aspects énergétiques . . . . .	166
5.2.1	Stabilité morphologique . . . . .	166
5.2.2	Effet de composition . . . . .	168
5.2.3	Effet de ségrégation . . . . .	169
5.3	Ordre chimique et ségrégation dans les TOh $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ de 1289 et 2951 atomes	170
5.3.1	Facettes (100) . . . . .	170
5.3.2	Facettes (111) . . . . .	172
5.3.3	Cœur . . . . .	173
5.4	TOh de 9879 atomes : vers un comportement surfacique et volumique? . . . . .	177
5.4.1	Facettes (100) et (111) . . . . .	177
5.4.2	Cœur . . . . .	178
5.5	Ordre chimique et ségrégation dans les Dh $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ de 1308 et 2802 atomes	180
5.5.1	Facettes (111) . . . . .	181
5.5.2	Cœur . . . . .	182
5.6	Ordre chimique et ségrégation dans l'Ih $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ de 2869 atomes . . . . .	186
5.6.1	Facettes (111) . . . . .	186
5.7	Ordre chimique et ségrégation dans les TOh $\text{Pt}_{1-c}\text{Ag}_c$ de 1289 et 2951 atomes	189
5.7.1	Cœur . . . . .	191
5.8	Stabilité de la nanophase $\text{L1}_1/\text{Ag}$ . . . . .	195
5.8.1	Stabilité de la phase $\text{L1}_1/\text{Ag}$ : observation expérimentale . . . . .	196
5.8.2	Interprétation théorique de la stabilité de la phase $\text{L1}_1/\text{Ag}$ . . . . .	197
<b>Conclusions et perspectives</b>		<b>205</b>
<b>A Températures de transition ordre/désordre en champ moyen</b>		<b>I</b>
A.1	Une approche simplifiée : température de transition $\text{L1}_0/\text{A1}$ aux premiers voisins	I
A.2	Généralisations aux seconds voisins . . . . .	IV
<b>B Constantes élastiques</b>		<b>V</b>



# Liste des figures

1.1	Représentation schématique d'une pile à combustible. . . . .	11
1.2	Représentation schématique des différentes réactions pour l'oxydation du CO. . . . .	12
1.3	Procédure d'enregistrement magnétique longitudinal et perpendiculaire pour le stockage de données. . . . .	13
1.4	Représentation simplifiée du processus d'hyperthermie magnétique. . . . .	14
1.5	Diagramme de phase du système Co-Pt. . . . .	19
1.6	Représentation schématique des trois variants possibles de la structure $L1_0$ . . . . .	20
1.7	Profils de ségrégation des surfaces (100) et (111) à 1200 K calculés en TBIM et déterminés expérimentalement. . . . .	21
1.8	Nanoparticule présentant un ordre $L1_0$ accompagnée d'une macule. . . . .	23
1.9	Cliché STEM-HAADF de nanoparticules $CoPt_3/C$ après 5000 cycles électrochimiques. . . . .	24
1.10	Premier diagramme de phase du système Ag-Pt. . . . .	25
1.11	Diagramme de phase du système Ag-Pt revisité. . . . .	26
2.1	Diagramme des états de base à l'équiconcentration. . . . .	50
3.1	Convergence de l'énergie totale et optimisation du paramètre de maille pour le métal volumique Pt. . . . .	86
3.2	Optimisation de la phase tétragonale $L1_0$ du système Co-Pt. . . . .	91
3.3	Potentiel SMA des métaux Co et Pt en fonction des rayons de coupure et de raccordement. . . . .	97
3.4	Enthalpie de mélange de l'alliage Co-Pt aux stoechiométries $Co_3Pt$ , $CoPt$ , et $CoPt_3$ ainsi que les températures de transition ordre/désordre correspondantes. . . . .	99
3.5	Sous-réseaux du réseau cfc. . . . .	101
3.6	Structures ordonnées caractérisées par les sous-réseaux du réseau cfc. . . . .	101

3.7	Isotherme à 300 K de l'alliage volumique $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ .	103
3.8	Températures de transition ordre/désordre aux stœchiométries $\text{Co}_3\text{Pt}$ , $\text{CoPt}$ , et $\text{CoPt}_3$ .	104
3.9	Isothermes à 300 K de l'alliage volumique $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ obtenus dans l'ensemble canonique et pseudo-grand canonique.	105
3.10	Isotherme à 100 K de l'alliage volumique $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ .	106
3.11	Diagramme de phase volumique de l'alliage Co-Pt.	107
3.12	Optimisation de la phase $\text{L1}_1$ comparée à la phase $\text{L1}_0$ .	110
3.13	Forme du potentiel SMA avec un terme gaussien.	112
3.14	Interactions de paires effectives en fonction de la concentration en Ag.	115
3.15	Sous-réseaux de la structure $\text{L1}_1$ .	116
3.16	Isotherme à 300 K de l'alliage volumique $\text{Pt}_{1-c}\text{Ag}_c$ .	117
3.17	Température de transition ordre/désordre à la stœchiométrie $\text{PtAg}$ .	118
3.18	Isothermes à 300 K de l'alliage $\text{Pt}_{1-c}\text{Ag}_c$ obtenus dans l'ensemble canonique et pseudo-grand canonique.	118
3.19	Diagramme de phase volumique de l'alliage Pt-Ag.	119
4.1	Représentation des composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de ségrégation des surfaces (111), (100), et (110) dans les limites diluées $\text{Co}(\text{Pt})$ et $\text{Pt}(\text{Co})$ .	132
4.2	Isothermes de ségrégation à 800 K des surfaces (111), (100), et (110).	133
4.3	Profil de relaxation à la stœchiométrie $\text{CoPt}_3$ des surfaces (111), (100), et (110).	135
4.4	Variation du paramètre de maille à 800 K et ordre chimique au cœur du slab de la surface (100).	135
4.5	Sous-réseaux des surfaces (111), (100), et (110).	136
4.6	Sous-réseaux établis pour caractériser des structures bidimensionnelles des sur- faces (111) et (100).	137
4.7	Isothermes de ségrégation à 300 K de la surface (111).	139
4.8	Isothermes de ségrégation à 300 K de la surface (100).	142
4.9	Occupation des sous-réseaux de surface (100) en fonction de la température des stœchiométries $\text{Co}_3\text{Pt}$ , $\text{CoPt}$ , et $\text{CoPt}_3$ .	143
4.10	Isothermes de ségrégation à 300 K de la surface (110).	145

4.11 Captures d'écran des structures de surface (a), (b), (c) et (d) de la surface (110) à 300 K. . . . .	146
4.12 Correspondance entre domaines de stabilité des structures de surface (111), (100), (110) et domaines de stabilité de l'alliage volumique. . . . .	147
4.13 Représentation des composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de ségrégation des surfaces (111) et (100), dans les limites diluées Pt(Ag) et Ag(Pt). . . . .	151
4.14 Isothermes de ségrégation à 400 K de la surface (111) du système Pt-Ag. . . . .	153
4.15 Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c) et (d) du slab de la surface (111) à 400 K. . . . .	154
4.16 Isothermes de ségrégation à 100 K de la surface (100) du système Pt-Ag. . . . .	155
4.17 Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b) et (c) du slab de la surface (100) à 100 K. . . . .	156
5.1 Énergie à 0 K des agrégats purs en fonction de la taille et de la morphologie. . . . .	167
5.2 Enthalpie de formation à 0 K en fonction de la taille et de la morphologie des agrégats. . . . .	168
5.3 Isothermes de ségrégation à 800 K de TOh <sub>2951</sub> . . . . .	169
5.4 Isothermes de ségrégation de TOh <sub>1289</sub> et de TOh <sub>2951</sub> à 300 K du système Co-Pt. . . . .	170
5.5 Isothermes de ségrégation des facettes (100) de TOh <sub>1289</sub> et de TOh <sub>2951</sub> à 300 K du système Co-Pt. . . . .	171
5.6 Isothermes de ségrégation des facettes (111) de TOh <sub>1289</sub> et de TOh <sub>2951</sub> à 300 K du système Co-Pt. . . . .	173
5.7 Sous-réseaux au cœur de TOh <sub>1289</sub> et de TOh <sub>2951</sub> à 300 K du système Co-Pt. . . . .	174
5.8 Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) de TOh <sub>1289</sub> à 300 K du système Co-Pt. . . . .	175
5.9 Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) de TOh <sub>2951</sub> à 300 K du système Co-Pt. . . . .	176
5.10 Isothermes de ségrégation de TOh <sub>9879</sub> à 300 K du système Co-Pt. . . . .	177
5.11 Isothermes de ségrégation des facettes (100) et (111) de TOh <sub>9879</sub> à 300 K du système Co-Pt. . . . .	178
5.12 Sous-réseaux au cœur de TOh <sub>9879</sub> à 300 K du système Co-Pt. . . . .	179
5.13 Isothermes de ségrégation du Dh <sub>1308</sub> et du Dh <sub>2802</sub> à 300 K. . . . .	180

5.14 Isothermes de ségrégation des facettes (111) du Dh <sub>1308</sub> et du Dh <sub>2802</sub> à 300 K.	181
5.15 Sous-réseaux au cœur du Dh <sub>1308</sub> et du Dh <sub>2802</sub> à 300 K. . . . .	183
5.16 Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) du Dh <sub>1308</sub> à 300 K. . . . .	184
5.17 Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) du Dh <sub>2802</sub> à 300 K. . . . .	185
5.18 Isothermes de ségrégation à 300 K de l'Ih <sub>2869</sub> . . . . .	186
5.19 Isothermes de ségrégation des facettes (111) de l'Ih <sub>2869</sub> à 300 K. . . . .	187
5.20 Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) de l'Ih <sub>2869</sub> à 300K.	188
5.21 Isothermes de ségrégation de TOh <sub>1289</sub> et de TOh <sub>2951</sub> à 300 K du système Pt-Ag.	190
5.22 Sous-réseaux au cœur de TOh <sub>405</sub> , TOh <sub>1289</sub> et de TOh <sub>2951</sub> à 300 K du système Pt-Ag. . . . .	191
5.23 Occupation des couches concentriques de TOh <sub>1289</sub> et de TOh <sub>2951</sub> à 300 K du système Pt-Ag. . . . .	192
5.24 Captures d'écran des structures ordonnées (c) et (d) de TOh <sub>405</sub> à 100 K du système Pt-Ag. . . . .	193
5.25 Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) de TOh <sub>1289</sub> à 300 K du système Pt-Ag. . . . .	194
5.26 Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) de TOh <sub>2951</sub> à 300 K du système Pt-Ag. . . . .	194
5.27 Nanoparticules de Pt-Ag chauffées à 400 °C. . . . .	196
5.28 Stabilité de la phase L1 <sub>1</sub> /Ag dans l'ensemble canonique . . . . .	198
5.29 Carte des contraintes de TOh <sub>1289</sub> . . . . .	199
5.30 Carte des contraintes de TOh <sub>2951</sub> . . . . .	200
5.31 Carte des contraintes de TOh <sub>976</sub> . . . . .	201
5.32 Stabilité d'un cœur L1 <sub>1</sub> mono-domaine et multi-domaine en fonction de la taille.	201
5.33 Température de transition ordre/désordre aux stœchiométries CoPt et PtAg en fonction de la taille des agrégats de symétrie cfc. . . . .	209
A.1 Alternance de plans pairs et impairs (100). . . . .	II

# Liste des tableaux

1.1	Paramètres de maille $a$ , $b$ , et $c$ de différentes structures. . . . .	20
3.1	Paramètre de maille et énergie de cohésion des métaux purs Co et Pt calculés en LDA, en GGA, et déterminés expérimentalement. . . . .	87
3.2	Énergies de surface $\gamma^{(111)}$ , $\gamma^{(100)}$ , et $\gamma^{(110)}$ des métaux purs Co et Pt calculées en LDA, en GGA et déterminés expérimentalement. . . . .	88
3.3	Paramètre de maille et énergie de cohésion de différents métaux calculés en DFT-GGA et déterminés expérimentalement. . . . .	89
3.4	Enthalpies de mélange, enthalpies de solution, et paramètre de maille calculés en DFT-GGA, et déterminés expérimentalement du système Co-Pt. . . . .	90
3.5	Interactions de paires effectives dans les limites diluées Co(Pt) et Pt(Co). . .	91
3.6	Enthalpies de ségrégation dans les limites diluées Co(Pt) et Pt(Co) des surfaces (111) et (100). . . . .	92
3.7	Interactions de paires effectives aux premiers voisins dans les deux limites diluées des surfaces (111) et (100). . . . .	93
3.8	Nombre de coordination et distance inter-atomique dans le réseau cfc. . . . .	94
3.9	Paramètre de maille, énergie de cohésion, constantes élastiques $B$ , $c_{44}$ et $c'$ des métaux purs Co et Pt calculés en DFT-GGA, en SMA, et déterminés expérimentalement. . . . .	95
3.10	Énergies de surface $\gamma^{(111)}$ , $\gamma^{(100)}$ , et $\gamma^{(110)}$ en eV/at. et J.m <sup>2</sup> des métaux purs Co et Pt calculées en DFT-GGA, en SMA et déterminées expérimentalement. . . . .	96
3.11	Paramètres SMA des interactions homo-atomiques des métaux Co et Pt. . . .	96
3.12	Enthalpies de mélange, enthalpies de solution, et paramètre de maille calculés en DFT-GGA, en SMA, et déterminés expérimentalement du système Co-Pt. . . . .	98
3.13	Interactions de paires effectives et enthalpies de permutation dans les limites diluées Co(Pt) et Pt(Co) calculées en DFT-GGA et en SMA. . . . .	100

3.14 Paramètres SMA des interactions homo et hétéro-atomiques du système Co-Pt de l'ancienne et de la nouvelle étude. . . . .	100
3.15 Paramètre de maille et énergie de cohésion des métaux purs Pt et Ag calculés en GGA et déterminés expérimentalement. . . . .	108
3.16 Énergies de surface $\gamma^{(111)}$ et $\gamma^{(100)}$ des métaux purs Pt et Ag calculées en GGA et déterminées expérimentalement. . . . .	108
3.17 Enthalpies de mélange, enthalpies de solution, et paramètre de maille calculés en DFT-GGA du système Pt-Ag. . . . .	109
3.18 Interactions de paires effectives dans les limites diluées Pt(Ag), Ag(Pt) et à l'équiconcentration, et enthalpies de permutation, calculées en DFT. . . . .	110
3.19 Paramètre de maille, énergie de cohésion, constantes élastiques $B$ , $c_{44}$ et $c'$ des métaux purs Pt et Ag calculés en DFT-GGA, en SMA, et déterminés expérimentalement. . . . .	112
3.20 Énergies de surface $\gamma^{(111)}$ et $\gamma^{(100)}$ en eV/at. et J.m <sup>2</sup> des métaux purs Pt et Ag calculées en DFT-GGA, en SMA et déterminées expérimentalement. . . . .	113
3.21 Paramètres SMA des interactions homo-atomiques du système Pt-Ag. . . . .	113
3.22 Enthalpies de mélange, enthalpies de solution, et paramètre de maille calculés en DFT-GGA et en SMA du système Pt-Ag. . . . .	114
3.23 Interactions de paires effectives dans les limites diluées Pt(Ag), Ag(Pt) et à l'équiconcentration, et enthalpies de permutation calculées en DFT et en SMA. . . . .	114
3.24 Paramètres SMA des interactions homo et hétéro-atomiques du système Pt-Ag. . . . .	115
4.1 Caractéristiques des éléments purs Co et Pt. . . . .	129
4.2 Composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de permutation volumique dans les limites diluées Co(Pt) et Pt(Co). . . . .	129
4.3 Composantes d'alliage et de taille de l'enthalpie de solution dans les limites diluées Co(Pt) et Pt(Co). . . . .	130
4.4 Interactions de paires effectives intra et inter-plan aux premiers voisins des surfaces (111), (100), et (110) dans les limites diluées Co(Pt) et Pt(Co). . . . .	130
4.5 Composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de permutation des surfaces (111), (100), et (110) dans les limites diluées Co(Pt) et Pt(Co). . . . .	131
4.6 Composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de ségrégation des surfaces (111), (100), et (110) dans les limites diluées Co(Pt) et Pt(Co). . . . .	131

---

4.7	Caractéristiques des éléments purs Pt et Ag. . . . .	148
4.8	Composantes de cohésion, d’alliage, et de taille de l’enthalpie de permutation volumique dans les limites diluées Pt(Ag) et Ag(Pt). . . . .	149
4.9	Composantes d’alliage et de taille de l’enthalpie de solution dans les limites diluées Pt(Ag) et Ag(Pt). . . . .	149
4.10	Interactions de paires effectives intra et inter-plan aux premiers et seconds voisins des surfaces (111) et (100) dans les limites diluées Pt(Ag) et Ag(Pt). . . . .	150
4.11	Composantes de cohésion, d’alliage, et de taille de l’enthalpie de permutation des surfaces (111) et (100) dans les limites diluées Pt(Ag) et Ag(Pt). . . . .	150
4.12	Composantes de cohésion, d’alliage, et de taille de l’enthalpie de ségrégation des surfaces (111) et (100) dans les limites diluées Pt(Ag) et Ag(Pt). . . . .	151
5.1	Nombre d’atomes par type de sites de l’octaèdre tronqué pour différentes tailles. . . . .	165
5.2	Nombre d’atomes par type de sites de Ih en fonction de l’ordre $n$ . . . . .	166
5.3	Nombre de coordination par type de sites en fonction de la morphologie de la nanoparticule. . . . .	166
5.4	Stabilité de la structure L1 <sub>1</sub> /Ag pour le TOh <sub>1289</sub> et le TOh <sub>2951</sub> . . . . .	199
5.5	Stabilité de la structure L1 <sub>1</sub> /Ag pour le TOh <sub>976</sub> . . . . .	200
A.1	Nombre de coordination $Z_n^{\parallel}$ et $Z_n^{\perp i}$ des plans (100) et (111). . . . .	IV



# Introduction

Aucune matière n'a été aussi importante que le métal pour l'histoire de l'homme. Au cours des différentes civilisations, les progrès de l'agriculture, de la guerre, du transport, de l'art, ou même de la cuisine auraient été impossible sans eux. Ce qui, d'une certaine façon, fait des métaux un des piliers de notre civilisation. Les gréco-romains les considéraient même comme des traces divines abandonnées sur terre !

Suite à la découverte des premiers métaux (or et cuivre) en Mésopotamie, la curiosité des peuples néolithiques les poussa à déformer et à chauffer ces nouvelles "pierres" : c'est la naissance de la métallurgie (V millénaire avant J.-C.). Les premiers forgerons vont très vite essayer de mélanger des métaux fondus, constatant que la couleur et les propriétés physiques varient en fonction des dosages par rapport aux métaux purs. Du fruit de ces expériences naissent le bronze, composé de cuivre et d'étain. Son influence fut si grande qu'une période de la préhistoire se nomme "âge du bronze". En raison des avancées techniques, notamment l'accès à des températures élevées grâce au four à charbon de bois, suivi d'un refroidissement du métal en fusion par l'eau, naissait l'acier trempé, pilier de l'"âge de fer" et de la métallurgie moderne.

Historiquement, la technique a précédé la science et ce n'est que bien plus tard que la science des matériaux viendra conforter ce que l'artisan pratique intuitivement depuis des siècles. Cette discipline a pour objectif de comprendre le lien entre structure atomique et propriétés physiques. Les métaux et leurs alliages ont d'abord été étudiés à l'échelle volumique afin d'établir un diagramme de phase reliant température et concentration chimique [1], indispensable pour l'élaboration d'alliages massifs à l'échelle industrielle. Les alliages binaires peuvent être classés en deux grandes catégories : tendance à la démixtion et tendance à l'ordre. D'un côté les métaux sont totalement ou partiellement immiscibles, de l'autre ils se mélangent parfaitement pour former des structures avec un certain ordre chimique, à longue

ou à courte portée. Les propriétés physiques changent en fonction de la catégorie dans laquelle les alliages se classifient.

Des motivations scientifiques couplées à des avancées techniques et à des enjeux économiques ont contribué à explorer le monde nanométrique. Les agrégats ou nanoparticules, sont constitués de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, soit un rayon de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. En raison du fort ratio surface/volume et de l'effet de taille finie, les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules diffèrent généralement de celles des alliages massifs, entraînant un engouement exponentiel pour les nano-objets, notamment pour les champs d'application en catalyse [2], en magnétisme [3], ou en optique [4]. D'un point de vue fondamental, les nanoparticules posent un grand nombre de questions, pour lesquelles expérimentateurs et théoriciens collaborent à y répondre.

En réduisant la taille du système, c'est-à-dire, passant d'un métal massif à une nanoparticule, comment la structure atomique va-t-elle évoluer ? Bien que la structure des métaux soit principalement cubique à faces centrées (cfc), cubique centrée (cc), ou hexagonale compacte (hc), les agrégats présentent des structures plus exotiques, notamment de symétrie 5 comme l'icosaèdre (Ih) et le décaèdre (Dh). Pour une structure cfc, il est donc possible d'avoir des morphologies différentes en fonction de la taille, notamment la séquence icosaèdre, décaèdre, octaèdre tronqué (TOh) [5], où les transitions structurales dépendent de la nature du métal. Au-delà de ces structures à l'équilibre thermodynamique, se pose la question de l'évolution structurale en fonction de la température. Pour une morphologie donnée, comparée à un cristal massif, la température de fusion d'un agrégat diminue avec le nombre d'atomes [6]. À l'instar des alliages massifs, il est tout à fait envisageable d'élaborer un diagramme de phase représentant l'évolution structurale de nanoparticules monométalliques dépendant du nombre d'atomes et de la température. Bien que le comportement des agrégats purs soit loin d'être entièrement compris, les nanoalliages binaires ont vite montré un champ d'application potentielle encore plus riche, notamment les systèmes à tendance à l'ordre via la corrélation entre ordre chimique et propriétés physiques.

Ajouter une espèce métallique soulève des questions encore plus complexes ! Les structures d'équilibre ne dépendent donc plus seulement du nombre d'atomes et de la température mais aussi de la composition chimique. Par conséquent, le diagramme de phase de nanoalliages devient tridimensionnel. En réalité, ce n'est pas un mais plusieurs diagrammes de phase qu'il

faut caractériser. En effet, les agrégats présentent des classes de sites inéquivalents en équilibre mutuel, rendant l'étude structurale extrêmement délicate [7]. Dépendante de la morphologie, la surface des nanoparticules se compose de sommets, d'arêtes, de facettes (111), (100), et (110). Le cœur représente les atomes ne se trouvant pas à la surface. Une fois encore, ce n'est pas tout à fait correct, puisque les atomes proches de la surface vont se comporter différemment des atomes du noyau. Il faudrait donc également scinder les sites du cœur en plusieurs classes. Une des approches possibles pour caractériser l'effet de taille finie des nanoparticules est de comparer le comportement des différentes classes de sites à celui des systèmes massif et semi-massifs, telles que les facettes (100) et (111) aux surfaces semi-infinies (100) et (111), et le cœur au volume, tout en gardant en tête les couplages entre les différentes classes de sites. De cette approche émerge un certain nombre de questions : l'ordre chimique du volume est-il conservé au cœur ? Quels sont la composition et l'ordre chimique à la surface des nanoparticules ? Quelle est l'influence de l'effet de taille finie sur les températures de transition ordre/désordre du cœur et des facettes par rapport au volume et aux surfaces semi-infinies ? Sont-elles identiques pour les différents sites ?

Ce travail de recherche s'inscrit dans cette approche théorique multi-site dans l'optique de contribuer modestement au projet ambitieux de caractériser des diagrammes de phase de nanoalliages à tendance à l'ordre, et plus particulièrement de deux systèmes, à la fois proches et différents par leur comportement : Co-Pt, système emblématique de l'ordre chimique, et Pt-Ag, système hybride présentant à la fois un ordre chimique et une tendance à la démixtion, ainsi qu'une forte tendance à la ségrégation. Pour cela nous utilisons un potentiel semi-empirique à  $N$ -corps permettant les relaxations atomiques, dans l'approximation du second moment de la densité d'états (SMA), couplé à des simulations Monte Carlo dans différents ensembles. Le potentiel SMA est ajusté, de manière à reproduire les propriétés volumiques et surfaciques, sur des calculs dérivants de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ou bien des données expérimentales. Outre les propriétés magnétiques (Co-Pt) et catalytiques (Co-Pt et Pt-Ag), le choix s'est naturellement porté sur ces deux systèmes parce que, d'une part le système Co-Pt a été largement étudié depuis une dizaine d'années autant d'un point de vue expérimental que théorique [8], et d'autre part le système Pt-Ag fait l'objet d'une thèse expérimentale en cours [9], avec qui nous collaborons.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le premier sera consacré aux nanoparticules et leurs enjeux dans la société à travers divers exemples d'application possible ainsi qu'à

quelques techniques d'élaborations et de caractérisations (liste non exhaustive). Et enfin, une attention particulière sera portée à l'importance de la collaboration entre théoriciens et expérimentateurs. La dernière partie de ce chapitre dressera un état de l'art du système Co-Pt, du volume aux nanoparticules en passant par les surfaces semi-infinies, et du système Pt-Ag, encore peu étudié.

Le deuxième chapitre dressera un bilan des approches théoriques d'un point de vue énergétique et statistique utilisées lors de cette thèse. Nous développerons la partie énergétique selon différents degrés d'approximation permettant de traiter la cohésion du système. Partant d'un modèle phénoménologique, nous décrirons ensuite une approche semi-empirique dérivée des liaisons fortes : le modèle d'Ising en liaisons fortes (TBIM) et l'approximation du second moment de la densité d'états. Nous terminerons par deux approches *ab initio*, la méthode d'Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour finir, nous traiterons de l'aspect statistique via des méthodes Monte Carlo et de dynamique moléculaire.

Le troisième chapitre présentera la paramétrisation du potentiel SMA, divisé en deux parties : le système Co-Pt et le système Pt-Ag. Chaque partie suivra la même trame. Basées sur des considérations expérimentales, notamment sur l'ordre chimique en volume, le potentiel SMA sera ajusté via des calculs DFT. Le diagramme de phase volumique issu du modèle sera alors comparé à celui déterminé expérimentalement afin de valider l'ajustement.

Le quatrième chapitre traitera des surfaces d'alliages  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  d'orientations cristallographique (111), (100) et (110) et des surfaces d'alliages  $\text{Pt}_{1-c}\text{Ag}_c$  (111) et (100). Chaque partie suivra la même trame. Dans un premier temps, les trois forces motrices à la ségrégation des surfaces seront étudiées dans les deux limites diluées. Puis, nous décrirons le phénomène de ségrégation à haute température (i.e. dans l'état désordonné) sur toute la gamme de concentration des différentes orientations (sauf pour les surfaces Pt-Ag). Pour finir, nous analyserons la compétition entre ségrégation superficielle et ordre chimique à basse température.

Le cinquième chapitre englobera tous les résultats concernant les nanoparticules bimétalliques, en commençant par l'aspect géométrique des agrégats, suivi de la stabilité des morphologies d'équilibre dans le cas du système Co-Pt. Dans la suite, nous décrirons précisément la compétition entre ségrégation et ordre chimique, via un développement multi-site de nanoparticules de différentes tailles et de différentes morphologies du système Co-Pt. Nous terminerons

par une approche similaire sur des octaèdres tronqués de 1289 et de 2951 atomes de Pt-Ag, suivi d'une analyse de stabilité de la structure  $L1_1$ .

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale, en rappelant les principaux résultats susceptibles de contribuer à l'élaboration de diagrammes de phase de nanoalliages à tendance à l'ordre du système Co-Pt et Pt-Ag, couplée à des perspectives à court et à long terme.



# Bibliographie

- [1] R. Hultgren, P. D. Essai, D. T. Hawkins, and K. K. Kelley. *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*, (Jossey-Bass1981).
- [2] C. Wang, N. M. Markovic, and V. R. Stamenkovic. “Advanced platinum alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction.” *ACS Catal.*, **2** (2012), pp. 891–898.
- [3] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, *et al.* “Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia.” *Appl. Phys. Rev.*, **2** (2015), 041302.
- [4] X.-C. Ma, Y. Dai, L. Yu, and B.-B. Huang. “Energy transfer in plasmonic photocatalytic composites.” *Light Sci. Appl.*, **5** (2016), 16017.
- [5] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, and C. Mottet. “Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters.” *J. Chem. Phys.*, **116** (2002), pp. 3856–3863.
- [6] P. Buffat and J.-P. Borel. “Size effect on the melting temperature of gold particles.” *Phys. Rev. A*, **13** (1976), pp. 2287–2298.
- [7] M. Briki. “Étude du couplage entre structure et ordre chimique dans les agrégats bimétalliques : vers l’établissement de diagrammes de phase à l’échelle nanométrique.” Ph.D. thesis, Université Paris-Sud (2012).
- [8] P. Andreazza, V. Pierron-Bohnes, F. Tournus, C. Andreazza-Vignolle, and V. Dupuis. “Structure and order in cobalt/platinum-type nanoalloys : from thin films to supported clusters.” *Surf. Sci. Rep.*, **70** (2015), pp. 188–258.
- [9] J. Pirart. “Nanoalliages à base de platine et d’argent : transitions de phases, effets cinétiques et réactivité.” Ph.D. thesis, Université d’Orléans (2018).



# Chapitre 1

## État de l'art

### Sommaire

---

<b>1.1 Les nanoparticules : un enjeu sociétal</b> . . . . .	<b>10</b>
1.1.1 Applications . . . . .	11
1.1.2 Élaborations et caractérisations expérimentales . . . . .	14
1.1.2.1 Croissances de nanoparticules . . . . .	15
1.1.2.2 Caractérisations . . . . .	16
1.1.3 Théoriciens et expérimentateurs unis . . . . .	17
<b>1.2 Co-Pt : un système emblématique de la tendance à l'ordre</b> . . . . .	<b>18</b>
1.2.1 Un volume bien connu . . . . .	19
1.2.2 Des surfaces partiellement étudiées . . . . .	21
1.2.3 Nanoparticules . . . . .	22
<b>1.3 Pt-Ag : un système hybride entre tendance à l'ordre et à la</b> <b>démixtion</b> . . . . .	<b>25</b>
1.3.1 Un volume méconnu . . . . .	25
1.3.2 Nanoparticules : la quête de la phase $L1_1$ . . . . .	26

---

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, les nanoparticules monométalliques ont été étudiées depuis plusieurs dizaines d'années pour leurs propriétés remarquables dans le domaine du magnétisme, de l'optique et de la catalyse. On peut citer la purification des gaz d'échappement des automobiles par des nanoparticules de platine. En combinant deux métaux, les nanoalliages présentent un intérêt des plus remarquables, associant effet d'alliage et effet de taille. En gardant l'exemple de la catalyse, seuls les atomes à la surface des nanoparticules participent à la réaction. L'avantage est donc de placer le métal coûteux ayant une forte activité catalytique à la surface (comme le platine), et le métal le moins onéreux avec une faible activité au cœur (comme le cobalt ou l'argent).

La première partie de ce chapitre sera consacrée aux nanoparticules et leurs enjeux dans la société à travers divers exemples d'applications. Puis nous aborderons quelques techniques d'élaborations et de caractérisations (la liste étant non exhaustive). Ensuite, une attention particulière sera portée à l'importance de la collaboration entre théoriciens et expérimentateurs. La dernière partie de ce chapitre dressera un état de l'art du système Co-Pt, du volume aux nanoparticules en passant par les surfaces semi-infinies, et du système Pt-Ag, actuellement peu étudié.

## 1.1 Les nanoparticules : un enjeu sociétal

La prise de conscience des problèmes environnementaux et climatiques importants combinés à la lente diminution des ressources en énergies fossiles et à l'augmentation des coûts énergétiques, appelle à des efforts concertés pour développer un système énergétique durable. À l'instar de l'énergie solaire, de la biomasse, de l'hydraulique, ou de l'éolien, les piles à combustible constituent une puissante alternative aux énergies fossiles pour alimenter des installations industrielles, des véhicules, des appareils numériques... L'énergie électrique est obtenue par la transformation d'un combustible via une réaction d'oxydoréduction aux électrodes. La lenteur de cette réaction appelle à l'utilisation de catalyseurs sous forme de nanoparticules bimétalliques. Un autre problème environnemental sous-jacent est la pollution atmosphérique par le monoxyde de carbone, qui par une réaction d'oxydation se transforme en dioxyde de carbone via un catalyseur. Au-delà de ces questions environnementales, les nanoparticules offrent un large champ d'application, notamment dans le domaine du magnétisme et de l'optique.

Dans une société où le numérique prend une place de plus en plus importante, le stockage des données devient considérable. Actuellement, les disques durs ont atteint leur limite

physique : la capacité ne peut plus être augmentée. Une alternative serait de remplacer les matériaux ferromagnétiques 2D à la surface des disques par des nanoparticules bimétalliques magnétiques afin de densifier l'information. Dans un tout autre domaine, le traitement du cancer par hyperthermie magnétique via des nanoparticules bimétalliques se révèle prometteur [1], et comme une alternative possible aux traitements oncologiques actuels.

### 1.1.1 Applications

**Pile à combustible à membrane polymère électrolyte.** Le cœur est constitué des électrodes (anode et cathode) et d'une membrane conductrice d'ions, le principe de fonctionnement est illustré sur la figure 1.1. L'hydrogène est oxydé ( $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ) à l'anode pour donner des protons et des électrons qui vont à la cathode : les électrons passent à travers le circuit électrique externe alors que les protons traversent la membrane séparant les compartiments anodiques et cathodiques. À la cathode, une molécule de dioxygène accepte quatre électrons et quatre protons pour produire de l'eau ( $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ). La réaction de la cellule donne seulement de la vapeur d'eau  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  ce qui en fait une source d'énergie totalement propre.

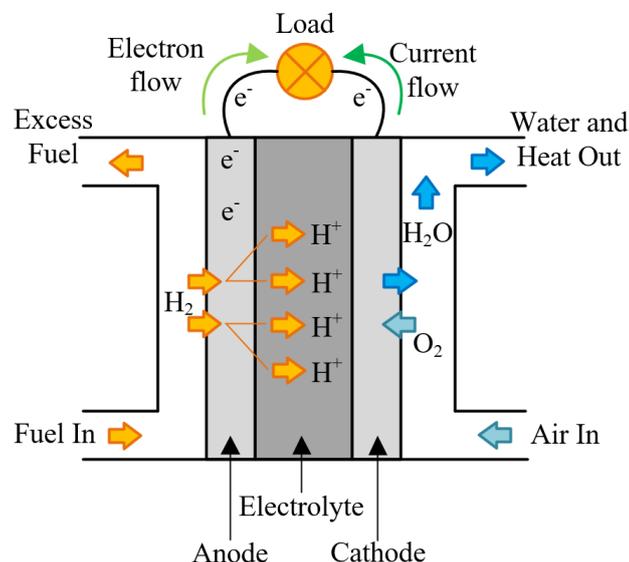


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'une pile à combustible à membrane polymère électrolyte.

En théorie c'est une source inépuisable d'énergie car les réactifs sont abondants. Cependant, les réactions aux électrodes sont extrêmement lentes, notamment la réduction de l'oxygène à la cathode. Pour augmenter la vitesse des réactions, les couches actives aux électrodes sont constituées de Pt [2, 3], qui agit comme un catalyseur, sur un substrat de carbone. Malheureusement le platine est un métal onéreux qui rend difficile toute commercialisation.

L'enjeu actuel est donc de diminuer la quantité de Pt soit en alliant un autre composé [4, 5], soit en diminuant la taille, ou bien soit en combinant les deux [6–9], tout en ayant une activité et une stabilité identiques ou bien accrues.

**Catalyse du monoxyde de carbone.** L'oxydation du monoxyde de carbone est une réaction extrêmement lente ( $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$ ), car la barrière d'énergie potentielle à franchir est très élevée. En ajoutant un catalyseur, la réaction d'oxydation se décompose en plusieurs mécanismes (figure 1.2) : les molécules de CO et de  $\text{O}_2$  sont adsorbées, puis il y a une dissociation du  $\text{O}_2$  pour réagir avec le CO adsorbé, formant du  $\text{CO}_2$ , qui est ensuite désorbé.

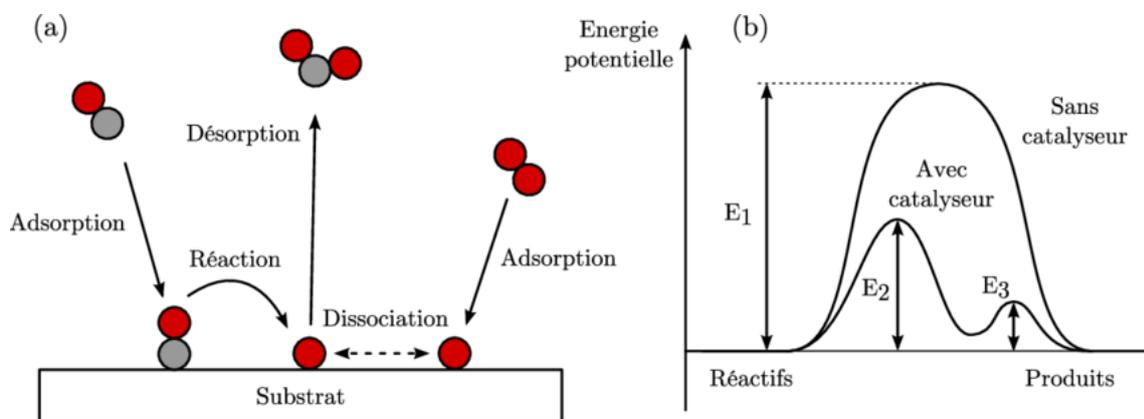


FIGURE 1.2 – Représentation schématique (gauche) des différentes réactions pour l'oxydation du CO, les atomes d'oxygène sont en rouge, et ceux de carbone sont en gris. À droite, les barrières d'énergies à franchir sans et avec un catalyseur.

Aux vus de ces mécanismes, il va de soi que l'activité du catalyseur en est la clé. Depuis la découverte de la forte activité catalytique de l'or sous forme de nanoparticules pour l'oxydation du monoxyde de carbone à basse température par Haruta *et al* [10], la recherche pour élaborer de nouveaux catalyseurs n'a cessé d'augmenter dans le but de réduire le coût de production. Pour cela il est possible de former un alliage à base d'or, qui viennent s'ajouter à la liste des catalyseurs composés d'autres métaux et alliages de transition [11–15].

**Stockage de données.** Les disques durs sont composés d'un ensemble de plateaux circulaires recouverts d'une couche de matériau magnétique permettant l'enregistrement de données. Les têtes de lecture-écriture génèrent un champ magnétique positif ou négatif, correspondant à un bit 1 ou 0, qui permet de polariser longitudinalement la surface du disque en petites zones, appelées domaines ferromagnétiques. Le matériau recouvrant les disques est constitué de grains de tailles variables au sein desquels plusieurs domaines magnétiques peuvent coexister. Une fois un champ magnétique appliqué, les domaines fusionnent et agissent comme un

macro spin. La taille de ces grains limite la capacité de stockage des disques durs. Par l'intermédiaire d'un enregistrement perpendiculaire, il est possible de densifier l'information mais cela reste insuffisant pour les données qui deviennent de plus en plus volumineuses. La solution est de remplacer le matériau ferromagnétique 2D par une juxtaposition de nanoparticules magnétiques suffisamment petites pour qu'il n'y ait qu'un seul domaine magnétique.

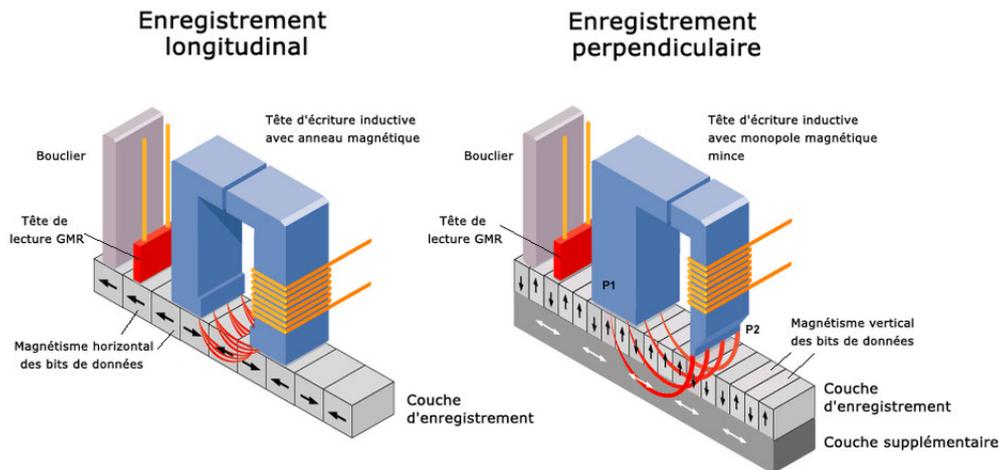


FIGURE 1.3 – Procédure d'enregistrement magnétique longitudinal et perpendiculaire pour le stockage de données.

En passant à l'échelle nanométrique, le phénomène de superparamagnétisme intervient : l'aimantation peut se renverser spontanément sous l'effet de l'agitation thermique, et donc perdre toutes les données. Le temps moyen entre deux renversements est caractérisé par le temps de relaxation de Néel  $\tau_N = \tau_0 e^{-\frac{KV}{k_B T}}$ , où  $K$  est la constante d'anisotropie magnéto-cristalline du grain et  $V$  son volume. Ainsi, à température ambiante, le seul moyen d'éviter une perte totale de données est de jouer sur le volume et/ou sur l'anisotropie magnétique qui dépendent des matériaux utilisés. Il a été prouvé que l'anisotropie magnéto-cristalline est plus élevée pour des alliages métalliques associant un métal magnétique (Fe, Co, Ni) à un métal  $5d$  (Pt) avec un fort couplage spin-orbite, que pour des métaux purs, et d'autant plus à l'équiconcentration en présence d'une structure ordonnée  $L1_0$  [16, 17]. L'enjeu est donc de passer aux nanoparticules tout en gardant une forte anisotropie magnéto-cristalline [18].

**Traitement du cancer.** L'hyperthermie magnétique est un phénomène qui crée un échauffement local par retournement spontanée de l'aimantation des nanoparticules. Ainsi, à partir de 42 °C, les cellules cancéreuses se désagrègent. Le principe de cette thérapie est représenté sur la figure 1.4. Les surfaces des nanoparticules sont d'abord fonctionnalisées pour deux raisons : éviter toute dégradation due au milieu biologique et cibler les cellules cancé-

reuses. Puis les nanoparticules sont injectées par voie intraveineuse et vont migrer vers les cellules cancéreuses. Ensuite un champ magnétique alternatif est appliqué afin que l'aimantation des nanoparticules se retourne pour créer un échauffement local [19, 20].

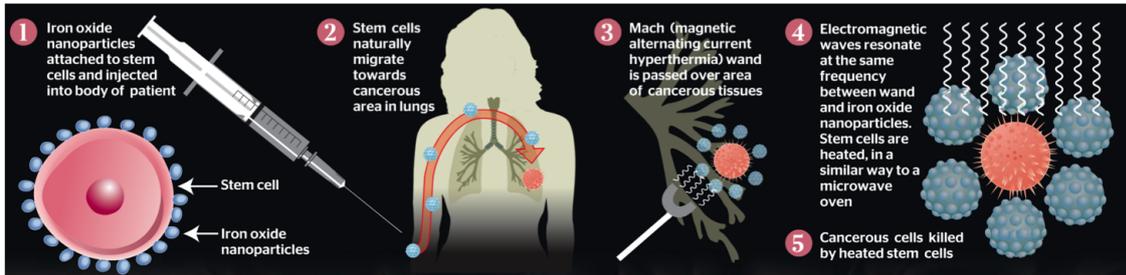


FIGURE 1.4 – Représentation simplifiée du processus d'hyperthermie magnétique.

Tout matériau magnétique possède un cercle d'hystérésis, qui correspond à l'énergie dissipée dans l'environnement sous forme de chaleur. La puissance associée est définie par  $SAR = Af$  où  $A$  est l'aire de l'hystérésis qui dépend des caractéristiques (anisotropie magnéto-cristalline  $K$ , forme, volume) du matériau utilisé et  $f$  est la fréquence du champ magnétique alternatif appliqué qui doit être comprise entre quelques kHz et 1 MHz pour éviter tout dommage collatéral. La taille des nanoparticules est un critère primordial, elles doivent être suffisamment petites pour passer à travers les vaisseaux sanguins et suffisamment grandes pour avoir un fort pouvoir superparamagnétique (l'aimantation devient nulle quand il n'y a plus de champ magnétique appliqué évitant ainsi un agglomérat de nanoparticules pouvant boucher des canaux). En plus de cela les nanoparticules doivent être biocompatibles (comme le fer). La fréquence du champ magnétique étant imposée, la recherche actuelle se focalise sur la découverte de nanomatériaux présentant le " $A$ " le plus grand possible [21, 22].

### 1.1.2 Élaborations et caractérisations expérimentales

Les méthodes de croissance de nanoparticules peuvent se classer en trois catégories : voie chimique (synthèse en solution), voie physique top-down (dépôt de couche minces puis gravure), et voie physique bottom-up (dépôts d'atomes). Cette dernière voie comprend deux méthodes : l'une pour laquelle le dépôt atomique se fait atome par atome sur un substrat sous ultra-vide (nucléation sur support), l'autre où les agrégats sont générés dans la phase gazeuse puis déposés sur un substrat (nucléation en phase gazeuse). Afin de caractériser les échantillons, il existe un grand panel de techniques expérimentales pour étudier la morphologie et la structure des matériaux : diffusion des rayons X, microscopie électronique, microscope à force atomique, microscope à effet tunnel. Cette section a pour but de dresser une liste non

exhaustive de différents procédés d'élaborations et de techniques de caractérisations appliqués aux nanoalliages.

### 1.1.2.1 Croissances de nanoparticules

Quelle que soit la méthode utilisée, l'objectif est de réaliser un échantillon le plus homogène possible, en limitant la dispersion en taille, et en contrôlant l'organisation spatiale des particules sur le substrat. Nous allons décrire brièvement la voie chimique ainsi que la voie physique bottom-up, via la nucléation sur support et la nucléation en phase gazeuse.

**Voie chimique.** C'est une approche dite douce (qui requiert peu d'énergie) pour produire des nanoparticules métalliques en solution. Cette technique repose sur la transformation d'un précurseur soit via une réduction de sels métalliques dissous dans un solvant approprié en présence de surfactants, soit par une décomposition thermique de complexes de métaux de transition. Le choix du précurseur organométallique est la clé pour contrôler la composition, la taille et la forme des nanoparticules. La structure finale dépend de l'environnement des nanoparticules (solutions) mais aussi des conditions thermodynamiques et cinétiques lors de la nucléation et de la croissance. Par conséquent, ces structures peuvent être dans un état métastable.

**Nucléation sur support.** L'ablation laser pulsé, la pulvérisation cathodique, ainsi que l'évaporation sous ultra-vide sont trois techniques utilisées pour effectuer des dépôts atomiques sur un substrat. Concernant la dernière méthode, le dépôt se fait en trois étapes : la formation d'une vapeur métallique en chauffant le matériau source, puis sous ultra-vide les espèces évaporées suivent une trajectoire rectiligne (s'il n'y pas de collisions entre les atomes) jusqu'au substrat. Enfin, les mécanismes classiques d'adsorption, diffusion, agrégation... permettent la croissance des îlots, dont les phénomènes thermodynamiques et cinétiques mis en jeu dépendent de la nature des espèces déposées et du substrat, du taux de dépôt des espèces, et de la température du substrat.

**Nucléation en phase gazeuse.** Cette méthode permet la nucléation d'agrégats libres avant de les déposer doucement sur un substrat. L'avantage de cette technique est de pouvoir contrôler la taille, la composition et la structure avant le dépôt. Cependant il est possible d'avoir des particules métastables liées aux conditions de fabrication hors-équilibre. L'autre inconvénient de cette méthode est l'accroche sur le substrat, gouvernée par le transfert d'éner-

gie cinétique des agrégats. Cette énergie ne doit pas être trop élevée pour éviter tout risque de fragmentation lors de l'impact, elle ne doit pas non plus être trop basse afin que les nanoparticules puissent "coller" au substrat.

Le problème récurrent de chacune des méthodes est de savoir si l'équilibre thermodynamique a été atteint. En effet les nanoparticules ont été le plus souvent obtenues hors de l'état d'équilibre nécessitant des traitements post croissance. L'idée est de faire un recuit à une température  $T$  de l'échantillon pendant un temps  $t$  afin que les nanoparticules puissent se réorganiser dans leur état d'équilibre tout en évitant les phénomènes de coalescence. Le deuxième problème rencontré lors de l'élaboration d'un échantillon est l'interaction entre les nanoparticules et le milieu extérieur.

Une fois la méthode d'élaboration choisie, la caractérisation de l'échantillon doit être faite pour analyser la distribution en taille, en composition, la morphologie, la distance interparticule, la structure chimique... Pour cela il existe une grande variété de techniques expérimentales, souvent couplées ou croisées entre elles, afin d'obtenir des résultats pertinents.

### 1.1.2.2 Caractérisations

Dans le cas des nanoalliages, la technique des rayons X classique échoue à cause du manque de périodicité à longue portée. La stratégie est donc d'utiliser des techniques de diffusion ou d'absorption des rayons X. La grande diversité des structures des nanoalliages (ordonnée, désordonnée, ségrégation) entraîne une complexité supplémentaire dans la caractérisation. Il est donc judicieux de coupler plusieurs méthodes expérimentales et théoriques afin de caractériser une structure. Les techniques issues des rayons X ainsi que la microscopie électronique sont les deux méthodes principalement utilisées pour déterminer la morphologie et la structure atomique et chimique.

**Techniques utilisant des rayons X [23].** La diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) permet de déterminer la structure des matériaux possédant un paramètre d'ordre à courte distance, comme les petites particules, les agrégats non cristallins ou les matériaux amorphes. Cependant cette technique ne peut pas caractériser la morphologie des nanoparticules. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) donne deux types d'informations sur l'échantillon : premièrement, la répartition spatiale des particules sur l'échantillon caractérisée par la densité de particules, la distance moyenne entre les particules, la distribution des

distances et l'organisation périodique ; deuxièmement, la morphologie des particules définie par la taille moyenne, la distribution en taille, et la forme.

**Microscopie électronique en transmission (TEM) [24].** Ce type d'instrument possède généralement trois modes d'observation : diffraction de contraste en champ clair (BF-TEM) ou en champ sombre (DFTEM), haute résolution (HRTEM), et diffraction des électrons. À cela, s'ajoute un mode en balayage (STEM) couplé avec le "high angle annular dark field mode" (HAADF) particulièrement intéressant pour déterminer la nature chimique des atomes. Le signal a une intensité directement reliée au nombre atomique  $Z$  moyen des atomes qui sont dans le faisceau. Ainsi le contraste de l'image est dépendant de la composition chimique. Ce mode peut également analyser la taille et la forme des nanoparticules. La microscopie en haute résolution est aussi très utilisée dans l'étude des nanoparticules. En effet, cela permet de donner des informations sur la morphologie (facettes, twins) et sur la structure à l'échelle atomique. L'ordre chimique peut également être caractérisé. Cependant, à cause de la projection 2D sur les images, la particule doit être orientée correctement pour détecter l'ordre chimique.

Bien que les techniques expérimentales soient de plus en plus puissantes pour l'élaboration ou pour la caractérisation, elles souffrent néanmoins de limites. Du côté de l'élaboration, un échantillon est produit à concentration fixe, avec des nanoparticules parfois hors-équilibre, l'équilibre étant difficile à atteindre par recuit puisqu'il s'accompagne souvent de coalescence. Du côté de la caractérisation, les deux techniques évoquées précédemment (diffusion des rayons X et microscopie haute résolution) sont utilisées dans des conditions extrêmes (faible intensité signal/bruit) en raison de la faible quantité de matière. C'est ici que la simulation numérique permet, entre autres, de pallier ces limitations expérimentales.

### 1.1.3 Théoriciens et expérimentateurs unis

La simulation en science des matériaux repose sur deux méthodes : celle fondée sur des approches électroniques dites *ab initio* [25, 26] et celle privilégiant l'approche thermodynamique, l'association des deux étant encore difficile à atteindre. La première catégorie repose sur le calcul de l'énergie totale du système dans l'état fondamental ( $T = 0$  K) via l'équation de Schrödinger. D'un point de vue formel elles sont exactes<sup>1</sup>, mais extrêmement lourdes à

---

1. Nous verrons dans le chapitre 2 que certaines approximations sont indispensables pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique.

manipuler et limitées à des systèmes d'une centaine d'atomes. De plus, ces approches sont assez éloignées de la réalité puisque les effets thermiques ne sont pas pris en compte. Pour des systèmes de plus grandes tailles et pour prendre en compte des effets de température, des approches empiriques ou semi-empiriques couplées à un modèle statistique (Monte Carlo [27] ou dynamique moléculaire [28]) ont été élaborées. Parmi les potentiels empiriques nous pouvons citer les potentiels de paire de type Lennard-Jones, faciles à utiliser mais présentant de nombreux inconvénients : description non réaliste de la liaison métallique, propriétés de surfaces mal reproduites, mal adaptés pour les agrégats métalliques... Les potentiels semi-empiriques à  $N$ -corps, paramétrés pour reproduire des résultats expérimentaux, sont mieux adaptés pour l'étude de nanoalliages métalliques. L'objet du chapitre 2 sera de détailler ces différentes approches via le modèle énergétique et le modèle statistique.

## 1.2 Co-Pt : un système emblématique de la tendance à l'ordre

Le système Co-Pt est particulièrement intéressant d'un point de vue catalytique, notamment pour la réduction du dioxygène à la cathode des piles à combustibles. Il a été montré que la structure ordonnée  $L1_0$  de l'alliage est sept fois plus active qu'une phase désordonnée  $A1$  [4]. À l'échelle nanométrique Wang *et al* [6] ont montré qu'une coquille de Pt de 2 à 3 couches atomiques avec un cœur ordonné  $L1_2$  à la stoechiométrie  $CoPt_3$  présente une augmentation de l'activité catalytique de 300% par rapport à une phase désordonnée à la même concentration. Cette structure est également très stable. Le système Co-Pt est également un bon candidat pour augmenter la vitesse de réaction de l'oxydation du CO. Gauthier *et al* [29] ont montré, pour la surface  $CoPt(111)$ , que les molécules de CO sont adsorbées préférentiellement sur les sites de Pt entourés du plus grand nombre d'atomes de Co.

D'un point de vue magnétique, l'alliage Co-Pt présente une constante d'anisotropie magnéto-cristalline élevée, de l'ordre de  $5 \text{ MJ/m}^3$  à l'équiconcentration dans la phase  $L1_0$  [16, 17]. Cette constante dépend fortement de l'ordre chimique, une paroi d'antiphase peut faire baisser drastiquement sa valeur. Par ailleurs, l'ordre de grandeur de  $K$  déterminé en volume n'est pas retrouvé dans les nanoparticules [30, 31].

Depuis une dizaine d'années, ce système a connu un certain engouement, notamment dans la communauté française, comme en témoigne l'article de revue de P. Andreazza *et al* [32].

## 1.2.1 Un volume bien connu

Depuis la compilation des propriétés thermodynamiques des alliages binaires écrite par Hultgren *et al* [33] en 1981, le système Co-Pt a été largement étudié [34–40], principalement pour expliquer le couplage entre propriétés physiques et structures ordonnées. Du point de vue de l'ordre chimique, le système Co-Pt est très proche des systèmes Au-Cu, Ni-Pt, Fe-Pd et Fe-Pt, ce qui en fait un système modèle.

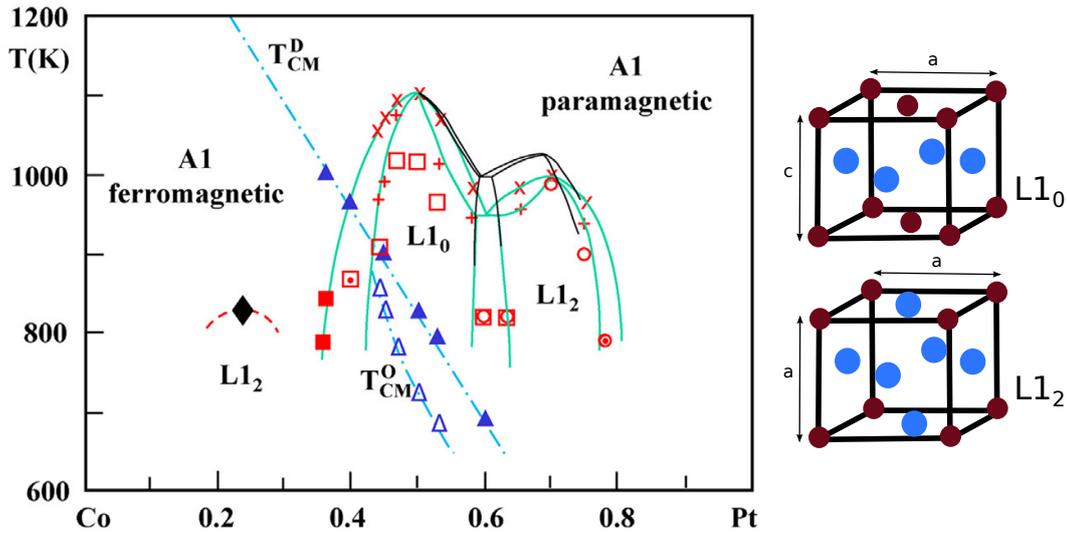


FIGURE 1.5 – Représentation des structures ordonnées L1<sub>0</sub> et L1<sub>2</sub> (droite), en rouge les atomes de Co, en bleu les atomes de Pt. Diagramme de phase du système Co-Pt (gauche) compilé par Leroux [34] :  $\blacktriangle$ ,  $\triangle$  représentent la température de Curie mesurée respectivement pour des structures désordonnées et ordonnées ;  $\blacksquare$ ,  $\bullet$ ,  $\circ$  caractérisent respectivement les phases A1, L1<sub>0</sub> et L1<sub>2</sub> observées par TEM. La superposition de deux symboles signifie que deux phases sont observées.  $\times$ ,  $+$  représentent la limite de deux phases déterminée par résistivité, les lignes vertes sont un guide visuel. Les lignes noires [40] sont déterminées par un modèle d'Ising ;  $\diamond$  issue de [37] est calculée par CVM ; les pointillés bleus représentent la température de Curie pour des phases ordonnées et désordonnées, calculée par CVM [35].

Bien que le Co pur soit hexagonal à température ambiante, le système Co-Pt suit la structure cristalline cfc du Pt pur. À haute température,  $T > 1100$  K pour l'équiconcentration, la phase A1 est une structure cfc composée d'atomes de Co et de Pt distribués aléatoirement sur les sites du réseau. Lorsqu'on abaisse la température, des phases ordonnées apparaissent aux stoechiométries Co<sub>3</sub>Pt, CoPt, et CoPt<sub>3</sub> (figure 1.5). Du côté riche en Co, et riche en Pt, la structure est une alternance de plans mixtes et de plans purs selon la direction [100], connue sous le nom de L1<sub>2</sub>. À l'équiconcentration, la phase L1<sub>0</sub> présente une alternance de plans purs selon une direction [100]. Les différentes structures ainsi que la concentration et la température provoquent une modification du paramètre de maille [34]. En particulier, le phénomène de trétagonalisation apparaît quand le paramètre de maille n'est pas le même dans les trois directions de l'espace. Dans le cas de la phase L1<sub>0</sub>, la direction selon laquelle il

y a l'alternance de plans (axe  $c$ ) n'est plus équivalente aux deux autres directions ( $a = b \neq c$ ). En effet, cette alternance peut se faire suivant la direction  $[100]$ ,  $[010]$ , ou  $[001]$  correspondant respectivement au  $x$ -variant,  $y$ -variant, et  $z$ -variant, représentés sur la figure 1.6.

Phase	$C_{Pt}$	Structure	$a = b$ (nm)	$c$ (nm)
Co	0	A1 fcc	0,3545	0,3545
Co	0	A3 hc	0,2505	0,4061
Co <sub>3</sub> Pt	0,25	L1 <sub>2</sub>	0,3663	0,3663
CoPt	0,5	L1 <sub>0</sub>	0,3803	0,3701
CoPt	0,5	A1	0,3768	0,3768
CoPt <sub>3</sub>	0,75	L1 <sub>2</sub>	0,3854	0,3854
Pt	1	A1 fcc	0,3923	0,3923

TABLEAU 1.1 – Paramètres de maille  $a$ ,  $b$ , et  $c$  de différentes structures.

La tétragonalisation est quantifiée par le paramètre  $\tau = c/a$ . Dans le système Co-Pt,  $\tau < 1$  avec une valeur minimum de 0,97 [34]. Cette déformation est due à une dilatation du paramètre de maille  $a$  selon la direction des plans purs  $a = 0,3803$  nm et à une contraction du paramètre de maille selon la direction de l'alternance de plans purs en Co et purs en Pt  $c = 0,3701$  nm.

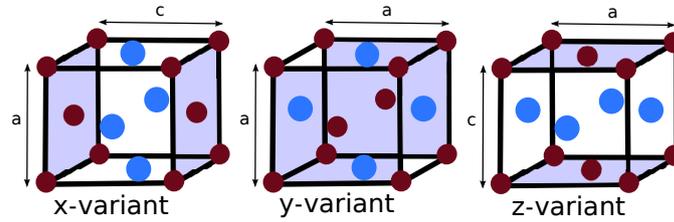


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des trois variants possibles de la structure L1<sub>0</sub>,  $a$  est le paramètre de maille dans un plan pur,  $c$  est le paramètre de maille selon la variation de concentration. Les plans hachurés représentent la direction du variant.

L'ordre chimique est un facteur majeur pour améliorer les propriétés magnétiques des alliages. Alors que l'axe d'aimantation facile est selon la direction  $[111]$  pour les structures désordonnées avec une très faible énergie d'anisotropie magnétique (MAE) [41, 42], l'axe d'aimantation facile est selon la direction de la modulation de concentration  $c$  pour la structure L1<sub>0</sub> avec une énergie d'anisotropie magnétique de l'ordre de 5 MJ/m<sup>3</sup> [16, 17]. À noter que l'alliage est ferromagnétique du côté riche en Co et paramagnétique du côté riche en Pt avec une transition qui dépend de la température de Curie. Des calculs *ab initio* en DFT ont montré que le magnétisme est le principal moteur de la tendance à l'ordre [43].

### 1.2.2 Des surfaces partiellement étudiées

D'un point de vue expérimental, les surfaces d'orientations (111), (100), et (110), ont été étudiées à différentes concentrations dans la phase désordonnée, montrant la ségrégation du Pt pour les surfaces denses (111) et (100) et une inversion de ségrégation pour la surface plus ouverte (110). Théoriquement, les surfaces (111) et (100) ont été explorées avec un modèle énergétique TBIM couplé à des simulations Monte Carlo [44]. Une comparaison entre profils de ségrégation théorique et expérimental est représentée sur la figure 1.7.

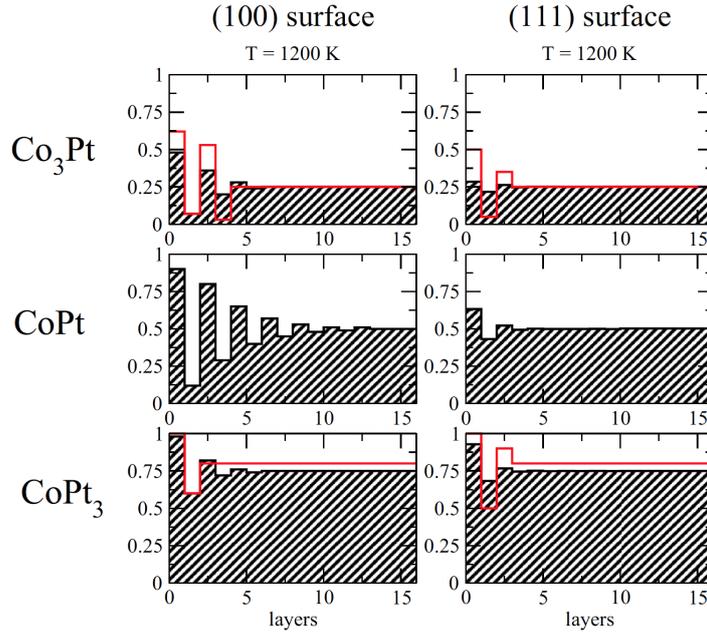


FIGURE 1.7 – Profils de ségrégation des surfaces (100) et (111) à 1200 K calculés en TBIM [44]. Les résultats expérimentaux sont représentés en rouge :  $\text{Co}_3\text{Pt}(100)$  [45],  $\text{CoPt}_3(100)$  [46],  $\text{Co}_3\text{Pt}(111)$  [47],  $\text{CoPt}_3(111)$  [48]. Les expériences sont réalisées à température ambiante dans la phase désordonnée.

**Surface (111).** Du côté riche en Co, pour  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$ , Gauthier *et al* [47] ont montré via une étude couplée LEED/STM la ségrégation du Pt avec une structure de surface  $p(2 \times 2)(111)$  caractérisée par une alternance de rangées pures en Co et mixtes, accompagnée d'un profil oscillant en accord total avec l'étude théorique [44]. Du côté riche en Pt, pour  $\text{Co}_{20}\text{Pt}_{80}$ , une étude en LEED a mis en évidence la ségrégation du Pt accompagnée d'un profil oscillant [48] :  $c_0 = 1, c_1 = 0,48, c_2 = 0,89, c_3 = 1$  où 0 correspond à la surface, 1 à la sous-surface et ainsi de suite. La plan 3 correspond à la fin du profil oscillant et donc au raccordement avec le volume. En revanche, les simulations Monte Carlo [44] ont montré une structure de surface de type  $p(2 \times 2)$ , identique à celle observée du côté riche en Co. À l'équiconcentration, cette même étude a caractérisé une structure  $p(2 \times 1)$  qui est une alternance de rangées pures en Co et pures en Pt.

**Surface (100).** Du côté riche en Co, pour  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$ , une reconstruction de surface de type  $c(2 \times 2)$  a été observée par LEED et STM [45]. Cette reconstruction est encore plus complexe puisqu'elle est délimitée par des rangées  $(1 \times 5)$ ,  $(1 \times 6)$ , et  $(1 \times 7)$ . Les simulations Monte Carlo [44] ont également montré une reconstruction de surface  $c(2 \times 2)$  mais sans limitation par des rangées d'atomes. Ceci est probablement due à l'approximation du réseau rigide qui ne permet pas de prendre correctement en compte les contraintes. Du côté riche en Pt, pour  $\text{Co}_{20}\text{Pt}_{80}$ , une étude couplant LEED, LEISS et XPS a mis en évidence une surface pure en Pt avec un profil oscillant [46], en parfait accord avec [44]. L'avantage de la simulation numérique est de pouvoir balayer toute la plage de concentration, ainsi à l'équiconcentration la surface est pure en Pt.

**Surface (110).** Contrairement aux autres orientations, la ségrégation du Co accompagnée d'un profil en sandwich a été observée par LEED, à la stœchiométrie  $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$  [49]. En raison du plus grand nombre de liaisons coupées, le profil de ségrégation affecte plus de plans que les autres orientations :  $c_0 = 0$ ,  $c_1 = 1$ ,  $c_2 = 0$ ,  $c_3 = 0,55$ ,  $c_4 = 0$ ,  $c_5 = 0,35$ , le plan 5 correspond au raccordement avec le volume et donc à la fin du profil d'oscillation.

L'objet du chapitre 4 sera de vérifier et de compléter ces études. Premièrement, à l'aide d'un potentiel inter-atomique à  $N$ -corps plus réaliste que le TBIM [44], car les relaxations atomiques sont prises en comptes. En effet elles sont à l'origine de nombreux phénomènes, notamment les reconstructions de surface. Deuxièmement, en balayant toute la plage de concentration afin d'étudier des zones non explorées expérimentalement.

### 1.2.3 Nanoparticules

Les nanoparticules de Co-Pt présentent un comportement riche et complexe, résultant d'un couplage entre ségrégation et ordre chimique, dépendant également de la taille et de la morphologie. Ce qui rend extrêmement complexe la fabrication de nanoparticules à l'équilibre. D'un point de vue morphologique, une étude *in situ* par diffusion des rayons X sur de petites particules ( $N < 300$  atomes) [50] montre que la croissance atome par atome (dépôt atomiques sur substrat) à température ambiante conduit à des icosaèdres métastables, alors que la coalescence à un stade précoce d'une croissance à  $500^\circ\text{C}$  mène à une morphologie cfc. Pour des icosaèdres de plus grandes tailles ( $N > 300$  atomes), la coalescence induit la formation de décaèdres plutôt que d'octaèdres tronqués. Un recuit se révèle indispensable pour activer la diffusion interne afin d'obtenir un ordre chimique  $\text{L1}_0$  [51].

Le choix de la température de recuit s'avère crucial puisque la température de transition  $L1_0/A1$  dépend de la taille et de la morphologie des nanoparticules [52]. Ainsi pour une forme fixe, la température de transition ordre/désordre tend vers celle du volume quand la taille des nanoparticules est très grande. Cet ordre chimique a également été obtenu via la fabrication de particules cfc, ayant un diamètre compris entre 2 et 4 nm, par voie gazeuse puis par recuit passant d'une solution solide A1 à une structure ordonnée  $L1_0$  [53]. Outre le polyèdre de Wulff, Tournus *et al* [54] ont observé, par microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM), une structure ordonnée  $L1_0$  multi-domaine, caractérisant ainsi la possibilité d'un ordre local au sein de particules comprenant des macles (figure 1.8), et notamment de symétrie 5 telle que le décaèdre, confirmé par des calculs DFT [55].

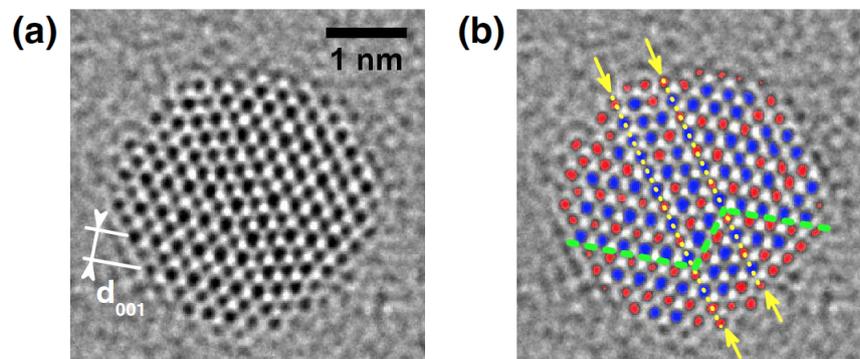


FIGURE 1.8 – **a**, Image HRTEM d'une nanoparticule CoPt présentant un ordre chimique  $L1_0$  séparé par une macle (indiquée par des flèches en **b**). **b**, Guide visuel montrant les colonnes atomiques de l'image **a**, où les couleurs respectent la taille des atomes de l'image originale. L'ordre chimique suit un motif "zig-zag" (représenté par la ligne verte) [54].

Après l'obtention de nanoparticules à l'équilibre thermodynamique, l'étude des propriétés physiques peut être envisagée. Comme nous l'avons précédemment mentionné dans le cas de l'alliage volumique, la forte énergie d'anisotropie magnétique résulte de l'ordre chimique  $L1_0$ . Qu'en est-il des nanoparticules ? Des octaèdres tronqués CoPt d'un diamètre moyen de 3 nm, encapsulés dans une matrice de carbone amorphe, présentant une structure ordonnée  $L1_0$ , ont montrées une MAE bien plus petite qu'attendue par rapport au volume [31] mais tout de même plus élevé qu'une structure désordonnée A1 [56]. Plusieurs interprétations sont possibles : certaines particules de l'échantillon ne sont pas  $L1_0$  ou présentent des macles réduisant ainsi la MAE [57]. Une mauvaise distribution en taille des nanoparticules augmente la dispersion de la MAE [30]. L'effet de taille finie, i.e. le rapport surface/volume, peut être responsable de la chute de la MAE [58]. Enfin, l'environnement peut également modifier les propriétés magnétiques [56, 59].

Afin d'utiliser des nanoparticules de Co-Pt dans le domaine de la catalyse, il est primordial d'étudier leurs stabilités et leurs réactivités avec l'environnement. Par exemple, la réaction d'agrégats CoPt désordonnés de 10 à 12 nm en contact avec un gaz de O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> a été observée en temps réel par microscopie électronique en transmission. Durant l'oxydation le Co migre à la surface formant des îlots CoO, puis lors de la réduction le Co retourne au cœur, laissant une monocouche de platine à la surface [60]. Cependant, cette étude ne traite pas de particules ordonnées.

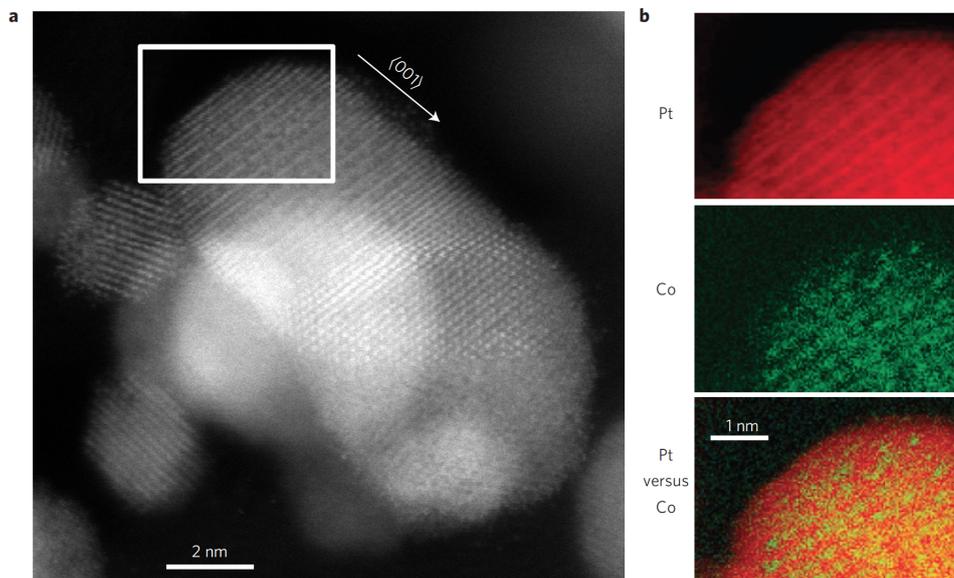


FIGURE 1.9 – **a**, Image STEM-HAADF de nanoparticules CoPt<sub>3</sub>/C après 5000 cycles électrochimiques. **b**, Cartes des éléments correspondants au carré de **a**, déterminées par STEM-EELS [6]. Un ordre chimique est détecté ainsi qu'un enrichissement en Pt à la surface.

Grâce à la remarquable avancée de la microscopie, il est maintenant possible d'obtenir une résolution en-dessous de l'Ångström, ce qui a permis de suivre l'évolution des facettes de nanoparticules CoPt<sub>3</sub> en temps réel lors d'un recuit. Cinq stades ont été observés : partant d'un système désordonné, la surface s'enrichit en Pt, puis commence la formation de domaines L1<sub>2</sub>, jusqu'à des particules parfaitement ordonnées, et enfin l'amorphisation des facettes [61]. L'ordre chimique a-t-il un réel impact sur les propriétés catalytiques ? Wang *et al* [6] ont montré que des nanoparticules CoPt<sub>3</sub> composées de 2 à 3 couches de platine et d'un cœur L1<sub>2</sub> possèdent une activité 300% plus élevée que des nanoalliages désordonnés et une stabilité accrue, lors de la réaction de réduction de l'oxygène (réaction à la cathode d'une pile à combustible).

### 1.3 Pt-Ag : un système hybride entre tendance à l'ordre et à la démixtion

Les nanoparticules Pt-Ag se révèlent particulièrement intéressantes dans le domaine de la catalyse. Dans le cas de l'oxydation du monoxyde de carbone, les sites de Pt chimisorbent les molécules de CO et les sites d'Ag activent les molécules d'O<sub>2</sub> pour les dissocier [13]. Une distribution uniforme des sites de surface, plus précisément la juxtaposition des sites de Pt et d'Ag, est donc essentielle pour atteindre le meilleur rendement possible. En revanche, dans le cas des piles à combustible, il est préférable d'avoir une structure cœur@coquille Ag@Pt pour minimiser la quantité du platine et par conséquent le prix [62–65]. La structure cœur/coquille Ag@Pt a également montré un fort pouvoir catalytique dans la désintégration du rouge congo en solution aqueuse [66].

Quelle que soit l'application catalytique choisie, le rendement en fonction du temps est un point crucial. En effet, si le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique, une évolution structurale due aux conditions d'élaboration et/ou aux conditions environnementales va se produire. Il est donc essentiel d'étudier la stabilité thermodynamique des nanoparticules de Pt-Ag autant d'un point de vue fondamental que pratique.

#### 1.3.1 Un volume méconnu

Les premières études [67–72] volumiques du système binaire Pt-Ag remontent à la première partie du XX<sup>ème</sup> siècle.

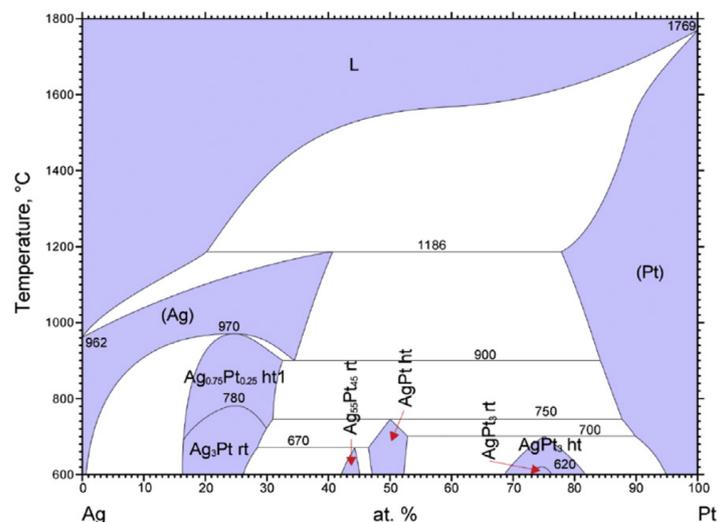


FIGURE 1.10 – Premier diagramme de phase du système Ag-Pt compilé par Karakaya et Thompson [73, 74].

En se basant sur ces résultats, Karakaya et Thompson ont compilé un premier diagramme de phase [73]. Plusieurs structures, sans mises en évidence expérimentale, sont spéculées, à une concentration de 45%, 50% et 75% de Pt. Du côté riche en Ag, une phase ordonnée correspondant à une  $L1_2$  est reportée. Bien que la partie haute température fasse l'unanimité, la complexité et le manque de connaissance de la partie basse température ont poussé des physiciens à mener une étude plus approfondie.

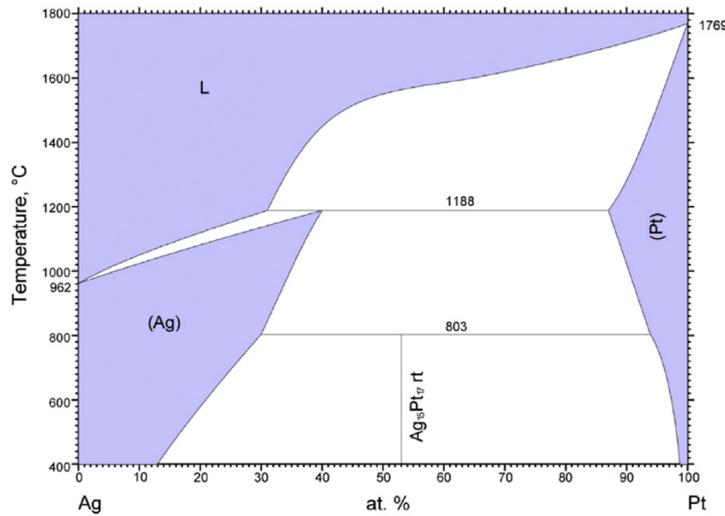


FIGURE 1.11 – Diagramme de phase du système Ag-Pt revisité par Durussel et Feschotte [75, 76].

Le second diagramme de phase présente une grande lacune de miscibilité allant de  $Ag_{88}Pt_{12}$  à  $Ag_2Pt_{98}$  pour une température inférieure à 1076 K [75, 76], et une phase ordonnée sur une plage de concentration extrêmement étroite. Alors que les expériences de Durussel et Feschotte ont mis en évidence un composé  $Ag_{15}Pt_{17}$  caractérisé par une structure complexe et une cellule unité de 32 atomes, des manipulations récentes couplées à des calculs DFT [77] montrent qu'une structure de type  $L1_1$  se forme à  $Ag_{50}Pt_{50}$ . Cette phase a été observée en microscopie à  $Z$ -contraste (STEM-HAADF) sur des échantillons volumiques constitués de domaines d'environ 10 nm comprenant solution solide et alternance de plans d'Ag et de Pt selon une direction [111].

### 1.3.2 Nanoparticules : la quête de la phase $L1_1$

Comme mentionné pour l'alliage volumique, la phase  $L1_1$  est très difficile à obtenir. Pan *et al* [78] ont fait un travail remarquable en obtenant un composé intermétallique autour de l'équiconcentration. Les nanoparticules ont été préparées à température ambiante puis chauffées à 700 K pour favoriser les transformations de phases structurales. Malheureusement, aucune phase  $L1_1$  n'a été observée. Cependant, un nouveau type de composé alternant réseau

hexagonal compact et réseau cubique compacte délimité par des plans de Pt et d'Ag s'est manifesté. Ce composé est remarquablement actif pour l'oxydation de l'acide formique. Le peu d'études consacrées à ce système ont mis en évidence une grande diversité de morphologies et de structures aussi bien expérimentalement [79–82] que théoriquement [83, 84]. Malgré ce large panel, aucune trace de phase ordonnée  $L1_1$ .



# Bibliographie

- [1] M. Johannsen, U. Gneveckow, L. Eckelt, A. Feussner, N. Waldöfner, *et al.* “Clinical hyperthermia of prostate cancer using magnetic nanoparticles : presentation of a new interstitial technique.” *Int. J. Hyperthermia*, **21** (2005), pp. 637–647.
- [2] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, and F. T. Wagner. “Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs.” *Applied Catalysis B : Environmental*, **56** (2005), pp. 9–35.
- [3] R. F. D. Morais, A. A. Franco, P. Sautet, and D. Loffreda. “Coverage-dependent thermodynamic analysis of the formation of water and hydrogen peroxide on a platinum model catalyst.” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015), pp. 11392–11400.
- [4] M. V. Lebedeva, V. Pierron-Bohnes, C. Goyennex, V. Papaefthimiou, and S. Zafeiratos. “Effect of the chemical order on the electrocatalytic activity of model PtCo electrodes in the oxygen reduction reaction.” *Electrochimica Acta*, **108** (2013), pp. 605–616.
- [5] J. Greeley and M. Mavrikakis. “Alloy catalysts designed from first principles.” *Nature Materials*, **3** (2004), pp. 810–815.
- [6] D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, *et al.* “Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts.” *Nature Materials*, **12** (2013), pp. 81–87.
- [7] C. Wang, N. M. Markovic, and V. R. Stamenkovic. “Advanced platinum alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction.” *ACS Catal.*, **2** (2012), pp. 891–898.
- [8] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, *et al.* “Improved oxygen reduction activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via increased surface site availability.” *Science*, **315** (2007), pp. 493–497.

- 
- [9] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, *et al.* “Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts.” *Nature chemistry*, **2** (2010), 454-460.
- [10] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Lijima. “Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide.” *Journal of Catalysis*, **115** (1989), pp. 301–309.
- [11] J. H. Sinfelt. *Bimetallic catalysts : Discoveries, concepts, and applications.*, (Wiley1983).
- [12] S. Royer and D. Duprez. “Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides.” *ChemCatChem*, **3** (2011), pp. 24–65.
- [13] S. Y. Hwang, C. Zhang, E. Yurchekfrod, and Z. Peng. “Property of PtAg alloy nanoparticle catalysts in carbon monoxide oxidation.” *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014), pp. 28739–28745.
- [14] W. Yu, M. D. Porosoff, and J. G. Chen. “Review of Pt-based bimetallic catalysis : From model surfaces to supported catalysts.” *Chem. Rev.*, **112** (2012), 5780.
- [15] F. Tao, M. E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, F. Aksoy, *et al.* “Evolution of structure and chemistry bimetallic nanoparticle catalysts under reaction conditions.” *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010), pp. 8697–8703.
- [16] G. Hadajipanayis and P. Gaunt. “An electron microscope study of the structure and morphology of a magnetically hard PtCo alloy.” *J. Appl. Phys.*, **50** (1979), pp. 2358–2360.
- [17] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, *et al.* “High  $K_u$  materials approach to 100 Gbits/in<sup>2</sup>.” *IEEE Trans. Magn.*, **36** (2000), pp. 10–15.
- [18] P. Entel and M. E. Gruner. “Large-scale ab initio simulations of binary transition metal clusters for storage media materials.” *J. Phys. : Condens. Matter*, **21** (2009), 064228.
- [19] M. B. noble López, A. Teijeiro, and J. Rivas. “Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment.” *Reports of practical oncology and radiotherapy*, **18** (2013), pp. 397–400.
- [20] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, *et al.* “Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia.” *Appl. Phys. Rev.*, **2** (2015), 041302.

- [21] L.-M. Lacroix, R. B. Malaki, J. Carrey, S. Lachaize, and M. Respaud. “Magnetic hyperthermia in single-domain monodisperse FeCo nanoparticles : evidences for Stoner-Wohlfarth behavior and large losses.” *J. Appl. Phys.*, **105** (2009), 023911.
- [22] B. Mehdaoui, A. Meffre, L. M. Lacroix, J. Carrey, S. Lachaize, *et al.* “Large specific absorption rates in the magnetic hyperthermia properties of metallic iron nanotubes.” *J. Magn. Magn. Mater.*, **322** (2010), 19.
- [23] P. Andreazza. *Nanoalloys : synthesis, structure and properties*. 69, (Springer-Verlag2012).
- [24] D. Alloyeau. *Nanoalloys : synthesis, structure and properties*. 113, (Springer-Verlag2012).
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn. “Inhomogeneous electron gas.” *Phys. Rev.*, (1964), pp. 864–871.
- [26] W. Kohn and L. J. Sham. “Self-Consistent equations including exchange and correlation effects.” *Phys. Rev.*, **140** (1965), pp. 1133–1138.
- [27] D. P. Landau and K. Binder. *A guide to Monte Carlo simulation in statistical physics*, (Cambridge university press2015).
- [28] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation*, (Academic press1996).
- [29] Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lundgren, V. Bűs, *et al.* “Adsorption sites and ligand effect for CO on an alloy surface : A direct view.” *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001), 3.
- [30] F. Tournus, A. Tamion, N. Blanc, A. Hannour, L. Bardotti, *et al.* “Evidence of L1<sub>0</sub> chemical order in CoPt nanoclusters : direct observation and magnetic signature.” *Phys. Rev. B*, **77** (2008), 144411.
- [31] F. Tournus, N. Blanc, A. Tamion, M. Hillenkamp, and V. Dupuis. “Dispersion of magnetic anisotropy in size-selected CoPt clusters.” *Phys. Rev. B*, **81** (2010), 220405.
- [32] P. Andreazza, V. Pierron-Bohnes, F. Tournus, C. Andreazza-Vignolle, and V. Dupuis. “Structure and order in cobalt/platinum-type nanoalloys : from thin films to supported clusters.” *Surf. Sci. Rep.*, **70** (2015), pp. 188–258.
- [33] R. Hultgren, P. D. Essai, D. T. Hawkins, and K. K. Kelley. *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*, (Jossey-Bass1981).

- 
- [34] C. Leroux, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden, and F. Hinz. “Comparative investigation of structural and transport properties of L1<sub>0</sub> NiPt and CoPt phases; the role of magnetism.” *J. Phys F : Met. Phys.*, **18** (1988), pp. 2033–2051.
- [35] J. M. Sanchez, J. L. Morán-Lopez, C. Leroux, and M. C. Cadevielle. “Magnetic properties and chemical ordering in Co-Pt.” *J. Phys. : Condes. Matter*, **1** (1989), pp. 491–496.
- [36] C. Leroux, A. Loiseau, A. Broddin, and G. V. Tendeloo. “Electron microscopy study of the coherent two-phase mixtures L1<sub>0</sub>+L1<sub>2</sub> in Co-Pt alloys.” *Phil. Mag. B*, **64** (1991), pp. 57–82.
- [37] M. J. Capitan, S. Lefebvre, Y. Calvayrac, M. Bessière, and P. Cénédèse. “Study of the chemical dependence of the effective pair potentials of Co-Pt alloy.” *J. Appl. Cryst.*, **32** (1999), pp. 1039–1049.
- [38] E. Kentzinger, V. Parasote, V. Pierron-Bohnes, J. Lami, M. C. Cadeville, *et al.* “Experimental determination of pair interaction energies in a CoPt<sub>3</sub> single crystal and phase-diagram calculations.” *Phys. Rev. B*, **61** (2000), pp. 14975–14983.
- [39] Y. L. Bouar, A. Loiseau, A. Finel, and F. Ducastelle. “Wetting behavior in the Co-Pt system.” *Phys. Rev. B*, **61** (2000), pp. 3317–3326.
- [40] Y. L. Bouar, A. Loiseau, and F. Finel. “Origin of the complex wetting behaviour in Co-Pt alloys.” *Phys. Rev. B*, **68** (2003).
- [41] R. A. McCurrie and P. Gaunt. “The magnetic properties of platinum cobalt near the equiatomic composition.” *Phil. Mag.*, **13** (1966), pp. 567–577.
- [42] S. S. A. Razee and J. B. Stauton. “First-principles theory of magnetocrystalline anisotropy of disordered alloys : Application to cobalt platinum.” *Phys. Rev. B*, **56** (1997), pp. 8082–8090.
- [43] S. Karoui, H. Amara, B. Legrand, and F. Duscastelle. “Magnetism : the Driving Force of Order in CoPt. A First-Principles Study.” *Journal of Physics : Condensed Matter*, **25** (2013), 056005.
- [44] A. Lopes, G. Trégliã, C. Mottet, and B. Legrand. “Ordering and surface segregation in Co<sub>1-c</sub>Pt<sub>c</sub> nanoparticles : a theoretical study from surface alloys to nanoalloys.” *Phys. Rev. B*, **91** (2015), 035407.

- [45] Y. Gauthier, P. Dolle, R. Baudoing-Savois, W. Hebenstreit, E. Platzgummer, *et al.* “Chemical ordering and reconstruction of Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>(100) : an LEED/STM study.” *Surf. Sci.*, **396** (1998), pp. 137–155.
- [46] U. Bardi, A. Atrei, P. N. Ross, E. Zanazzi, and G. Rovida. “Study of the (001) surface of the Pt-20at%Co alloy by LEED, LEISS and XPS.” *Surf. Sci.*, **211-212** (1989), pp. 441–447.
- [47] Y. Gauthier, R. Baudoing-Savois, J. M. Bugnard, W. Hebenstreit, M. Schmid, *et al.* “Segregation and chemical ordering in the surface layers of Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>(111) : a LEED/STM study.” *Surf. Sci.*, **466** (2000), pp. 155–166.
- [48] Y. Gauthier, R. Baudoing-Savois, J. M. Bugnard, U. Bardi, and A. Atrei. “Influence of the transition metal and of order on the composition profile of Pt<sub>80</sub>M<sub>20</sub> (M=Ni, Co, Fe) alloy surfaces : LEED study of Pt<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>(111).” *Surf. Sci.*, **276** (1992), pp. 1–11.
- [49] J. M. Bugnard, Y. Gauthier, and R. Baudoing-Savois. “Segregation profile and surface structure of Pt<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>(110) : Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>(110) revisited.” *Surf. Sci.*, **344** (1995), pp. 42–50.
- [50] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, H. C. N. Tolentino, M. D. Santis, *et al.* “Controlling structure and morphology of CoPt nanoparticles through dynamical or static coalescence effects.” *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008), 115502.
- [51] P. Andreazza, C. Mottet, C. Andreazza-Vignolle, J. Penuelas, H. C. N. Tolentino, *et al.* “Probing nanoscale structural and order/disorder phase transitions of supported Co-Pt clusters under annealing.” *Phys. Rev. B*, **82** (2010), 155453.
- [52] D. Alloyeau, C. Ricolleau, C. Mottet, T. Oikawa, C. Langlois, *et al.* “Size and shape effects on the order-disorder phase transition in CoPt nanoparticles.” *Nature Materials*, **8** (2009), pp. 940–946.
- [53] N. Blanc, L. E. Díaz-Sanánchez, A. Y. Ramos, F. Tournus, H. C. N. Tolentino, *et al.* “Element-specific quantitative determination of the local atomic order in CoPt alloy nanoparticles : experiment and theory.” *Phys. Rev. B*, **87** (2013), 155412.
- [54] F. Tournus, K. Sato, T. Epicier, T. J. Konno, and V. Dupuis. “Multi-L1<sub>0</sub> domain CoPt and FePt nanoparticles revealed by electron microscopy.” *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013), 055501.

- 
- [55] M. E. Gruner, G. Rollmann, P. Entel, and M. Farle. “Multiply twinned morphologies of FePt and CoPt nanoparticles.” *Phys. Rev. B*, **100** (2008), 087203.
- [56] L. Favre, V. Dupuis, E. Bernstein, P. Mélinon, A. Pérez, *et al.* “Structural and magnetic properties of CoPt mixed clusters.” *Phys. Rev. B*, **74** (2006), 011439.
- [57] F. Tournus, S. Rohart, and V. Dupuis. “Magnetic anisotropy dispersion in CoPt nanoparticles : An evaluation using Néel model.” *IEEE Transactions on magnetics*, **44** (2008), pp. 3201–3204.
- [58] S. Rohart, F. Tournus, and V. Dupuis. “Chemical order and size effects on the magnetic anisotropy of FePt and CoPt nanoparticles.” *arXiv :1105.6292*, (2008).
- [59] S. Rohart, C. Raufast, L. Favre, E. Bernstein, E. Bonnet, *et al.* “Magnetic anisotropy of  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  clusters embedded in a matrix : influence of the cluster chemical composition and the matrix nature.” *Phys. Rev. B*, **74** (2006), 104408.
- [60] H. L. Xin, S. Alayoglu, R. Tao, A. Genc, and C.-M. Wang. “Revealing the atomic restructuring of Pt-Co nanoparticles.” *Nano Letters*, **14** (2014), pp. 3203–3207.
- [61] M. Chi, C. Wang, Y. Lei, and G. Wang. “Surface faceting and elemental diffusion behaviour at atomic scale for alloy nanoparticles in situ annealing.” *Nature communications*, **6** (2015), 8925.
- [62] A. Esfandiari, M. Kazemeini, and D. Bastani. “Synthesis, characterization and performance of an Ag@Pt/C electrocatalyst for the ORR in a PEM fuel cell.” *International journal of hydrogen energy*, **41** (2016), pp. 20720–20730.
- [63] S. Yu, Q. Lou, K. Han, Z. Wang, and H. Zhu. “Synthesis and electrocatalytic performance of MWCNT-supported Ag@Pt coreshell nanoparticles for ORR.” *International journal of hydrogen energy*, **37** (2012), pp. 13365–13370.
- [64] J.-H. Koh, R. Abbaraju, P. Parthasarathy, and A. V. Virkar. “Design and synthesis of degradation-resistant coreshell catalysts for proton exchange membrane fuel cells.” *Journal of Power Sources*, **261** (2014), pp. 271–277.
- [65] J. Cao, M. Guo, J. Wu, J. Xu, W. Wang, *et al.* “Carbon-supported Ag@Pt coreshell nanoparticles with enhanced electrochemical activity for methanol oxidation and oxygen reduction reaction.” *Journal of Power Sources*, **277** (2015), pp. 155–160.

- [66] M. A. Salem, E. A. Bakr, and H. G. El-Attar. "Pt@Ag and Pd@Ag core/shell nanoparticles for catalytic degradation of Congo red in aqueous solution." *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **188** (2018), pp. 155–163.
- [67] F. Doerinckel. *Z. anorg. Chem.*, **54** (1907), pp. 338–344.
- [68] C. T. Heycock and F. H. Neville. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **189** (1897).
- [69] J. F. Thompson and E. H. Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **28** (1906), pp. 1152–1132.
- [70] N. S. Kurnakov and W. A. Nemilow. *Z. anorg. Chem.*, **168** (1928), pp. 339–348.
- [71] C. H. Johansson and J. O. Linde. *Ann. Physik.*, **6** (1930), pp. 458–486.
- [72] A. Schneider and U. Esch. *Z. Elektrochem.*, **49** (1943).
- [73] I. Karakaya and W. Thompson. "The Ag-Pt system." *Bull. Alloy Phase Diag.*, **8** (1987), pp. 334–340.
- [74] T. B. Massalsi. *Binary alloys phase diagram*, vol. 3, (ASM international1990).
- [75] P. Durussel and P. Feschotte. "A revision of the binary system Ag-Pt." *Journal of Alloys and Compounds*, **239** (1996), pp. 226–230.
- [76] H. Okamoto. "Ag-Pt (silver-platinum)." *J. Phase Equilibria*, **18** (1997), pp. 485–485.
- [77] G. L. W. Hart, L. J. Nelson, R. R. Vanfleet, B. J. Campbell, and M. H. F. Sluiter. "Revisiting the revised Ag-Pt phase diagram." *Acta Materialia*, **124** (2017), pp. 325–332.
- [78] Y.-T. Pan, Y. Yan, Y.-T. Shao, J.-M. Zuo, and H. Yang. "Ag-Pt compositional intermetallics made from alloy nanoparticles." *Nano. Lett.*, **16** (2016), pp. 6599–6603.
- [79] B. J. Hwang. "Size and alloying extent dependant physiochemical properties of PtAg/C nanoparticles synthesized by the ethylene glycol method." *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008), pp. 2370–2377.
- [80] J. B. Xu, T. S. Zhao, and Z. X. Liang. "Synthesis of active Pt-Ag alloy electrocatalyst toward the formic acid oxydation reaction." *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008), pp. 17362–17367.
- [81] Z. Peng, H. You, and H. Yang. "Composition-dependent formation of Pt-Ag nanowires." *ACS Nano*, **4** (2010), pp. 1501–1510.

- [82] E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, *et al.* “Optical properties of mixed clusters : comparative study Ni/Ag and Pt/Ag clusters.” *The European Physical Journal D*.
- [83] L. Deng, H. Deng, S. Xiao, J. Tang, and W. Hu. “Morphology, dimension, and composition dependence of thermodynamically preferred atomic arrangements in Ag-Pt nanoalloys.” *Faraday Discussions*, **162** (2013), pp. 293–306.
- [84] J. S. Oh, J.-H. Choi, and S.-C. Lee. “Monte Carlo simulations of the structure of Pt-based bimetallic nanoparticles.” *Acta. Mater.*, **60** (2012), pp. 4908–4916.

# Chapitre 2

## Modèles énergétiques et statistiques

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Modèles énergétiques</b>	<b>40</b>
2.1.1	Approche phénoménologique : le modèle d'Ising	40
2.1.2	Approches semi-empiriques dérivées des liaisons fortes	41
2.1.2.1	Approximation des liaisons fortes	41
2.1.2.2	Densité d'états électroniques	43
2.1.2.3	Les alliages : un problème complexe	44
2.1.3	Modèle d'Ising en Liaisons Fortes (TBIM)	45
2.1.3.1	Description du TBIM	45
2.1.3.2	Applications du TBIM	48
2.1.4	Approximation du Second Moment (SMA)	52
2.1.5	Méthodes <i>ab initio</i>	56
2.1.5.1	Problème à résoudre	56
2.1.5.2	Hartree-Fock	58
2.1.5.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	59
<b>2.2</b>	<b>Modèles statistiques</b>	<b>63</b>
2.2.1	Préambule	63
2.2.2	Monte Carlo	65
2.2.2.1	Chaîne de Markov	66
2.2.2.2	Algorithme de Métropolis	67
2.2.3	Ensembles statistiques	68
2.2.3.1	Ensemble canonique ( $N, N_i, P, T$ )	68
2.2.3.2	Ensemble pseudo-grand canonique ( $\Delta\mu, N, P, T$ )	69
2.2.4	Implémentation de l'algorithme de Métropolis	69

2.2.4.1	Méthode de Widom dans l'ensemble canonique . . . . .	72
2.2.5	Dynamique moléculaire . . . . .	73
2.2.5.1	Algorithme de Verlet . . . . .	74
2.2.5.2	Trempe à $T = 0$ K . . . . .	75
2.2.5.3	Analyse locale . . . . .	75
<b>2.3</b>	<b>Les paramètres d'ordre . . . . .</b>	<b>76</b>
2.3.1	Paramètre d'ordre à longue distance . . . . .	76
2.3.2	Paramètre d'ordre à courte distance . . . . .	76

---

La modélisation en matière condensée, notamment en science des matériaux, repose sur un choix cornélien : favoriser le modèle énergétique et ainsi traiter en détails la structure électronique au niveau quantique, mais au détriment de l'analyse statistique, ou bien faire des approximations plus au moins drastiques sur la modélisation de la cohésion entre les atomes pour avoir un modèle thermodynamique performant. D'une manière générale on ne peut pas gagner à tous les niveaux. Plus le modèle énergétique sera rigoureux, comme la résolution de l'équation de Schrödinger pour  $N$  électrons par des approches *ab initio*, plus il sera gourmand en temps de calcul, et donc moins l'analyse statistique sera performante.

Les systèmes à l'équilibre minimisent l'enthalpie libre ( $G = H - TS$ ). De ce fait, il existe deux contributions : la partie énergétique et la partie entropique. D'un point de vue théorique, il est difficile de traiter ces deux contributions au même niveau d'approximation. Ainsi, la partie entropique sera étudiée par des méthodes analytiques de champ moyen ou bien par des simulations Monte Carlo, dites "exactes". La partie enthalpique, quant à elle, peut faire intervenir différents degrés d'approximation, allant des modèles phénoménologiques, en passant par des approches semi-empiriques dérivées des liaisons fortes, jusqu'aux méthodes *ab initio*. La dernière approche permet de déterminer des structures d'équilibre dans l'état fondamental à partir d'une configuration initiale et une relaxation locale, mais sans véritable traitement statistique.

La modélisation a deux principaux objectifs : prédire et comprendre les phénomènes physiques observés. Pour se faire, il faut représenter au mieux la réalité (et la complexité!) expérimentale tout en donnant une lecture compréhensive des phénomènes observés. Ainsi, on recherche un bon accord avec l'expérience en confrontant les résultats simulés à l'expérience mais aussi on cherche à expliquer les résultats par le modèle. La difficulté rencontrée dans ce type de démarche est la confrontation de plusieurs échelles spatiales et temporelles et des méthodes qui sont souvent restreintes à une gamme d'échelle.

Ainsi nous allons décrire les approches énergétiques et statistiques illustrant ce propos et utilisées pour cette étude. Dans ce chapitre en deux parties, la partie énergétique décrit différents degrés d'approximation, pour modéliser la cohésion du système. Partant d'une approche phénoménologique (approximation la plus drastique), nous décrirons ensuite une approche semi-empirique dérivée des liaisons fortes : le modèle d'Ising en liaisons fortes et l'approximation du second moment de la densité d'états. Enfin, deux approches *ab initio*, la méthode d'Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui prennent en compte au mieux

la structure électronique du système, seront introduites. Dans un deuxième temps, l'aspect statistique sera décrit par des simulations Monte Carlo et de dynamique moléculaire.

## 2.1 Modèles énergétiques

Dans un modèle énergétique, l'énergie du système s'écrit en terme d'interactions entre atomes qui dépendent à la fois de la nature chimique des atomes, c'est-à-dire des électrons qui les constituent, et de la distance inter-atomique. Ces deux dépendances sont difficiles à traiter avec le même niveau d'approximation.

En ce qui concerne la nature chimique, un modèle énergétique basé sur la description de l'énergie totale en terme d'interactions de paires sur réseau rigide (modèle d'Ising) est souvent trop simpliste, notamment pour décrire correctement la cohésion des métaux de transition et de leurs alliages. Partant de l'approximation des liaisons fortes, un modèle effectif d'Ising permettant de décrire la partie configurationnelle a été développé.

La deuxième dépendance, c'est-à-dire la partie spatiale, est traitée par un modèle fondé sur l'approximation du second moment de la densité d'état dans le formalisme des liaisons fortes. Ce potentiel présente un caractère à  $N$ -corps qui permet, à configuration chimique fixe, de déterminer la structure atomique d'équilibre.

Mais ces modèles semi-empiriques dépendent de paramètres qu'il faut ajuster sur des données expérimentales, ou bien sur des calculs issus des modèles "*ab initio*". Ces modèles, comme leur nom l'indique, sont issus des premiers principes, i.e. de la structure électronique et de la résolution de l'équation de Schrödinger pour les électrons du système. Malgré le caractère "exact" de ces approches, des approximations sur l'interaction électron-électron doivent être établies pour résoudre le problème à  $N$ -corps. Cependant, ce sont actuellement les meilleures approches dont nous disposons pour évaluer des propriétés de cohésion sur des systèmes que l'on peut "fabriquer" artificiellement.

Les modèles énergétiques sont donc présentés par la suite du plus simple (interactions de paires) au plus sophistiqué (méthodes *ab initio*) en passant par des modèles semi-empiriques dans l'approximation des liaisons fortes.

### 2.1.1 Approche phénoménologique : le modèle d'Ising

Considérons un alliage binaire  $A_{1-c}B_c$ , où l'énergie interne est décrite comme une somme d'interactions de paires donnée par un hamiltonien d'Ising :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i, \alpha, \beta} p_i^\alpha p_j^\beta \epsilon_{ij}^{\alpha\beta} \quad (2.1)$$

où  $\epsilon_{ij}^{\alpha\beta}$  est l'énergie d'interaction entre un atome de type  $\alpha$  sur un site  $i$  et un atome de type  $\beta$  sur un site  $j$ ,  $\{p_i^\alpha\}$  est l'ensemble des facteurs d'occupations de site tels que  $p_i^\alpha = 1$  si le site  $i$  est occupé par un atome de type  $\alpha$  ( $\alpha = A, B$ ) et 0 sinon. Dans le cas de l'alliage binaire considéré,  $p_i^A = 1 - p_i^B = p_i$ . Alors l'hamiltonien (2.1) devient :

$$\mathcal{H} = H_0 + \sum_i p_i \sum_{j \neq i} (\tau_{ij} - \epsilon_{ij}) + \sum_{i,j \neq i} p_i p_j \epsilon_{ij} \quad (2.2)$$

avec :

$$\begin{cases} H_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \epsilon_{ij}^{BB} \\ \tau_{ij} = \frac{1}{2} (\epsilon_{ij}^{AA} - \epsilon_{ij}^{BB}) \\ \epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (\epsilon_{ij}^{AA} + \epsilon_{ij}^{BB} - 2\epsilon_{ij}^{AB}) \end{cases} \quad (2.3)$$

où  $\tau_{ij}$  est proportionnel à la différence des énergies de cohésion des métaux purs.  $\epsilon_{ij}$  caractérise l'énergie mise en jeu lors du processus de formation de paires homo-atomiques  $AA$  et  $BB$  comparées à deux paires hétéro-atomiques  $AB$ . Un alliage à tendance à l'ordre favorise la formation de paires hétéro-atomiques caractérisé par  $\epsilon_{ij} > 0$ , alors qu'un alliage à tendance à la démixtion favorise la formation de paires homo-atomiques caractérisé par  $\epsilon_{ij} < 0$ .

## 2.1.2 Approches semi-empiriques dérivées des liaisons fortes

Dans les alliages de métaux de transition, l'énergie interne ne peut pas se mettre sous la forme d'interactions de paires, à cause du rôle prépondérant des électrons de bande  $d$  [1, 2]; ce qui rend le modèle précédent caduque. Pour prendre en compte l'effet de ces électrons, une approche en liaisons fortes a été développée. Pour commencer, l'approximation des liaisons fortes sera introduite. Puis, dans ce même formalisme, le modèle d'Ising en liaisons fortes et l'approximation du second moment seront explicités.

### 2.1.2.1 Approximation des liaisons fortes

L'approximation des liaisons fortes, dans le cas où les électrons sont localisés (i.e. les fonctions d'ondes ne se recouvrent pas trop) autour des noyaux, consiste à décrire chaque fonction d'onde comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. En principe, cette méthode ne

devrait pas permettre de décrire les électrons de valence et de conduction délocalisés. Cependant, si l'extension spatiale des orbitales est faible par rapport à la distance inter-atomique du système, alors l'approximation des liaisons fortes est légitime. Ainsi, les métaux de transition à bande  $d$  étroite, les terres rares à bande  $f$  étroite, ou certains solides covalents (Si, Ge, C) dans leur phase diamant à bande  $sp$  hybridée, peuvent être traités par cette approximation.

L'approximation des liaisons fortes est une méthode permettant de décrire de façon approchée la structure électronique d'un système, en considérant un modèle à un électron où chaque électron se déplace dans le champ moyen des autres électrons et des noyaux. L'hamiltonien à un électron est de la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \sum_{i=1}^N \hat{V}_i \quad (2.4)$$

où  $T$  est l'énergie cinétique,  $V_i$  le potentiel atomique centré sur le site  $i$ .

En considérant une fonction d'onde comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $|i\lambda\rangle$ , où  $i$  est l'indice du site atomique ( $i = 1, \dots, N$ ) et  $\lambda$  l'indice de dégénérescence de l'orbitale (pour des électrons  $d$ ,  $\lambda = 1, \dots, 10$ ), et en se plaçant dans une base orthonormée et complète des orbitales atomiques<sup>1</sup>, l'hamiltonien en liaisons fortes s'exprime par :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,\lambda} |i\lambda\rangle \epsilon_{i\lambda} \langle i\lambda| + \sum_{i,j \neq i, \lambda, \nu \neq \lambda} |i\lambda\rangle \beta_{ij}^{\lambda\nu} \langle j\nu| \quad (2.5)$$

où les sites atomiques  $i$  et  $j$  sont proches voisins,  $\epsilon_{i\lambda}$  est l'énergie du niveau atomique de l'atome  $i$  pour l'orbitale  $\lambda$ , qui peut dépendre de la structure atomique locale.  $\beta_{ij}^{\lambda\nu}$  est un terme inter-site, appelé intégrale de saut, responsable de la levée de dégénérescence atomique. Cette quantité traduit la probabilité qu'un électron de sauter d'une orbitale  $\lambda$  au site  $i$  à une orbitale  $\nu$  au site  $j$ , à cause de l'effet de l'attraction exercée par l'atome voisin. Cette intégrale dépend fortement de la distance entre deux atomes, i.e. elle devient rapidement amortie après les premiers ou seconds voisins pour des structures compactes.

Une des forces de ce formalisme est de pouvoir calculer les densités d'états électroniques et les énergies dans l'espace direct, sans avoir à diagonaliser l'hamiltonien, et surtout sans avoir besoin du théorème de Bloch. Par conséquent, l'étude des systèmes qui n'ont pas de conditions périodiques dans toutes les directions (surfaces, agrégats) est possible !

---

1. Le recouvrement des orbitales doit être négligeable, telle que la base soit  $\langle i\lambda|j\nu\rangle = \delta_{ij}\delta_{\lambda\nu}$ .

### 2.1.2.2 Densité d'états électroniques

Contrairement aux fonctions d'ondes, la densité d'états électroniques est une quantité mesurable expérimentalement, reliées à des grandeurs physiques telles que la chaleur spécifique, la conductivité... Par définition, la densité d'états électroniques  $n(E)$  est le nombre d'états d'énergie compris entre  $E$  et  $E + dE$  par unité d'énergie :

$$n(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \quad (2.6)$$

La densité d'états locale  $n_i(E)$  est définie comme la densité d'états au site  $i$  projetée sur l'orbitale  $\lambda$ , moyennée sur toutes les orbitales  $\lambda$  :

$$n_i(E) = \frac{1}{l} \sum_{\lambda=1}^l n_{i\lambda}(E) \quad (2.7)$$

Ainsi, La densité d'états totale est définie comme :

$$n(E) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i(E) \quad (2.8)$$

Pour caractériser  $n(E)$ , deux méthodes sont à notre disposition, la fonction de Green et la méthode des moments.

**Fonction de Green.** La définition de la densité d'états électroniques (2.6) est difficile à traiter à cause de la fonction de Dirac. On peut s'en affranchir en utilisant sa définition mathématique<sup>2</sup>, soit :

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} \left[ \sum_n \frac{1}{z - E_n} \right] \quad (2.9)$$

avec  $z = E + i\epsilon$ . En introduisant la fonction de Green :

$$G(z) = \frac{1}{z - \mathcal{H}} = \sum_n \frac{|n\rangle \langle n|}{z - E_n} \quad (2.10)$$

La densité d'états  $n(E)$  s'écrit :

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} [\text{Tr } G(z)] \quad (2.11)$$

Et la densité d'états locale  $n_{i\lambda}(E)$  devient :

---

2.  $\delta(x) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} \left[ \frac{1}{x + i\epsilon} \right]$

$$n_{i\lambda}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} \left[ G_{ii}^{\lambda\lambda}(z) \right] \quad (2.12)$$

**Méthode des moments.** Pour caractériser la densité d'états électroniques, on peut utiliser la méthode des moments qui permet de définir  $n(E)$  par la donnée de ses moments d'ordre  $p$ , définie par :

$$\mu^p = \int_{-\infty}^{+\infty} E^p n(E) dE = \sum_{i,\lambda} \langle i\lambda | \mathcal{H}^p | i\lambda \rangle \quad (2.13)$$

La connaissance de tous les moments est nécessaire pour reconstituer parfaitement la densité d'états  $n(E)$ . Néanmoins, les moments d'ordre  $p$  les plus bas donnent une description approchée de  $n(E)$  :  $\mu^0$  est la norme de  $n(E)$ ,  $\mu^1$  définit le centre de gravité de la bande,  $\mu^2$  caractérise la largeur moyenne de la bande,  $\mu^3$  nous informe sur la symétrie ou la dissymétrie de la bande,  $\mu^4$  est lié au caractère bimodal ou non de  $n(E)$ ...

Considérons une orbitale  $d$  non dégénérée d'un atome  $i$ . Le premier moment de  $n_i(E)$  est :

$$\mu_i^1 = \langle i | \mathcal{H} | i \rangle = \epsilon_i \quad (2.14)$$

$\epsilon_i$  est le centre de gravité de la bande, servant d'origine des énergies. Le second moment de  $n_i(E)$  est :

$$\mu_i^2 = \langle i | \mathcal{H}^2 | i \rangle = Z_i (\beta_{ij})^2 \quad (2.15)$$

$\beta_{ij}$  est l'intégrale de saut entre un site  $i$  et un site  $j$ . On remarque que la largeur de la densité d'états est d'autant plus grande que la coordinence  $Z_i$  de l'atome  $i$  est importante, i.e. des systèmes compacts.

### 2.1.2.3 Les alliages : un problème complexe

L'hamiltonien en liaisons fortes des métaux purs (2.5) peut très bien s'adapter aux alliages. Ce qui nous donne, pour des bandes  $d$  non dégénérées<sup>3</sup> :

$$\mathcal{H}(\{p_i^\alpha\}) = \sum_{i,\alpha} p_i^\alpha |i\rangle \epsilon_i^\alpha \langle i| + \sum_{i \neq j} |i\rangle \beta_{ij}^{\alpha\beta} \langle j| \quad (2.16)$$

où  $p_i^\alpha$  est le facteur d'occupation défini précédemment pour l'équation (2.1),  $\epsilon_i^\alpha$  est le niveau atomique de la bande  $d$  pour un atome de type  $\alpha$  au site  $i$ ,  $\beta_{ij}^{\alpha\beta}$  est l'intégrale de saut

3. Pour des raisons de simplifications, à partir de maintenant, nous considérons que les bandes  $d$  sont non dégénérées. Le cas dégénéré se traite tout aussi bien.

d'un site  $i$  occupé par un atome de type  $\alpha$  à un site  $j$  occupé par un atome de type  $\beta$ .

L'énergie du système pour une configuration  $\{p_i^\alpha\}$  est déterminée par :

$$E(\{p_i^\alpha\}) = \sum_{i,\alpha} p_i^\alpha \left\{ \int^{E_F(\{p_i^\alpha\})} E n_i^\alpha(\{p_i^\alpha\}, E) dE - E_F \int^{E_F(\{p_i^\alpha\})} n_i^\alpha(\{p_i^\alpha\}, E) dE \right\} \quad (2.17)$$

où  $n_i^\alpha(\{p_i^\alpha\}, E)$  est la densité d'états des électrons  $d$  au site  $i$  pour un atome de type  $\alpha$ , elle dépend de l'énergie  $E$  et de la configuration  $\{p_i^\alpha\}$ , et  $E_F$  est l'énergie de Fermi. Le second terme retranché permet de se placer dans le formalisme grand-canonique afin d'avoir un réservoir d'électrons pour respecter la neutralité de charges.  $n_i^\alpha(\{p_i^\alpha\}, E)$  est calculée par la fonction de Green ou par la méthode des moments (méthodes développées dans la section 2.1.2.2). La dépendance non analytique de la densité d'états par rapport à la configuration rend le traitement thermodynamique délicat. En effet, le calcul des valeurs moyennes sur les configurations (Monte Carlo) est envisageable, si et seulement si, des hypothèses sont effectuées. Ainsi, en fonction de l'étude souhaitée, il existe deux types d'approches :

1. À configuration chimique fixe, les positions atomiques peuvent être optimisées dans **l'approximation du second moment de la densité d'états**.
2. À positions atomiques fixes (réseau rigide), l'ordre chimique peut être étudié par un **modèle d'Ising dérivé des liaisons fortes**.

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

#### 2.1.3.1 Description du TBIM

L'hamiltonien (2.16) peut se développer en perturbations par rapport à celui de l'état complètement désordonné :

$$\mathcal{H}(\{p_i^\alpha\}) = \bar{\mathcal{H}} + \mathcal{H}_d(\{p_i^\alpha\}) \quad (2.18)$$

Le premier terme  $\bar{\mathcal{H}}$  non diagonal, indépendant de la configuration, représente un milieu désordonné de référence traité dans l'approximation des potentiels cohérents (CPA) [3]. Il est caractérisé par un niveau moyen auto-cohérent  $\sigma_i$  sur chaque site  $i$ . Le second terme  $\mathcal{H}_d(\{p_i^\alpha\})$ , est diagonal, et dépend de la configuration. Ces deux contributions explicites sont :

$$\begin{cases} \bar{\mathcal{H}} = \sum_i |i\rangle \sigma_i \langle i| + \sum_{i,j \neq i} |i\rangle \beta_{ij} \langle j| \\ \mathcal{H}_d(\{p_i^\alpha\}) = \sum_{i,\alpha} p_i^\alpha |i\rangle (\epsilon_\alpha - \sigma_i) \langle i| \end{cases} \quad (2.19)$$

En décomposant la fonction de Green  $\bar{G}(E) = (E - \bar{H})^{-1}$  de l'état désordonné en une partie diagonale ( $\bar{G}_d$ ) et une partie non-diagonale ( $\bar{G}_{nd}$ ), on peut expliciter la densité d'états intégrée, définie par  $N(\{p_i^\alpha\}, E') = \int^{E_F} n(\{p_i^\alpha\}, E') dE'$ , puis injecter le résultat dans l'équation (2.17)<sup>4</sup>. Alors :

$$E(\{p_i^\alpha\}) = \bar{E} + \sum_{i,\alpha} p_i^\alpha h_i^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i,\alpha,\beta} p_i^\alpha p_j^\beta V_{ij}^{\alpha\beta} + \dots \quad (2.20)$$

avec

$$\begin{cases} h_i^\alpha = \frac{\text{Im}}{\pi} \int^{E_F} \ln(1 - (\epsilon^\alpha - \sigma_i) \bar{G}_{ii}(E)) dE \\ V_{ij}^{\alpha\beta} = -\frac{\text{Im}}{\pi} \int^{E_F} t_i^\alpha(E) t_j^\beta(E) \bar{G}_{ij}^2(E) dE \end{cases} \quad (2.21)$$

où  $\bar{E} = -\int^{E_F} \bar{N}(E) dE$  est un terme qui ne dépend pas de la configuration,  $G_{ij}$  est la fonction de Green inter-atomique couplant deux sites voisins  $i, j$ . On remarque que les expressions des interactions de paires effectives  $V_{ij}^{\alpha\beta}$  sont similaires à celles obtenues pour la description de l'ordre chimique en volume [5, 6], alors que le terme linéaire en  $h_i^\alpha$ , constant en volume, est légèrement différent pour un site de surface [4].

Le développement au premier ordre de (2.20) est suffisant pour reproduire les variations énergétiques entre deux configurations chimiques différentes. En d'autres termes, cela revient à négliger les interactions effectives d'ordre supérieur (triplets, quadruplets...) en volume et en surface. Donc, en ne gardant que la partie configurationnelle, le processus d'ordre et de désordre en volume et à la surface est caractérisé par un hamiltonien effectif de type Ising :

$$\mathcal{H}^{\text{eff}} = \sum_{i,\alpha} p_i^\alpha h_i^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i,\alpha,\beta} p_i^\alpha p_j^\beta V_{ij}^{\alpha\beta} \quad (2.22)$$

où  $h_i^\alpha$  et  $V_{ij}^{\alpha\beta}$  dépendent de la concentration. L'équation (2.22) constitue le Modèle d'Ising en Liaisons Fortes (TBIM). Pour un alliage binaire  $A_{1-c}B_c$ , tel que  $p_i = p_i^A = 1 - p_i^B$ , l'hamiltonien peut se réécrire :

$$\mathcal{H}^{\text{eff}} = \sum_i p_i \left( h_i^{\text{eff}} - \sum_{i \neq j} V_{ij} \right) + \sum_{i,j \neq i} p_i p_j V_{ij} \quad (2.23)$$

4. Le calcul explicite est développé dans [4].

avec

$$\begin{cases} h_n^{\text{eff}} = h_i^A - h_i^B + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (V_{ij}^{AA} - V_{ij}^{BB}) \\ V_{ij} = \frac{1}{2} (V_{ij}^{AA} + V_{ij}^{BB} - 2V_{ij}^{AB}) \end{cases} \quad (2.24)$$

Par analogie avec l'approche phénoménologique du modèle d'Ising :

- Le terme  $h_n^{\text{eff}}$  joue le rôle de  $\sum_{j \neq i} \tau_{ij}$ , il peut être vu comme un champ local.
- $V_{ij}$  est un terme d'interactions de paires effectives, qui joue exactement le rôle des interactions de paires  $\epsilon_{ij}$ .

Ce modèle a permis de mettre en évidence les effets d'ordre et de ségrégation à la surface des alliages. Dans le cadre du TBIM, l'énergie de ségrégation dépend de deux moteurs énergétiques : la différence entre les énergies de surface et l'interaction effective de paires.

**L'effet de site** est un terme linéaire.  $\Delta h_s^{\text{eff}} = h_v^{\text{eff}} - h_s^{\text{eff}}$  correspond à la différence d'énergie entre un atome de surface et un atome de volume. Il a été montré numériquement que cette différence est égale à la différence des énergies de surface entre les deux métaux purs  $\tau^B - \tau^A$ , et ne varie quasiment pas avec la concentration [4]. Ce terme prédit la ségrégation de l'élément qui présente la plus faible énergie de surface. Ce terme est en général dominant. En effet, pour les métaux de transition, la différence d'énergie de surface est un critère suffisant dans la plupart des cas puisqu'elle peut être élevée (de l'ordre de l'eV/at.). Cependant, lorsque cette différence est faible, d'autres moteurs à la ségrégation sont à considérer.

**L'effet d'alliage** sous forme d'interactions de paires effectives  $V_{ij}$  joue un rôle majeur dans la formation de composés ordonnés ( $V_{ij} > 0$ ) ou bien dans la séparation de phase ( $V_{ij} < 0$ ). Ces interactions effectives peuvent dépendre de la concentration et du remplissage moyen de la bande  $d$  :  $\bar{N}_d = cN_d^A + (1 - c)N_d^B$  [4, 5]. Ces interactions diminuent rapidement avec la distance ; pour les structures cfc, les interactions entre premiers voisins sont dominantes. Pour finir, dû au nombre de liaisons coupées en surface par rapport au volume, les interactions de paires effectives sont renforcées. L'effet est d'autant plus fort que le nombre de liaisons coupées est important. Ainsi, pour les orientations (111) et (100), ces interactions sont renforcées par un facteur 1,5 et 2 pour (110) [4].

Le TBIM étant un modèle sur réseau rigide, la différence de taille entre les deux éléments ne peut pas être prise en compte. Cependant en cas de fort désaccord de maille, cet effet ne peut plus être négligé.

**L'effet de taille** s'est révélé capital pour expliquer de façon quantitative le phénomène de ségrégation superficielle. De façon à tenir compte des effets élastiques, ce terme est introduit de manière additive, par le biais d'un potentiel inter-atomique (cf section 2.1.4) dont les paramètres ont été ajustés pour ne prendre en compte que la différence de taille. Le calcul montre que la différence de taille favorise la ségrégation de l'impureté seulement si elle est la plus grosse, contrairement aux modèles élastiques qui prédisent la ségrégation de l'impureté quelle que soit sa taille. On l'explique par la forme asymétrique du potentiel qui varie beaucoup plus lorsque les atomes se rapprochent que lorsqu'ils s'éloignent (asymétrie tension/compression).

### 2.1.3.2 Applications du TBIM

Dans l'optique d'étudier la stabilité des structures ordonnées dans l'état fondamental, nous pouvons exprimer les énergies de ces structures en terme d'interactions de paires effectives au premiers, seconds, troisièmes... voisins, en comptant le nombre de liaisons correspondants. Pour ce qui nous concerne, nous nous intéressons aux structures à l'équiconcentration, i.e.  $c = 0,5$ .

**Alliage à l'équiconcentration.** Pour un alliage de type AB, l'énergie de formation  $\Delta H_{\text{form}}^i$  est la différence entre l'énergie d'une structure  $E^i$  (ordonnée ou désordonnée) et un état de référence, qui est souvent l'énergie de la phase démixée  $E^{\text{dem}}$ , soit :

$$\Delta H_{\text{form}}^i = E^i - E^{\text{dem}} \quad (2.25)$$

avec aux seconds voisins :

$$E^{\text{dem}} = \frac{1}{4} (12V_1^{AA} + 12V_1^{BB} + 6V_2^{AA} + 6V_2^{BB}) \quad (2.26)$$

**Structure L1<sub>0</sub>.** En comptant le nombre de liaisons sur un site  $A$ , il y a 4 premiers voisins de type  $A$ , 8 premiers voisins de type  $B$  et 6 seconds voisins de type  $A$ . Inversement, sur un site  $B$ , il y a 4 premiers voisins de type  $B$ , 8 de type  $A$  et 6 seconds voisins  $B$ . Soit :

$$E^{\text{L1}_0} = \frac{1}{4} (4V_1^{AA} + 4V_1^{BB} + 16V_1^{AB} + 6V_2^{AA} + 6V_2^{BB}) \quad (2.27)$$

En retranchant l'énergie d'une phase démixée, on a :

$$\Delta H_{\text{form}}^{\text{L1}_0} = \frac{1}{4} (-8V_1^{AA} - 8V_1^{BB} + 16V_1^{AB}) \quad (2.28)$$

En utilisant les interactions de paires effectives définies par  $V_i = \frac{1}{2} (V_i^{AA} + V_i^{BB} - 2V_i^{AB})$ , on obtient :

$$\Delta H_{\text{form}}^{\text{L1}_0} = -4V_1 \quad (2.29)$$

En développant le raisonnement précédent jusqu'aux troisièmes voisins, on a une enthalpie de formation de la forme :

$$\Delta H_{\text{form}}^{\text{L1}_0} = -4V_1 - 8V_3 \quad (2.30)$$

**Structure L1<sub>1</sub>.** Sur un site  $A$ , il y a 6 premiers voisins de type  $A$ , 6 premiers voisins de type  $B$  et 6 seconds voisins de type  $B$ . Inversement, sur un site  $B$ , il y a 6 premiers voisins de type  $B$ , 6 de type  $A$  et 6 seconds voisins  $A$ . Soit :

$$E^{\text{L1}_1} = \frac{1}{4} (6V_1^{AA} + 6V_1^{BB} + 12V_1^{AB} + 12V_2^{AB}) \quad (2.31)$$

En retranchant l'énergie d'un métal de type  $A$  et d'un métal de type  $B$ , on obtient :

$$\Delta H_{\text{form}}^{\text{L1}_1} = \frac{1}{4} (-6V_1^{AA} - 6V_1^{BB} + 12V_1^{AB} - 6V_2^{AA} - 6V_2^{BB} + 12V_2^{AB}) \quad (2.32)$$

Finalement, par l'intermédiaire des interactions de paires effectives, on a :

$$\Delta H_{\text{form}}^{\text{L1}_1} = -3(V_1 + V_2) \quad (2.33)$$

En combinant (2.29) et (2.33), on obtient :

$$\boxed{\begin{cases} V_1 = -\frac{1}{4}\Delta H_{\text{form}}^{\text{L1}_0} \\ V_2 = \frac{1}{4}\Delta H_{\text{form}}^{\text{L1}_0} - \frac{1}{3}\Delta H_{\text{form}}^{\text{L1}_1} \end{cases}} \quad (2.34)$$

**Autres Phases.** En répétant l'opération précédente (dénombrer le nombre de liaisons premiers et seconds voisins) pour différentes structures, on a, dans l'état désordonné :

$$E^{\text{des}} = \frac{1}{4} (6V_1^{AA} + 6V_1^{BB} + 12V_1^{AB} + 3V_2^{AA} + 3V_2^{BB} + 6V_2^{AB})$$

Et ainsi, une enthalpie de mélange :

$$\Delta H_{\text{mix}} = -3\left(V_1 + \frac{1}{2}V_2\right)$$

Dans la phase  $A_2B_2$  :

$$E^{A_2B_2} = \frac{1}{4} (4V_1^{AA} + 4V_1^{BB} + 16V_1^{AB} + 4V_2^{AA} + 4V_2^{BB} + 6V_2^{AB})$$

D'où une enthalpie de formation :

$$\Delta H_{\text{form}}^{A_2B_2} = -4V_1 - V_2$$

**États de base.** Pour déterminer le diagramme des états de base, il suffit de faire les différences d'énergies entre les structures. Par exemple, pour caractériser le domaine de stabilité de la structure  $L1_1$  :

$$\begin{cases} E^{L1_1} - E^{\text{dem}} = -3(V_1 + V_2) = \Delta H_{\text{form}}^{L1_1} \\ E^{L1_1} - E^{A_2B_2} = V_1 - 2V_2 = \Delta H_{\text{form}}^{L1_1} - \Delta H_{\text{form}}^{A_2B_2} \end{cases} \quad (2.35)$$

Ou bien pour le domaine de stabilité de la  $L1_0$  :

$$\begin{cases} E^{L1_0} - E^{\text{dem}} = -4V_1 = \Delta H_{\text{form}}^{L1_0} \\ E^{L1_0} - E^{A_2B_2} = V_2 = \Delta H_{\text{form}}^{L1_0} - \Delta H_{\text{form}}^{A_2B_2} \end{cases} \quad (2.36)$$

En faisant de même pour la structure  $A_2B_2$ , on obtient le diagramme des états de base qui représente le domaine de stabilité des différentes structures à  $c = 0,5$ .

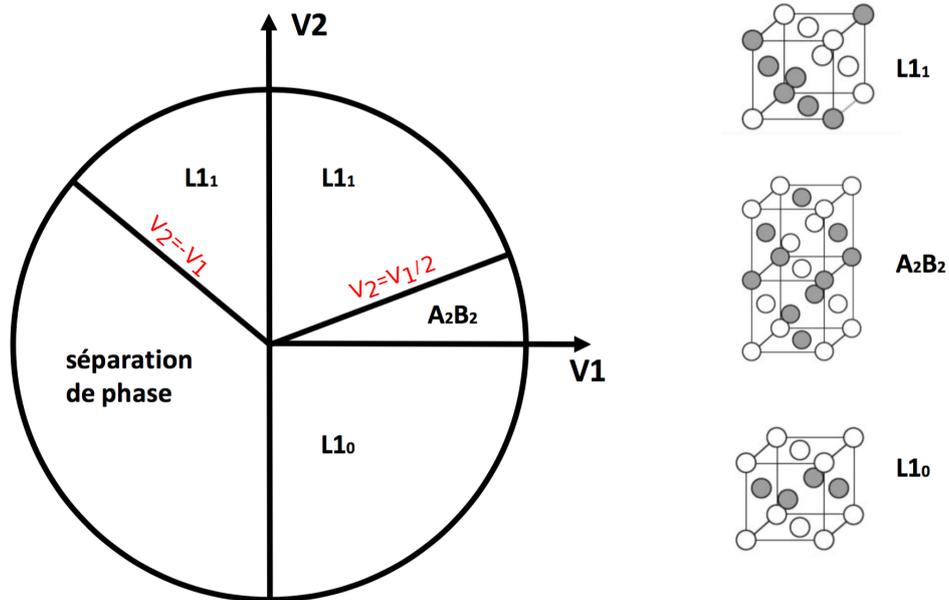


FIGURE 2.1 – États de base en  $(V_1, V_2)$  des structures ordonnées sur réseau cfc à  $c = 0,5$  [7].

La phase  $L1_1$  est stabilisée si et seulement si :

$$\boxed{\begin{cases} V_2 > \frac{1}{2}V_1 & \text{si } V_1 > 0 \\ V_2 > -V_1 & \text{si } V_1 < 0 \end{cases}} \quad (2.37)$$

Alors que la phase  $L1_0$  est stabilisée si et seulement si :

$$\boxed{V_2 < 0 \text{ et } V_1 > 0} \quad (2.38)$$

Si  $V_2 > 0$  et  $V_1 > 0$ , alors la phase  $L1_0$  ne peut pas être stabilisée uniquement sur la base des premiers et seconds voisins, il faut aller jusqu'aux troisièmes voisins avec  $V_3 > 0$ .

Contrairement à la phase  $L1_0$ , l'influence des seconds voisins est déterminante pour la phase  $L1_1$ . Les conditions de stabilité, sur la structure  $L1_0$  pour Co-Pt et sur la structure  $L1_1$  pour Pt-Ag, vont être l'un des critères dans la paramétrisation du potentiel inter-atomique (chapitre 3).

**Température de transition ordre/désordre.** En appliquant l'approximation de champ moyen au TBIM, il est possible de déterminer des températures de transition ordre/désordre en fonction des interactions de paires effectives aux premiers et seconds voisins, ainsi que du nombre de coordination. Le calcul est détaillé dans l'annexe A. Ce qui donne pour une transition  $L1_0/A1$  :

$$k_B T_c^{L1_0} = 2V_1 - 3V_2 \quad (2.39)$$

Et pour une transition  $L1_1/A1$  :

$$k_B T_c^{L1_1} = 3V_2 \quad (2.40)$$

Il a été montré [8] que la température de transition ordre/désordre dans l'approximation de champ moyen  $T_c^{\text{cm}}$  surestime la température exacte (issue du Monte Carlo), ce qui conduit à un facteur correctif :

$$T_c^{\text{exact}} = 0,45 T_c^{\text{cm}} \quad (2.41)$$

De ce même modèle d'Ising, l'énergie de solution d'une impureté aux premiers voisins

s'exprime :

$$E_{\text{sol}} = -(Z^{\parallel} + 2Z^{\perp})V_1 \quad (2.42)$$

Finalement en combinant l'équation (2.39) et l'équation (2.42), on obtient une relation universelle qui relie  $T_c$  et  $E_{\text{sol}}$  :

$$\frac{E_{\text{sol}}}{k_{\text{B}}T_c^{\text{exact}}} = -\frac{40}{3} \quad (2.43)$$

La deuxième relation universelle s'obtient en combinant l'énergie de formation de la structure L1<sub>0</sub> (2.29) et la température de transition L1<sub>0</sub>/A1 :

$$\frac{\Delta H_{\text{form}}^{\text{L1}_0}}{k_{\text{B}}T_c^{\text{exact}}} = -\frac{40}{9} \quad (2.44)$$

Ces deux relations universelles peuvent être utilisées lors de la procédure de paramétrisation du potentiel SMA (cf chapitre 3), en utilisant la température de transition L1<sub>0</sub>/A1 expérimentale afin d'avoir une estimation sur :

- l'enthalpie de solution qu'il faut viser.
- l'enthalpie de formation de la phase L1<sub>0</sub>.

#### 2.1.4 Approximation du Second Moment (SMA)

Friedel [2] et Ducastelle [9] ont montré que pour caractériser les propriétés de cohésion des métaux de transition, il suffit d'avoir la répartition globale en énergie de tous les états, qui est fournie par la largeur moyenne de la bande. Ainsi, la densité d'états est calculée de façon approchée en utilisant une densité schématique possédant le même second moment que la vraie densité d'états. L'approximation du second moment consiste donc à caractériser la densité d'états en se limitant aux moments d'ordre inférieur ou égale à deux. Pour les orbitales  $d$  sur un site  $i$ , la densité d'états schématique  $n_i(E)$  a une forme rectangulaire de largeur  $W_i$ , centrée en  $\epsilon_i^d$  (énergie de l'état atomique  $d$ ) prise comme origine, telle que :

$$\forall E \in [-W_i/2, W_i/2], W_i n_i(E) = 10$$

On a choisi de normer la densité à 10 car c'est le nombre d'états disponibles dans une bande  $d$ . Connaissant le nombre d'électrons  $d$  par atome dans un métal :

$$\int_{-\infty}^{E_F} n_i(E) dE = N_d \quad (2.45)$$

On peut en déduire le niveau de Fermi :

$$E_F = \left( \frac{N_d}{10} - \frac{1}{2} \right) W_i \quad (2.46)$$

Pour une bande centrée en  $\epsilon_i^d$ , l'énergie de bande au site  $i$  s'exprime :

$$E_i^b = \int_{-\infty}^{E_F} E n_i(E) dE = -N_d \left( 1 - \frac{N_d}{10} \right) \frac{W_i}{2} \quad (2.47)$$

D'après l'équation (2.13), le calcul au second moment de la densité d'états de forme rectangulaire (centrée en  $\epsilon_i^d$ ) donne :

$$\begin{aligned} \mu_i^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} E^2 n_i(E) dE \\ &= \frac{10}{W_i} \int_{-W_i/2}^{+W_i/2} E^2 dE \\ &= \frac{10W_i^2}{12} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Par identification avec l'équation (2.15), on obtient :

$$W_i^2 \propto Z_i (\beta_{ij})^2 \quad (2.49)$$

Soit d'après (2.47) :

$$E_i^b = -N_d \left( 1 - \frac{N_d}{10} \right) \frac{\sqrt{Z_i (\beta_{ij})^2}}{2} \quad (2.50)$$

En posant :

$$\beta_{ij} = \beta_0 e^{-q \left( \frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right)} \quad \text{et} \quad \xi = \frac{1}{2} \beta_0 \sqrt{Z_i} N_d \left( 1 - \frac{N_d}{10} \right) \quad (2.51)$$

où  $r_{ij}$  est la distance entre un site  $i$  et un site  $j$ ,  $r^0$  est la distance premiers voisins,  $\beta_0$  est la valeur de  $\beta_{ij}$  quand  $r_{ij} = r^0$ . On obtient finalement :

$$E_i^b = - \sqrt{\xi^2 \sum_j e^{-2q \left( \frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right)}} \quad (2.52)$$

À noter que si le nombre d'électrons dans la bande  $d$  est de 10 (i.e. métaux nobles),

l'énergie de bande devient nulle. Legrand et Guillopé [10] ont montré que la cohésion n'est plus due à l'élargissement de la bande, mais à son déplacement en fonction de l'environnement local. Cela se traduit par le fait que l'intégrale de dérive (déplacement de la bande) n'est plus négligeable par rapport à l'intégrale de saut (élargissement de la bande) pour les métaux de fin de série de transition.

À ce terme d'énergie de bande attractif s'ajoute un terme répulsif sous forme d'interactions de paires pour assurer la stabilité du réseau. Il est déterminé empiriquement par un potentiel de type Born-Mayer :

$$E_i^r = \sum_j A e^{-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)} \quad (2.53)$$

L'énergie totale pour un site  $i$  est donc :

$$E_i = - \sqrt{\xi^2 \sum_{j, r_{ij} < r^{\text{cut}}} e^{-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)} + \sum_{j, r_{ij} < r^{\text{cut}}} A e^{-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)}} \quad (2.54)$$

où  $r_{ij}$  est la distance entre le site  $i$  et le site  $j$ . Le nombre de voisins  $j$  du site  $i$  dépend du rayon de coupure  $r^{\text{cut}}$ . Afin de ne pas annuler brutalement les interactions au-delà du rayon de coupure, nous appliquons un polynôme d'ordre 5 entre  $r^{\text{cut}}$  et  $r^{\text{cut}*}$  pour raccorder continûment le potentiel à zéro en  $r^{\text{cut}*}$ .  $r_0$  est la distance d'équilibre dans le volume entre atomes premiers voisins.  $\xi$ ,  $q$ ,  $A$ , et  $p$  sont des paramètres ajustés sur les valeurs expérimentales, ou sur des calculs DFT de l'énergie de cohésion, du paramètre de maille et des constantes élastiques du métal. Nous traiterons, en détails, la paramétrisation des métaux purs dans le chapitre 3.

La racine carrée du terme attractif lui confère un caractère non additif, autrement dit c'est un potentiel à  $N$ -corps. Cette dépendance en racine carrée du nombre de coordination est garante de la bonne description de la contraction de la première distance inter-plan [11, 12] (relaxations vers l'intérieur des surfaces), observée expérimentalement dans les métaux de transition. En effet, en raison du nombre de liaisons coupées, les atomes de surface peuvent subir des réarrangements atomiques par rapport à leur position volumique. Outre les relaxations verticales, ce potentiel permet également les relaxations horizontales, indispensables pour les reconstructions de surface [13]. La grande force du potentiel SMA par rapport à un modèle de potentiel de paires (relaxation vers l'extérieur) est de bien reproduire les relaxations atomiques.

En revanche, quand le nombre de coordination diminue, c'est-à-dire, pour des systèmes

de plus basse symétrie (agrégats de petites tailles) où les sites de sommet et d'arête sont majoritaires par rapport aux sites de facettes, l'utilisation de ce modèle devient critique [14]. Ce qui peut s'expliquer par l'approximation de neutralité locale de charge, où l'on considère un nombre d'électrons  $d$  constant quelle que soit la nature du site (sommet, arête, facettes...). Une autre limite du potentiel SMA est la difficulté à reproduire l'énergie de surface expérimentale, notamment pour les métaux de transition de fin de série [15].

Le potentiel SMA est relativement efficace pour les métaux purs. À priori, il ne devrait pas s'adapter aux alliages. En effet, dans le développement des moments, il faudrait aller au moins jusqu'à l'ordre 4 : d'abord un saut sur site pour connaître la nature chimique de l'atome sur ce site, puis un saut au site voisin, puis un saut sur le "nouveau" site pour connaître la nature chimique de ce site et enfin, un saut pour retourner sur le site initial. Un tel développement est évidemment plus coûteux numériquement qu'un potentiel allant jusqu'au second moment, notamment pour des agrégats de grandes tailles (>2000 atomes). Dans cette optique, nous avons étendu le SMA aux cas des alliages binaires tout en utilisant le TBIM pour paramétrer et contrôler le SMA. Soit l'énergie d'un atome de type  $\alpha$  ( $=A$  ou  $B$ ) au site  $i$  défini par :

$$E_i^\alpha = - \sqrt{ \sum_{j, r_{ij} < r_{\alpha\beta}^{\text{cut}}} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}^0} - 1 \right)} + \sum_{j, r_{ij} < r_{\alpha\beta}^{\text{cut}}} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}^0} - 1 \right)} } \quad (2.55)$$

Pour les interactions hétéro-atomiques, les paramètres  $\xi_{\alpha\beta}$  et  $A_{\alpha\beta}$  peuvent être ajustés sur les énergies de mise en solution, les interactions de paires effectives dans les limites diluées, les enthalpies de mélange...  $q_{\alpha\beta}$  et  $p_{\alpha\beta}$  sont la moyenne arithmétique des deux métaux purs. Pour les interactions homo-atomiques, l'ajustement est le même que pour l'équation (2.54).  $r_{ij}$  est la distance entre un site  $i$  et un site  $j$ ,  $r_{ij}^0$  est la distance premiers voisins dans le volume (diamètre atomique de l'élément si  $\alpha = \beta$ , diamètre moyen entre les deux éléments si  $\alpha \neq \beta$ ), et  $r_{\alpha\beta}^{\text{cut}}$  est un rayon de coupure du même type que celui décrit dans l'équation (2.54).

Tout l'enjeu d'un bon potentiel inter-atomique se fait dans la paramétrisation. En effet, il faut que le modèle énergétique respecte le plus de données expérimentales possible afin de représenter la réalité. En pratique, cela peut se révéler particulièrement délicat ! Nous verrons en détail la paramétrisation du potentiel SMA pour les deux systèmes considérés dans le chapitre 3.

### 2.1.5 Méthodes *ab initio*

Actuellement, seules les méthodes *ab initio* n'utilisent pas de paramètres ajustables. En effet, ces méthodes dites "exactes" traitent l'ensemble des variables en terme de fonction d'ondes électroniques et de positions des noyaux atomiques. Basées sur les principes de la mécanique quantique, elles résolvent l'équation de Schrödinger à partir de la structure électronique de chaque élément constituant le système, pour donner une valeur de l'énergie de l'état fondamental. Malheureusement, l'interaction entre les électrons induite par leur forte répulsion coulombienne rend le calcul des fonctions d'ondes à  $N$ -corps impossible. Toutefois, des approximations, supprimant ainsi le caractère exact de la résolution de l'équation de Schrödinger, vont permettre de déterminer l'énergie de l'état fondamental de la façon la plus exacte possible.

Dans cette section, nous commencerons par poser le problème à résoudre. Puis deux hypothèses permettant de traiter l'interaction entre les électrons seront détaillées : la méthode d'Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

#### 2.1.5.1 Problème à résoudre

La structure électronique d'un système et les propriétés qui en découlent sont déterminées par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Soit pour un système de  $n$  électrons et de  $N$  noyaux atomiques, on a :

$$\hat{\mathcal{H}}\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = E\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (2.56)$$

où  $\hat{\mathcal{H}}$  est l'opérateur hamiltonien,  $E$  l'énergie, et  $\phi$  la fonction d'onde qui dépend de la position  $\mathbf{r}_i$  des électrons et  $\mathbf{R}_I$  des noyaux. L'hamiltonien est composé de plusieurs termes :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & - \underbrace{\sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I}}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e}}_{\hat{T}_e} \\ & - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_{\hat{V}_{\text{ext}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{\hat{V}_{\text{NN}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{\text{ee}}} \end{aligned} \quad (2.57)$$

- $\hat{T}_N$  est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux, avec  $\hbar$  la constante de Planck, et  $M_I$  la masse d'un noyau  $I$ .

- $\hat{T}_e$  est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, avec  $m_e$  la masse d'un électron.
- $\hat{V}_{\text{ext}}$  est l'opérateur d'interaction coulombienne entre électrons et noyaux, avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $Z$  le nombre de charge, et  $e$  la charge élémentaire.
- $\hat{V}_{\text{NN}}$  est l'opérateur d'interaction coulombienne entre les noyaux.
- $\hat{V}_{ee}$  est l'opérateur d'interaction coulombienne entre les électrons.

Résoudre le problème revient à connaître les fonctions d'ondes qui satisfont l'équation de Schrödinger (2.56). Cela est possible pour des petits systèmes tels que la molécule d'hydrogène (un noyau et un électron), ou d'hélium. En revanche, c'est impossible dans le cas des solides ( $10^{23}$  atomes). Il est donc indispensable de faire des approximations.

**Approximation de Born-Oppenheimer.** L'électron et le noyau ayant une différence de masse très importante, le mouvement des noyaux est donc beaucoup plus lent que celui des électrons. Ainsi, les électrons vont "voir" les noyaux comme fixe. Ce qui se traduit mathématiquement par la séparation de la fonction d'onde  $\phi$  en une contribution atomique et électronique :

$$\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \theta(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.58)$$

Ainsi dans l'hamiltonien (2.57), le terme d'énergie cinétique des noyaux disparaît, le terme d'interaction entre noyaux devient constant, et le terme d'interaction entre électrons et noyaux agit comme un potentiel extérieur. La fonction d'onde électronique  $\psi$  s'obtient en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$\hat{\mathcal{H}}_e \psi = E_e \psi \quad (2.59)$$

où l'hamiltonien électronique  $\hat{\mathcal{H}}_e$  met en jeu l'énergie cinétique des électrons  $\hat{T}_e$ , l'interaction électron-noyaux  $\hat{V}_{\text{ext}}$  et l'interaction électron-électron  $\hat{V}_{ee}$  :

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{T}_e + \sum_i \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \hat{V}_{ee} \quad (2.60)$$

L'interaction électron-électron rend ce problème extrêmement délicat à résoudre, car il met en jeu  $N$  électrons en interaction mutuelle. En d'autres termes, il s'agit d'un problème à  $N$ -corps en interaction. De plus, les électrons sont considérés comme des fermions qui, par définition du principe d'exclusion de Pauli, sont soumis à une interaction d'échange. Il est donc

indispensable de faire des approximations, notamment pour ce qui concerne la contribution dite d'échange et de corrélation.

Pour des raisons de simplifications, dans la suite de cette section, nous allons utiliser les unités atomiques :

$$\begin{aligned} \hbar &= 1 & 4\pi\epsilon_0 &= 1 \\ m_e &= 1 & e &= 1 \end{aligned} \tag{2.61}$$

### 2.1.5.2 Hartree-Fock

Une des approches pour résoudre l'équation (2.59) a été développée par Hartree et Fock. L'idée est de décrire la fonction d'onde multi-électronique  $\psi$  comme un déterminant de Slater formé de produits anti-symétriques (pour respecter le principe de Pauli) de fonctions d'ondes spin-orbitales à un électron  $\phi_i$  telle que :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{pmatrix} \tag{2.62}$$

Cette méthode permet de passer d'un problème à  $N$  électrons à un problème de  $N$  équations couplées à un électron dans un potentiel effectif. Autrement dit, la méthode de Hartree-Fock est une approximation de champ moyen à particules indépendantes. Les spin-orbitales  $\phi(\mathbf{r}_i)$  sont solutions d'un système d'équations différentielles couplées :

$$\hat{F}_i \phi(\mathbf{r}_i) = E_i \phi(\mathbf{r}_i) \tag{2.63}$$

où  $\hat{F}_i$  est l'opérateur de Fock tel que :

$$\hat{F}_i = \hat{T}_e + \hat{V}_{\text{ext}} + \sum_j \hat{J}_j - \hat{K}_j \tag{2.64}$$

où  $\hat{T}_e$  est l'énergie cinétique d'un électron  $i$ ,  $\hat{V}_{\text{ext}}$  est le potentiel extérieur exercé par les noyaux sur un électron,  $\hat{J}_j$  est la corrélation coulombienne (potentiel de Hartree) qui représente le potentiel moyen exercé par les électrons sur un électron  $i$ ,  $\hat{K}_j$  est le potentiel d'échange. Ces opérateurs sont définis à partir de leur action sur une spin-orbitale quelconque  $\phi_i(\mathbf{r})$  :

$$\begin{aligned}
 \hat{J}_j \phi_i(\mathbf{r}) &= \left\{ \int \phi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\} \phi_i(\mathbf{r}) \\
 \hat{K}_j \phi_i(\mathbf{r}) &= \left\{ \int \phi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\} \phi_j(\mathbf{r})
 \end{aligned}
 \tag{2.65}$$

Regardons plus en détails le système (2.65). Le potentiel de Hartree traite de l'interaction d'un électron  $i$  avec tous les autres électrons. Or cet électron ne peut pas interagir avec lui-même, ce n'est physiquement pas acceptable! Le potentiel d'échange, due à l'antisymétrie de la fonction d'onde, permet de corriger cette "self-interaction". Dans cette théorie, le principe d'exclusion induit une séparation spatiale entre électrons de même spin, appelée trou d'échange. Énergiquement, le trou d'échange conduit à la réduction de la répulsion de Coulomb entre les électrons de spins opposés et agit comme un potentiel attractif. Or, deux électrons se trouvant proches devraient s'éviter! Ainsi, la méthode de Hartree-Fock ne prend pas en compte de manière satisfaisante les effets de corrélation électronique, surestimant systématiquement l'énergie totale du système. Afin de pallier ce problème, des approches post-Hartree-Fock ont été développées.

La résolution de la méthode d'Hartree-Fock est basée sur la méthode du champ auto-cohérent. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération avec les spin-orbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est stoppé quand il y a une convergence acceptable. Étant donné le caractère à  $N$  équations du problème, la taille des calculs va vite augmenter avec la taille du système. Contrairement à la méthode de Hartree-Fock, la théorie de la fonctionnelle de la densité ne considère plus les fonctions d'ondes électroniques mais la densité électronique comme variable du problème, permettant ainsi d'étudier des systèmes de plus grandes tailles (en nombre d'électrons).

### 2.1.5.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn [16] au milieu des années 1960, sont à la base de cette théorie :

**Théorème de Hohenberg-Kohn 1** Le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , et par conséquent l'énergie totale  $E$ , est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$ .

En d'autres termes, l'énergie totale  $E$  peut être exprimée comme  $E[n(\mathbf{r})]$ . Ce qui a donné le nom de la théorie de la fonctionnelle de la densité. La force émanante est que l'on peut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger avec une fonction dépendant de 3 variables spatiales, la densité  $n(\mathbf{r})$ , plutôt qu'une fonction dépendant de  $3N$  variables, la fonction d'onde

$\phi(\mathbf{r})$ . Par contre, le premier théorème de Hohenberg-Kohn ne mentionne pas ce que doit être la fonctionnelle. En résulte le second théorème :

**Théorème de Hohenberg-Kohn 2** La densité qui minimise l'énergie totale du système est la véritable densité de l'état fondamental.

Donc, si  $N$  électrons se trouvent dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , il existe une fonctionnelle  $F[n(\mathbf{r})]$  indépendante de  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  telle que l'énergie  $E_0$  de l'état fondamental est donnée par :

$$E_0 = \min \left\{ \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \right\} \quad (2.66)$$

L'équation (2.66) traduit l'idée centrale de la DFT, disant que seule la densité électronique du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables. La forme exacte de  $F[n(\mathbf{r})]$  n'est pas connue. Kohn et Shan [17] ont considéré un gaz d'électrons sans interaction, de densité  $n(\mathbf{r})$  pour définir l'énergie cinétique  $T_s[n(\mathbf{r})]$ , un terme de Hartree pour traiter l'interaction coulombienne en champ moyen et un terme "d'échange et corrélation"  $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$  (englobant tous les termes non-explicites analytiquement) pour un système en interaction de densité  $n(\mathbf{r})$ , telle que la fonctionnelle  $F[n]$  s'écrit :

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.67)$$

La minimisation de l'énergie totale donnée par l'équation (2.66) conduit à :

$$\int \delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \left( \frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) = 0 \quad (2.68)$$

Les équations de Kohn-Shan consistent à représenter le système de  $N$  électrons en interaction par un système de  $N$  équations de Schrödinger mono-électroniques de fonction d'onde  $\phi_i(\mathbf{r})$ , décrivant le mouvement de l'électron dans un potentiel effectif :

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.69)$$

avec

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

où

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad \text{et} \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.71)$$

Prenons le cas d'un électron, dans l'équation (2.70), le premier terme représente l'interaction entre un électron et les noyaux atomiques, le second terme est le potentiel de Hartree qui décrit l'interaction coulombienne entre un électron et la densité électronique. L'électron décrit dans l'équation de Kohn-Shan fait également parti de la densité totale, ce qui implique une interaction avec lui-même dans le potentiel de Hartree. Or cet effet n'est pas physique, une correction est induite dans le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}(\mathbf{r})$ . Résumons la méthode de la DFT par un algorithme auto-cohérent :

1. Définir une densité électronique initiale  $n(\mathbf{r})$  décrite par les fonctions mono-électroniques  $\phi_i(\mathbf{r})$  sur une base de fonctions d'ondes planes définies sur la base des vecteurs  $k$  dans la première zone de Brillouin.
2. Résoudre les équations de Kohn-Shan en utilisant la densité électronique initiale pour trouver les nouvelles fonctions d'ondes  $\phi_i(\mathbf{r})$ .
3. Calculer la densité électronique définie par les fonctions d'ondes de Kohn-Shan de l'étape 2,  $n_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$
4. Comparer la densité électronique calculée  $n_{KS}(\mathbf{r})$ , avec la densité électronique initiale  $n(\mathbf{r})$ . Si ces deux densités sont identiques, alors la densité électronique de l'état fondamental a été trouvée, le calcul de l'énergie de l'état fondamental peut être effectué. En revanche, si les deux densités sont différentes, alors il faut déterminer une autre densité "initiale" à partir de la nouvelle densité calculée à l'étape 3, et recommencer le processus à l'étape 2 jusqu'à atteindre la convergence.

Bien que cette méthode ne nécessite pas de paramétrisation, les approximations, notamment du terme d'échange-corrélation ainsi que les paramètres de calcul (choix de la base, coupure en énergie liée aux choix de la base, maillage en points  $k$ , taille de la super-maille, pseudo-potentiels) peuvent conduire à de mauvaises interprétations.

**La fonctionnelle d'échange-corrélation** n'est malheureusement pas connue. Il existe différentes approximations allant de la plus simpliste telle que l'approximation locale de la densité (LDA) à des approximations hybrides plus poussées mais coûteuses en temps de calcul. Un des enjeux majeurs de la DFT est d'implémenter une fonctionnelle d'échange-corrélation physiquement pertinente, avec une forme mathématique pouvant rendre le calcul efficace pour

un grand nombre d'électrons. Dans ce travail, nous utiliserons l'Approximation Locale de la Densité (LDA), et l'Approximation des Gradients Généralisés (GGA).

La LDA permet de calculer la fonctionnelle d'échange-corrélation de manière exacte, en considérant un gaz d'électron uniforme, telle que la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  soit constante. Elle est décrite par :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.72)$$

où  $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz d'électron uniforme de densité électronique  $n(\mathbf{r})$ . Cette énergie peut être décomposée en deux contributions :

$$\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] = \epsilon_x[n(\mathbf{r})] + \epsilon_c[n(\mathbf{r})] \quad (2.73)$$

L'énergie d'échange électronique  $\epsilon_x[n(\mathbf{r})]$  correspond à celle calculée par Dirac [18] :

$$\epsilon_x[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3}d\mathbf{r} \quad (2.74)$$

Il existe plusieurs formes pour l'énergie de corrélation  $\epsilon_c[n(\mathbf{r})]$  et par conséquent plusieurs résolution : soit en introduisant des paramètres libres [19, 20], soit à partir de calculs de Monte Carlo quantique [21].

Cette approximation a largement fait ses preuves dans le cas où la densité électronique varie lentement. Cependant, les systèmes réels ont souvent une densité électronique inhomogène. Ainsi, l'approximation des gradients généralisés a été développée pour prendre en compte la variation spatiale de la densité électronique. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.75)$$

Aujourd'hui de nombreuses fonctionnelles de l'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation des gradients généralisés ont été implémenté [19, 22]. Au-delà de ces deux approximations, il existe des fonctionnelles permettant de traiter ce terme d'échange-corrélation avec plus d'exactitude, allant de l'échelon le plus bas au plus haut : la meta-GGA (ajout du laplacien de la densité électronique), l'hybride GGA (combinaison linéaire de la fonctionnel d'échange de Hartree-Fock, ainsi qu'une combinaison linéaire de la fonctionnelle de corrélation

de LDA et GGA) et l'hybride meta-GGA. Toutefois, ces approximations dépassent de loin le contexte de cette thèse.

## 2.2 Modèles statistiques

Une fois le potentiel inter-atomique établi, la deuxième étape consiste à caractériser l'état de plus basse enthalpie libre afin d'étudier les propriétés statistiques du système. La procédure de minimisation peut être fondée sur deux méthodes : l'une probabiliste, où un grand nombre de configurations sont générées (par le biais de nombres aléatoires) suivant une loi de probabilité afin de faire des moyennes statistiques sur les grandeurs macroscopiques ; c'est la **méthode de Monte Carlo (MC)**. L'autre déterministe, où l'état du système et son comportement sont parfaitement définis. Par exemple, il est possible de décrire la trajectoire d'un système de particules obéissant à la mécanique classique pour déterminer les propriétés macroscopiques du système ; c'est la **Dynamique Moléculaire (DM)**. Ces deux méthodes sont complémentaires, voire équivalentes, lorsqu'elles sont poussées suffisamment loin d'après le principe d'ergodicité. En pratique, nous utilisons les deux méthodes dans des cas bien spécifiques : le Monte Carlo pour caractériser la configuration chimique optimale à une température finie, et la dynamique moléculaire trempée pour optimiser la structure atomique à 0 K pour une configuration chimique donnée. La DM permet ainsi de calculer l'énergie de l'état fondamental mais aussi d'étudier les pressions locales, lorsque les positions atomiques sont entièrement relaxées.

Dans cette section, qui s'appuie sur [23], nous commencerons par faire un rappel de mécanique statistique. Ensuite la méthode Monte Carlo sera développée, allant de la chaîne de Markov à l'algorithme de Métropolis. Enfin, son implémentation en fonction de l'ensemble statistique choisi sera décrite. Dans un deuxième temps, le principe de la dynamique moléculaire trempée sera explicité.

### 2.2.1 Préambule

Soit un système de  $N$  atomes décrit entièrement par ses coordonnées généralisées de position  $q^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$  et de quantité de mouvement  $\dot{q}^N = (M_1\mathbf{v}_1, M_2\mathbf{v}_2, \dots, M_n\mathbf{v}_n)$  dans l'espace des phases, tel que l'hamiltonien  $\mathcal{H}$  peut s'écrire :

$$\mathcal{H}(q^N, \dot{q}^N) = T(\dot{q}^N) + U(q^N) \quad (2.76)$$

où  $T(\dot{q}^N)$  est l'énergie cinétique dépendant des quantités de mouvement  $M_n \mathbf{v}_n$ , et  $U(q^N)$  est l'énergie potentielle dépendant des coordonnées spatiales  $\mathbf{r}_n$  de chaque atome  $n$ .

Considérons un système  $\mathbf{S}$  en contact avec un réservoir qui impose une température  $T$ , où une grandeur physique caractéristique du système associée à l'observable  $X(q^N, \dot{q}^N)$ , est évaluée en calculant la moyenne  $\langle X \rangle$  sur un espace échantillon qui représente tous les états accessibles en MC. Cette moyenne d'ensemble est définie par :

$$\langle X \rangle = \int \frac{1}{Z} X(q^N, \dot{q}^N) \exp[-\beta \mathcal{H}(q^N, \dot{q}^N)] dq^N d\dot{q}^N \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.77)$$

où  $Z$  est la fonction de partition :

$$Z = \int \exp[-\beta \mathcal{H}(q^N, \dot{q}^N)] dq^N d\dot{q}^N \quad (2.78)$$

Généralement, les propriétés physiques ne dépendent pas des quantités de mouvement. Ainsi, on peut séparer les intégrales sur les positions des intégrales sur les quantités de mouvement pour éliminer les termes cinétiques. Donc :

$$\langle X \rangle = \int \frac{1}{Z} X(q^N) \exp[-\beta \mathcal{H}(q^N)] dq^N \quad (2.79)$$

En Dynamique Moléculaire, la moyenne temporelle  $\bar{X}_t$  est calculée sur un espace échantillon représentant les trajectoires des atomes :

$$\bar{X}_t = \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t X(q^N) dt \quad (2.80)$$

où le calcul se fait entre un temps initial  $t_0$  et un temps final  $t$ , suffisamment long par rapport à la dynamique du système.

D'après le principe ergodique, ces deux moyennes sont équivalentes :

$$\langle X \rangle = \bar{X}_{t \rightarrow \infty} \quad (2.81)$$

En d'autres termes, cela signifie théoriquement que la moyenne calculée par une approche probabiliste (i.e Monte Carlo) est la même que celle calculée par une approche déterministe (i.e. Dynamique Moléculaire).

### 2.2.2 Monte Carlo

Considérons comme variables représentatives d'un alliage  $A_{1-c}B_c$ , la nature chimique  $p_n^\alpha$  (=1 si l'atome est de type  $\alpha$  sinon 0) et la position  $\mathbf{r}_n$  pour chaque atome  $n$ . Nous appelons  $i(\{p_n^\alpha\}, \{\mathbf{r}_n\})$  une configuration possible à l'instant  $t$ . Dans les simulations Monte Carlo, le temps  $t$  prend des valeurs discrètes associées au comptage des itérations.

Considérons un système  $\mathbf{S}$  en contact avec un réservoir qui impose une température  $T$ . Cette fois-ci, le système est décrit par un ensemble de configurations discrètes. La probabilité pour le système  $\mathbf{S}$  de se trouver dans une configuration  $i$  d'énergie  $E(i)$  est :

$$p(i) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta E(i)] \quad (2.82)$$

où  $Z$  est la fonction de partition telle que :

$$Z = \sum_i \exp[-\beta E(i)] \quad (2.83)$$

Par analogie avec le cas continu, la valeur moyenne  $\langle X \rangle$  est :

$$\langle X \rangle = \sum_i \frac{1}{Z} X(i) \exp[-\beta E(i)] \quad (2.84)$$

Le nombre de configurations devient vite gigantesque<sup>5</sup>, ce qui rend impossible de faire la somme sur toutes les configurations  $i$ . Pour résoudre ce problème, Métropolis [24] a proposé de générer une séquence aléatoire d'états accessibles (chaîne de Markov) dans l'espace des configurations du système. L'échantillonnage est aléatoire et pondéré, c'est-à-dire que les régions, où le facteur de Boltzmann  $\exp(-E/k_B T)$  est élevé, sont privilégiées. Ainsi, la probabilité  $p_i$  d'une configuration  $i$  est proportionnelle à  $\exp(-E/k_B T)$ . En d'autres termes, l'acceptation d'une configuration de la chaîne de Markov est pondérée par une fréquence proportionnelle au facteur de Boltzmann. Par conséquent, une propriété d'équilibre est obtenue comme une simple moyenne arithmétique sur l'ensemble des configurations acceptées, telle que :

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N_{\text{eq}}} \sum_i^{N_{\text{eq}}} A(i) \quad (2.85)$$

---

5. Si l'on considère un modèle de gaz sur réseau tridimensionnel dont la dimension linéaire est 10, le nombre de configurations est égale à  $2^{10 \times 10 \times 10} \simeq 10^{301}$  ! Ou bien pour un système continu, qu'il faut discrétiser, en prenant 10 points pour chaque coordonnées d'espace et avec 100 particules évoluant dans un espace à 3 dimensions, le nombre de points est égal à  $10^{300}$ . Ce qui est du même ordre de grandeur que pour le système sur réseau, mais avec un nombre de particules moindre.

où  $N_{\text{eq}}$  est le nombre de configurations calculées où  $A$  est évalué. On remarque qu'il y a absolument aucune nécessité de connaître la fonction de partition du système. Ce qui est la grande force des simulations Monte Carlo.

### 2.2.2.1 Chaîne de Markov

Rappelons que l'idée centrale de Métropolis est de générer une dynamique stochastique (passage d'une configuration  $i$  à une configuration  $j$  aléatoirement) markovienne stationnaire, qui converge vers la distribution d'équilibre  $p_{\text{eq}}$ . La configuration  $j$  future ne dépend que de la configuration  $i$  présente (chaîne markovienne). En d'autres termes, l'information utile pour la prédiction du futur est entièrement contenue dans la configuration présente et n'est pas dépendante des configurations antérieures (le système n'a pas de mémoire). Soit  $p(i, t)$  la probabilité de se trouver dans la configuration  $i$  à l'instant  $t$ , et  $W(j \rightarrow i)$  la probabilité qu'une configuration passe d'un état  $j$  à un état  $i$ , l'équation d'évolution du système est donnée par l'équation maîtresse suivante :

$$p(i, t + dt) = p(i, t) + \sum_j [W(j \rightarrow i)p(j, t) - W(i \rightarrow j)p(i, t)] dt \quad (2.86)$$

Cette équation traduit le bilan suivant : à l'instant  $t + dt$ , la probabilité du système d'être dans l'état  $i$  est égale à celle de l'instant précédent, augmentée par la possibilité que le système qui se trouve dans n'importe quelle autre configuration  $j$  puisse aller dans l'état  $i$  et diminuée par la possibilité que le système qui se trouvait dans l'état  $i$  puisse aller vers n'importe quelle autre configuration  $j$ . Dans l'état stationnaire ( $\frac{\delta p(i, t)}{\delta t} = 0 = \frac{p(i, t+dt) - p(i, t)}{dt}$ ), qui correspond à l'état d'équilibre, l'équation maîtresse obéit à la règle du bilan global :

$$\sum_j W(j \rightarrow i)p_{\text{eq}}(j) = \sum_j W(i \rightarrow j)p_{\text{eq}}(i) \quad (2.87)$$

Une condition assurant que le bilan global soit respecté est celle du bilan détaillé :

$$W(j \rightarrow i)p_{\text{eq}}(j) = W(i \rightarrow j)p_{\text{eq}}(i) \quad (2.88)$$

Cette relation (aussi connue sous le nom de micro-réversibilité) traduit que dans l'état stationnaire, la probabilité que le système puisse aller d'un état d'équilibre  $i$  vers un état  $j$  est la même que celle d'aller d'un état d'équilibre  $j$  vers un état  $i$ . À noter que cette condition n'est qu'une condition suffisante, car nous n'avons pas prouvé que la solution du système

d'équations (2.87) soit unique et que l'équation (2.88) soit la meilleure solution. Pour des raisons pratiques, la quasi-totalité des algorithmes Monte Carlo repose sur cette solution. L'équation bilan peut se mettre sous la forme :

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{p_{\text{eq}}(j)}{p_{\text{eq}}(i)} = \exp[-\beta (E(j) - E(i))] \quad (2.89)$$

Cette équation nous montre que la probabilité de transition d'une configuration  $i$  à une configuration  $j$  ne dépend pas de la fonction de partition  $Z$ , mais uniquement du facteur de Boltzmann.

### 2.2.2.2 Algorithme de Métropolis

La matrice de transition  $W(i \rightarrow j)$  est obtenue par le biais d'une succession de deux étapes :

1. À partir d'une configuration  $i$ , on tire au hasard une configuration  $j$ , avec une probabilité  $\alpha(i \rightarrow j)$ .
2. Cette nouvelle configuration  $j$  est acceptée avec une probabilité  $\pi(i \rightarrow j)$ .

Qui se traduit mathématiquement par :

$$W(i \rightarrow j) = \alpha(i \rightarrow j)\pi(i \rightarrow j) \quad (2.90)$$

Le choix le plus courant est de prendre  $\alpha(i \rightarrow j)$  symétrique (i.e.  $\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$ ) pour correspondre à une réalité physique. Soit une réécriture de l'équation (2.89) telle que :

$$\frac{\pi(i \rightarrow j)}{\pi(j \rightarrow i)} = \exp[-\beta (E(j) - E(i))] \quad (2.91)$$

On pose  $\Delta E = E(j) - E(i)$ . Le choix fait par Métropolis [24] pour déterminer la probabilité d'acceptation est :

$$\pi(i \rightarrow j) = \begin{cases} \exp[-\beta \Delta E] & \text{si } E(j) > E(i) \\ 1 & \text{si } E(j) \leq E(i) \end{cases} \quad (2.92)$$

En pratique on choisit une configuration aléatoire  $j$  à partir d'une configuration  $i$ . La nouvelle configuration est acceptée si son énergie est plus faible que la précédente. Dans le cas contraire, on tire un nombre aléatoire compris entre 0 et 1, et si le facteur de Boltzmann est inférieur à ce nombre aléatoire, alors la nouvelle configuration est acceptée, sinon elle est

refusée.

Il est important de mentionner que le calcul d'une moyenne ne peut commencer que lorsque le système a atteint l'équilibre (i.e. quand  $p \simeq p_{\text{eq}}$ ). Dans une simulation Monte Carlo, il y a donc deux périodes : la première, partant d'une configuration initiale, le système est amené dynamiquement (au sens itératif) près de l'équilibre ; la seconde période, où le système évolue au voisinage de l'équilibre, et donc où le calcul des moyennes peut être réalisé.

L'expression de la probabilité d'acceptation  $\pi(i \rightarrow j)$  dépend de l'ensemble statistique considéré. Pour cela, nous allons décrire les différents ensembles utilisés lors de cette thèse.

### 2.2.3 Ensembles statistiques

Un ensemble statistique correspond à une situation particulière. Son choix est fait en fonction des conditions expérimentales ainsi que des calculs que l'on souhaite réaliser. Par exemple, pour l'étude de la température de transition ordre/désordre, l'ensemble canonique sera favorisé car la concentration est fixe, ainsi il est possible de faire une rampe (ascendante ou descendante) en température. Alors que l'ensemble pseudo-grand canonique sera privilégié pour caractériser une transition en composition car il est possible de balayer toute la gamme de composition de l'alliage. En mécanique statistique, le choix de l'ensemble n'est pas important ; puisqu'à la limite thermodynamique tout les ensembles sont équivalents. Celle-ci est rapidement atteinte car le nombre d'atomes est suffisamment grand.

#### 2.2.3.1 Ensemble canonique $(N, N_i, P, T)$

Dans l'ensemble canonique, le nombre total de particules  $N$ , le nombre de particules  $N_i$  de chaque espèce  $i$ , la pression  $P$ , et la température  $T$  sont fixés. En métallurgie, cet ensemble est fréquemment utilisé car il permet une comparaison directe entre conditions expérimentales (concentration et température fixes) et théorie. La probabilité  $p(i)$  que le système  $\mathbf{S}$  se trouve dans l'état  $i$  est donnée par :

$$p(i) = \frac{1}{Z^C} \exp[-\beta E(i)] \quad (2.93)$$

où la fonction de partition dans l'ensemble canonique  $Z^C$  est donnée par :

$$Z^C = \sum_j \exp[-\beta E(j)] \quad (2.94)$$

où la somme est faite sur l'ensemble des configurations.

### 2.2.3.2 Ensemble pseudo-grand canonique ( $\Delta\mu, N, P, T$ )

Dans l'ensemble grand canonique, les potentiels chimiques  $\mu_i$  de chaque espèce  $i$ <sup>6</sup>, la pression  $P$ , et la température  $T$  sont des paramètres fixes. Des particules des différentes espèces peuvent être insérées en "accord" avec les potentiels chimiques fixés. Cependant les phases condensées présentent une probabilité d'insertion de particules trop faible pour être observée. Afin de contourner ce problème, un ensemble statistique hybride a été imaginé, appelé pseudo-grand canonique, qui se situe à mi-chemin entre l'ensemble canonique (le nombre totale de particule  $N$  est fixé) et l'ensemble grand-canonique (le nombre de particule  $N_i$  peut fluctuer<sup>7</sup>). Dans cet ensemble, l'extraction ou l'insertion de particule n'est pas autorisée, donc le nombre totale de particule  $N$  est fixé. En revanche, en fixant la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$  (dans le cas d'un alliage binaire), le nombre de particules  $N_A$  et  $N_B$  est autorisé à fluctuer. La probabilité  $p(i)$  que le système  $\mathbf{S}$  se trouve dans une configuration  $i$  est donnée par :

$$p(i) = \frac{1}{Z^{\text{SGC}}} \exp[-\beta(E(i) - \Delta\mu N c_i)] \quad (2.95)$$

où  $c_i$  est la concentration de la configuration  $i$ , et la fonction de partition dans l'ensemble pseudo-grand canonique  $Z^{\text{SGC}}$  est donnée par :

$$Z^{\text{SGC}} = \sum_j \exp[-\beta(E(j) - \Delta\mu N c_j)] \quad (2.96)$$

### 2.2.4 Implémentation de l'algorithme de Métropolis

Pour un alliage binaire  $A_{1-c}B_c$ , partant d'une configuration  $i$  (d'énergie  $E(i)$ ), on génère une configuration  $j$  (d'énergie  $E(j)$ ) en effectuant un des trois tests suivants : déplacement atomique par rapport à sa position d'équilibre, permutation chimique ou échange atomique, variation de volume dans le cas de conditions périodiques (volume infini et surfaces semi-infinies). Dans le cas du deuxième test, deux situations sont possibles en fonction de l'ensemble statistique considéré. En effet, dans l'ensemble pseudo-grand canonique ( $\Delta\mu, N = N_A + N_B, P, T$ ), la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$  restant constante, il est possible de déterminer la concentration moyenne à l'équilibre à partir de la moyenne du nombre d'atomes

6. Dans le cas des alliages binaire,  $i = 2$ .

7. Le nombre total de particule  $N = \sum_i N_i$  peut également fluctuer.

$B$ ,  $\langle N_B \rangle$ . Ainsi, pour balayer toute la plage de concentration, des permutations atomiques sont effectuées. En revanche, dans l'ensemble canonique  $(N, N_A, N_B, P, T)$  la concentration étant fixée, des échanges atomiques sont effectués pour optimiser la configuration chimique. Chacun des événements est accepté avec la probabilité  $\pi(i \rightarrow j)$  définie par (2.92), pilotée par la différence d'énergie  $\Delta E$  entre une configuration  $j$  et une configuration  $i$ .

### 1. Déplacement atomique

On génère une configuration en déplaçant aléatoirement un atome, choisi lui-même au hasard. Le déplacement d'un atome dans un espace tridimensionnel correspond à :

$$\begin{aligned} x_j &= x_i + \tau(\text{rand} - 0,5) \\ y_j &= y_i + \tau(\text{rand} - 0,5) \\ z_j &= z_i + \tau(\text{rand} - 0,5) \end{aligned} \tag{2.97}$$

où  $\tau$  désigne l'amplitude de déplacement telle que  $\tau = \tau_0 \sqrt{T}$ , avec  $T$  la température, et  $\tau_0$  une amplitude initiale choisie pour que le taux d'acceptation des nouvelles configurations sur l'ensemble des configurations visitées soit de l'ordre de 50%.  $\text{rand}$  est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1, choisi dans une distribution uniforme. La nouvelle configuration est acceptée selon (2.92), où la différence d'énergie est définie par :

$$\Delta E = E(j) - E(i) \tag{2.98}$$

### 2. Permutation chimique / échange atomique

Dans l'ensemble pseudo-grand canonique, on génère une configuration en permutant (changement de nature chimique) aléatoirement un atome  $A$  en un atome  $B$  (ou inversement). La nouvelle configuration est acceptée selon (2.92) :

$$\Delta E = E(j) - E(i) + \Delta n \left( \Delta\mu + \frac{3}{2} k_B T \ln \left( \frac{M_B}{M_A} \right) \right) \tag{2.99}$$

où  $\Delta n = -1/ +1$  respectivement si un atome  $A$  est transformé en un atome  $B$  ou inversement,  $\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$  est la différence de potentiel chimique entre les deux éléments,  $M_A$  et  $M_B$  sont les masses atomiques des deux espèces.

Dans l'ensemble canonique, la concentration étant fixée, il est impossible de faire une permutation. Une nouvelle configuration est générée en échangeant deux atomes, préa-

lablement tirés aléatoirement parmi l'ensemble des  $N$  atomes. La variation d'énergie nécessaire pour appliquer le choix de Métropolis est :

$$\Delta E = E(j) - E(i) \quad (2.100)$$

### 3. Variation de volume

Pour des conditions périodiques (volume et surfaces), on choisit aléatoirement une direction  $x$ ,  $y$ , ou  $z$  pour le changement de volume puis cette direction est dilatée, tandis que les deux autres directions restent inchangées. Ceci implique une dilatation élémentaire anisotrope telle que :

$$\begin{aligned} x_j &= x_i(\chi + 1) \\ \text{ou } y_j &= y_i(\chi + 1) \\ \text{ou } z_j &= z_i(\chi + 1) \end{aligned} \quad (2.101)$$

où  $\chi$  désigne le coefficient de dilatation tel que  $\chi = \chi_0(\text{rand} - 0, 5)$ , avec  $\chi_0$  un coefficient de dilatation initial choisi pour que le taux d'acceptation des nouvelles configurations soit de l'ordre de 50%,  $\text{rand}$  est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1, choisi dans une distribution uniforme. La différence d'énergie entre deux configurations est :

$$\Delta E = E(j) - E(i) - Nk_B T \ln \left( \frac{V(j)}{V(i)} \right) \quad (2.102)$$

Le troisième terme correspond à la pression du Viriel, avec  $V(j)$  et  $V(i)$  respectivement le volume de la configuration  $j$  et de la configuration  $i$ .

Dans une simulation Monte Carlo, chaque macropas correspond soit à un déplacement  $n_{\text{dep}}$  soit à un échange chimique  $n_{\text{ex}}$  (permutation ou échange, selon l'ensemble) proposé à chaque atome de la boîte  $N_{\text{at}}$ , et à une variation de la taille de la boîte  $n_{\text{box}}$ . Pour un nombre de macropas  $M_{\text{pas}}$ , cela se traduit mathématiquement par :

$$N_{\text{pas}} = M_{\text{pas}} \left[ \left( \frac{n_{\text{dep}} + n_{\text{ex}}}{2} \right) N_{\text{at}} + n_{\text{box}} \right] \quad (2.103)$$

où  $N_{\text{pas}}$  correspond au nombre de micropas. Pour chaque simulation, le nombre de micropas est compris entre 20 et 30 millions, dépendant de la taille du système, où  $n_{\text{dep}} = 1$ ,  $n_{\text{ex}} = 10$ ,  $n_{\text{box}} = 300$  (s'il y a des conditions périodiques).

### 2.2.4.1 Méthode de Widom dans l'ensemble canonique

Considérons un alliage binaire de type  $A_{1-c}B_c$ . Habituellement, l'ensemble canonique ne permet pas de calculer une différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$ , grandeur déterminante pour l'étude des transitions de phase. Grâce à la méthode de Widom, à concentration fixe, cela est possible. Ainsi nous pourrions comparer les transitions de phase entre l'ensemble canonique et l'ensemble pseudo-grand canonique.

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la méthode de Widom [25] consiste à extraire une configuration puis à effectuer des permutations virtuelles (de  $B$  en  $A$ , ou de  $A$  en  $B$ ) aléatoires, ensuite la variation d'énergie interne entre les deux configurations est calculée.

La différence de potentiel chimique peut être calculée à partir de la différence d'enthalpie libre lorsqu'un atome  $A$  est permuté en un atome  $B$ . Dans le cadre de cette étude, la pression est nulle. Donc l'enthalpie libre et l'énergie libre sont deux quantités équivalentes. Soit :

$$\Delta\mu = \mu_B - \mu_A = F(N_A - 1, N_B + 1, V, T) - F(N_A, N_B, V, T) \quad (2.104)$$

L'énergie libre peut être exprimée telle que :

$$\begin{aligned} F(N_A, N_B, V, T) &= -k_B T \ln(Z_{N_B}^C) \\ F(N_A - 1, N_B + 1, V, T) &= -k_B T \ln(Z_{N_B+1}^C) \end{aligned} \quad (2.105)$$

où la fonction de partition  $Z^C$  correspond à celle exprimée dans la section 2.2.3.1. Finalement, pour une permutation d'un atome  $A$  en un atome  $B$ , la différence de potentiel chimique s'exprime comme :

$$\Delta\mu^{A \rightarrow B} = -k_B T \ln \left( \frac{Z_{N_B}^C}{Z_{N_B+1}^C} \right) \quad (2.106)$$

En explicitant les fonctions de partitions, on obtient :

$$\Delta\mu^{A \rightarrow B} = \mu_B - \mu_A = -k_B T \ln \left\langle \left( \frac{N_A}{N_B + 1} \right) \left( \frac{M_B}{M_A} \right)^{3/2} e^{-\beta \Delta E^{A \rightarrow B}} \right\rangle \quad (2.107)$$

où  $M_A$ ,  $M_B$  sont respectivement la masse d'un atome  $A$  et d'un atome  $B$ ,  $\Delta E^{A \rightarrow B}$  est la variation d'énergie interne quand un atome  $A$  est permuté en un atome  $B$  et  $\langle X \rangle$  est la moyenne arithmétique d'une grandeur  $X$  dans l'ensemble canonique. Dans le cas inverse, c'est-à-dire pour une permutation d'un atome  $B$  en un atome  $A$ , on a :

$$\Delta\mu^{B\rightarrow A} = \mu_B - \mu_A = -k_B T \ln \left\langle \left( \frac{N_B}{N_A + 1} \right) \left( \frac{M_A}{M_B} \right)^{3/2} e^{-\beta \Delta E^{B\rightarrow A}} \right\rangle \quad (2.108)$$

À l'équilibre, les différences de potentiels chimiques pour des échanges  $A \rightarrow B$  et  $B \rightarrow A$  sont égales. Cependant, il peut apparaître des imprécisions dans le calcul de  $\Delta\mu$  liées à la convergence des simulations Monte Carlo ; en résulte un décalage entre  $\Delta\mu^{A\rightarrow B}$  et  $\Delta\mu^{B\rightarrow A}$ . En pratique, la méthode de Widom peut se résumer ainsi :

1. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, extraire une configuration et permuter un atome de  $A$ , choisi au hasard, en  $B$ , ou inversement.
2. Calculer la variation d'énergie interne.
3. Remettre le système dans son état initial.
4. Répéter l'opération 1-3 un grand nombre de fois pour effectuer une moyenne d'ensemble.
5. Incrémenter la concentration puis effectuer les procédures 1-4.

### 2.2.5 Dynamique moléculaire

Cette méthode, déterministe, propose de décrire les trajectoires des atomes dans un champ de force en résolvant l'équation fondamentale de la dynamique de la mécanique classique :

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (2.109)$$

où  $m$  est la masse d'une particule,  $\mathbf{r}_i$  est le vecteur position d'une particule  $i$ ,  $\mathbf{F}_i$  la force exercée sur  $i$ , qui dérive du potentiel inter-atomique (2.54) :

$$\mathbf{F}_i = - \frac{dE_{\text{pot}}}{d\mathbf{r}_i} \quad \text{avec} \quad E_{\text{pot}} = \sum_i E_i \quad (2.110)$$

En dérivant<sup>8</sup> la force  $\mathbf{F}_i$  par rapport à la position  $\mathbf{r}_i$  d'un atome  $i$  dans le modèle SMA, on a :

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j, r_{ij} < r^{\text{cut}}} \left( - \left( \frac{1}{E_i^b} + \frac{1}{E_j^b} \right) \frac{\xi^2 q}{r^0} e^{-2q \left( \frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right)} + \frac{2Ap}{r^0} e^{-p \left( \frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right)} \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{\|r_{ij}\|} \quad (2.111)$$

Afin de résoudre numériquement les équations du mouvement, il est indispensable de discrétiser le temps. Pour cela il existe une grande variété d'algorithmes dont celui d'Euler,

8. Pour des raisons de simplification d'écriture, on traite le problème pour un métal pur (i.e.  $\alpha = \beta$ ).

de Runge-Kunta ou bien de Verlet que nous allons décrire.

### 2.2.5.1 Algorithme de Verlet

En faisant un développement de Taylor des positions  $\mathbf{r}_i$  à  $t + \Delta t$ , on a :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i}{2m} (\Delta t)^2 + \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} (\Delta t)^3 + \mathcal{O}\left((\Delta t)^4\right) \quad (2.112)$$

De même à  $t - \Delta t$ , on obtient :

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i}{2m} (\Delta t)^2 - \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} (\Delta t)^3 + \mathcal{O}\left((\Delta t)^4\right) \quad (2.113)$$

On obtient, en sommant les deux équations précédentes à l'ordre 4, l'équation suivante :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i}{m} (\Delta t)^2 + \mathcal{O}\left((\Delta t)^4\right) \quad (2.114)$$

où la position  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  est obtenue avec une précision de l'ordre de  $(\Delta t)^4$ . À noter qu'elle dépend seulement des positions aux temps antérieurs.

En retranchant à l'ordre deux, on a :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}\left((\Delta t)^2\right) \quad (2.115)$$

où la vitesse  $\mathbf{v}_i(t)$  est obtenue avec une précision de l'ordre de  $(\Delta t)^2$ . À noter que la vitesse dépend seulement des coordonnées spatiales à deux temps différents.

Dans l'ensemble micro-canonique, le nombre d'atomes total  $N$ , le volume  $V$  et l'énergie totale  $E_T$  sont conservés. L'énergie totale est définie par  $E_T = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}}$ , où l'énergie cinétique  $E_{\text{cin}}$  est calculée à partir des vitesses  $v_i$  :

$$E_{\text{cin}}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i(t)^2 \quad (2.116)$$

La température est déterminée à l'aide du théorème de l'équipartition, soit :

$$T(t) = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m v_i(t)^2 \quad (2.117)$$

### 2.2.5.2 Trempe à $T = 0$ K

Partant d'une configuration atomique initiale, on refroidit brutalement (trempe) le système afin d'obtenir le minimum d'énergie locale. Cette trempe est obtenue numériquement en annulant les vitesses  $\mathbf{v}_i$  quand le produit scalaire  $\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i$  devient négatif, ce qui permet de converger vers le minimum d'énergie potentielle. Toutefois, cette méthode ne permet pas d'explorer l'espace des phases (surtout dans le cas d'un alliage!), car le système peut être piégé dans un état métastable défini par la configuration initiale. En effet, la diffusion atomique pour passer d'une configuration chimique à une autre est beaucoup trop lente par rapport à l'échelle de temps de la dynamique moléculaire ( $\Delta t \sim 10^{-15}$  s). C'est pourquoi, nous effectuons des simulations Monte Carlo afin de générer une configuration initiale avec le minimum d'énergie, puis cette structure est trempée à 0 K en dynamique moléculaire pour étudier la structure dans l'état fondamental ainsi que la pression locale.

### 2.2.5.3 Analyse locale

Les surfaces et les nanoalliages présentent de nombreux sites inéquivalents. Il est donc intéressant de faire une analyse en pression locale [26] à 0 K, afin de caractériser l'état des contraintes :

$$P_i = -\frac{dE_i}{d \ln V} = -\frac{dE_i}{dV} V = -\frac{1}{3} \frac{dE_i}{dr_{ij}} r_{ij} \quad (2.118)$$

où  $V \sim r^3$  est considéré comme le volume atomique. Le signe de  $P_i$  donne le sens de la contrainte, en compression si  $P_i > 0$  ou en tension si  $P_i < 0$ . En dérivant l'énergie locale  $E_i$  au site  $i$ , on obtient :

$$P_i = \sum_{j, r_{ij} < r^{\text{cut}}} \left( -\frac{1}{E_i^b} \frac{\xi^2 q}{3r^0} e^{-2q\left(\frac{r_{ij}}{r^0} - 1\right)} + \frac{Ap}{3r^0} e^{-p\left(\frac{r_{ij}}{r^0} - 1\right)} \right) r_{ij} \quad (2.119)$$

Cette expression a la dimension d'une énergie ( $[E] = [F] \times [L]$ ), or il est plus parlant d'utiliser une unité de pression ( $[P] = [E] \times [L]^{-3}$ ). On considère que le volume occupé par un atome est égal à  $a^3/4$  dans la structure cfc (4 atomes par maille), où  $a$  est le paramètre de maille du métal considéré, exprimé en Å. Ainsi la pression exprimée en GPa devient :  $P_i(\text{GPa}) = 4/a^3 \times 1,602 \times 10^2 \times P_i(\text{eV})$ .

## 2.3 Les paramètres d'ordre

Un paramètre d'ordre est une quantité qui caractérise l'état d'un système physique au cours d'une transition de phase. Ainsi, nous allons décrire les paramètres d'ordre à longue et à courte distance.

### 2.3.1 Paramètre d'ordre à longue distance

Le paramètre d'ordre à longue distance  $L$  ("LROP" pour "Long Range Order Parameter") est défini selon Cowley [27] en fonction de l'occupation des sous-réseaux en atome de type  $A$  ou  $B$  :

$$L = \frac{n_A}{n} \left( \frac{p_A - c_A}{1 - c_A} \right) + \frac{n_B}{n} \left( \frac{p_B - c_B}{1 - c_B} \right) \quad (2.120)$$

où  $n$  représente le nombre total de sous-réseaux,  $n_A$  et  $n_B$  les nombres de sous-réseaux occupés par les espèces  $A$  et  $B$ ,  $p_A$  et  $p_B$  les probabilités d'occupation des sous-réseaux par les atomes d'espèces  $A$  et  $B$ ,  $c_A$  et  $c_B$  la concentration des espèces  $A$  et  $B$ .

Pour une composition donnée, le paramètre d'ordre à longue distance vaut 1 si la phase est ordonnée, 0 si elle est désordonnée.

### 2.3.2 Paramètre d'ordre à courte distance

Le paramètre d'ordre à courte distance ("SROP" pour "Short Range Order Parameter") peut être défini de plusieurs manières. Par exemple, le nombre moyen de paires mixtes premiers voisins a été employé lors d'études précédentes [28, 29], il est défini comme :

$$\mu = \frac{n_{AA} + n_{BB} - n_{AB}}{n_{AA} + n_{BB} + n_{AB}} \quad (2.121)$$

où  $n_{AA}$ ,  $n_{BB}$ , et  $n_{AB}$  sont respectivement le nombre de liaisons premiers voisins entre deux atomes de type  $A$ , de type  $B$ , et de type  $A$  et  $B$ .  $\mu = 1$  si la phase est ordonnée, 0 si elle est désordonnée.

Cependant ce type de paramètre ne permet pas de distinguer les phases ordonnées de même concentration ( $L1_0$  vs  $A_2B_2$ , ou  $L1_2$  vs  $DO_{22}$ ) car le nombre de liaisons premiers voisins mixtes est le même. On utilise donc un paramètre de type Cowley qui s'exprime comme :

$$\alpha^n = 1 - \frac{p_{AB}^n}{c_A c_B} = 1 - \frac{n_{AB}^n}{c_B} \quad (2.122)$$

où  $p_{AB}^n$  est la probabilité de trouver un atome de type  $B$   $n^{\text{èmes}}$  voisins d'un atome de type  $A$ , telle que  $p_{AB}^n = n_{AB}^n c_A$ , avec  $n_{AB}^n$  le nombre moyen de voisins mixtes au rang  $n$ .



# Bibliographie

- [1] F. Ducastelle. *Order and phase stability in alloys*, (North-Holland 1991).
- [2] J. Friedel. *The physics of metal*, (Cambridge University Press 1969).
- [3] P. Soven. “Coherent-potential model of substitutional disordered alloys.” *Phys. Rev.*, **156** (1967), pp. 809–812.
- [4] G. Tréglia, B. Legrand, and F. Ducastelle. “Segregation and ordering at surfaces of transition metal alloys : the Tight-Binding Ising Model.” *Europhys. Lett.*, **7** (1988), pp. 575–580.
- [5] A. Bieber, F. Gautier, G. Treglia, and D. Ducastelle. “Electronic structure, pairwise interactions and ordering energies in binary f.c.c. transition metal alloys.” *Solid State Comm.*, **39** (1981), pp. 149–153.
- [6] F. Ducastelle and F. Gautier. “Generalized perturbation theory in disordered transitional alloys : application to the calculation of ordering energies.” *J. Phys. F : Metal Phys.*, **6** (1976), pp. 2039–2062.
- [7] A. Senhaji. “Étude théorique du dépôt de couches minces métalliques : de la structure électronique à la cinétique.” Ph.D. thesis, Université Paris-Sud (1993).
- [8] D. de Fontaine. “Configurational thermodynamics of solid solutions.” *Solid State Phys.*, **34** (1979), p. 73.
- [9] F. Ducastelle. “Contribution à l’étude de la structure électronique des métaux de transition et de leurs alliages.” Ph.D. thesis, Orsay (1972).
- [10] B. Legrand and M. Guillopé. *Atomistic simulation of materials*, (Plenum Publishing Corporation 1989).

- 
- [11] R. P. Gupta. “Lattice relaxation at a metal surface.” *Phys. Rev. B*, **23** (1981), pp. 6265–6270.
- [12] M. C. Desjonquères. “Surface relaxation and electronic structure of Mo and W (100).” *J. de Phys. Lett.*, **40** (1979), pp. 249–252.
- [13] M. Guillopé and B. Legrand. “(110) Surface stability in noble metals.” *Surf. Sci.*, **215** (1989), pp. 577–595.
- [14] C. Rey, L. J. Gallego, J. García-Rodeja, J. A. Alonso, and M. P. Iniguez. “Molecular-dynamics study of the binding energy and melting of transition-metal clusters.” *Phys. Rev. B*, **48** (1993), pp. 8253–8262.
- [15] V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand. “Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model.” *Philosophical Magazine A*, **59** (1989), pp. 321–336.
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn. “Inhomogeneous electron gas.” *Phys. Rev.*, **136** (1964), pp. 864–871.
- [17] W. Kohn and L. J. Sham. “Self-Consistent equations including exchange and correlation effects.” *Phys. Rev.*, **140** (1965), pp. 1133–1138.
- [18] P. A. M. Dirac. “Note on exchange phenomena in the Thomas atom.” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philisophical*, **26** (1930), pp. 376–385.
- [19] J. P. Perdew and Y. Wang. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.” *Phys. Rev. B*, **45** (1992), pp. 244–249.
- [20] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis.” *Can. J. Phys.*, **58** (1980), pp. 1200–1211.
- [21] D. M. Ceperley and B. J. Alder. “Ground state of the electron gas by a stochastic method.” *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980), pp. 566–570.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. “Generalized gradient approximation made simple.” *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), pp. 3865–3868.
- [23] P. Viot. *Simulation numérique en physique statistique*. Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (2016).

- [24] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. "Equation of state calculations by fast computing machines." *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), pp. 1087–1092.
- [25] B. Widom. "Some topics in the theory of fluids." *The Journal of Chemical Physics*, **39** (1963), pp. 2808–2812.
- [26] P. C. Kelires and J. Tersoff. "Equilibrium alloy properties by direct simulation : Oscillatory segregation at the Si-Ge(100) 2x1 surface." *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1989), pp. 1164–1167.
- [27] J. M. Cowley. "An approximate theory of order in alloys." *Phys. Rev.*, **77** (1950), pp. 669–675.
- [28] F. Calvo and C. Mottet. "Order-disorder transition in Co-Pt nanoparticles : Coexistence, transition states, and finite-size effects." *Physical Review B*, **84** (2011), 035409.
- [29] G. Rossi, R. Ferrando, and C. Mottet. "Structure and chemical ordering in CoPt nanoalloys." *Faraday Discussions*, **138** (2008), pp. 375–391.



# Chapitre 3

## Paramétrisation du potentiel SMA

### Sommaire

---

<b>3.1 Co-Pt</b> . . . . .	<b>84</b>
3.1.1 DFT . . . . .	85
3.1.1.1 Métaux purs . . . . .	86
3.1.1.2 Alliage . . . . .	89
3.1.2 SMA : une procédure d’ajustement auto-cohérente . . . . .	93
3.1.2.1 Métaux purs . . . . .	94
3.1.2.2 Alliage . . . . .	97
3.1.3 Application du potentiel au volume . . . . .	101
3.1.3.1 Les sous-réseaux : un outil d’analyse puissant . . . . .	101
3.1.3.2 Diagramme de phase volumique . . . . .	102
<b>3.2 Pt-Ag</b> . . . . .	<b>107</b>
3.2.1 DFT . . . . .	108
3.2.1.1 Métaux purs . . . . .	108
3.2.1.2 Alliage . . . . .	109
3.2.2 SMA : une procédure d’ajustement auto-cohérente . . . . .	111
3.2.2.1 Métaux purs . . . . .	112
3.2.2.2 Alliage . . . . .	113
3.2.3 Application du potentiel au volume . . . . .	116
3.2.3.1 Les sous-réseaux : un outil d’analyse puissant . . . . .	116
3.2.3.2 Diagramme de phase volumique . . . . .	116

---

Basé sur un cahier des charges comprenant des observations et données expérimentales, l'ajustement du potentiel SMA consiste, à l'aide de quatre paramètres, à reproduire au mieux la physique du système étudié. La paramétrisation est divisée en deux parties : les interactions homo-atomiques (atomes de même nature chimique) ajustées sur l'énergie de cohésion, le paramètre de maille, les constantes élastiques et les énergies de surface des métaux purs ; et les interactions hétéro-atomiques (atomes de nature chimique différente) où l'ajustement est plus délicat, dépend principalement du diagramme de phase expérimental : énergie de solution, température de transition ordre/désordre, interactions de paires effectives basées sur le modèle TBIM... L'ajustement peut se faire en se basant sur des valeurs expérimentales (si elles existent), ou sur des calculs DFT, ou bien sur des valeurs hybrides entre expérience et DFT, comme nous le verrons dans la suite.

Ce chapitre est divisé en deux parties : la paramétrisation du système Co-Pt puis celle de Pt-Ag. Chaque partie suit la même trame, également divisée en trois sections : les calculs DFT, l'ajustement du potentiel SMA, et son application au cas du volume. Avant toute chose, un bref rappel de l'état de l'art sur les paramétrisations existantes sera présenté. Puis les métaux purs seront traités en DFT, à la fois en volume et en surface. Pour finir sur la partie DFT, l'alliage sera considéré dans sa phase volumique pour caractériser les structures ordonnées, notamment l'optimisation de la phase tétragonale à l'équiconcentration, et la ségrégation superficielle. S'en suivra, dans la deuxième section, la paramétrisation à proprement parlée du potentiel inter-atomique ; en commençant par les interactions homo-atomiques, puis par les interactions hétéro-atomiques. Enfin, la validation de l'ajustement sera démontrée dans la troisième section, en répondant point par point au cahier des charges en volume. En guise de conclusion, le diagramme de phase volumique sera élaboré.

### 3.1 Co-Pt

**État de l'art.** En volume, l'alliage présente une phase tétragonale  $L1_0$  à l'équiconcentration et deux phases ordonnées  $L1_2$  aux stœchiométries  $Co_3Pt$  et  $CoPt_3$  mais avec une asymétrie marquée entre la phase  $Co_3Pt$  dont le domaine de stabilité est beaucoup plus réduit que la phase  $CoPt_3$ . La ségrégation du Pt est favorisée quoique modérée sur les surfaces denses (111) [1] et (100) [2, 3] alors que la ségrégation du Co est privilégiée et forte sur la surface (110) [4], où l'expérience montre une structure en sandwich avec une surface pure en Co puis une sous-surface de Pt et à nouveau un plan de Co...

La première paramétrisation du potentiel SMA appliquée au système Co-Pt a été réalisée par Goyhenex *et al* [5] sur des surfaces et appliquée sur des nanoalliages [6] à la fin des années 2000. Le potentiel a été ajusté sur les valeurs expérimentales des paramètres de maille et des énergies de cohésion des métaux purs pour les interactions homo-atomiques et sur les énergies de solution expérimentales pour les interactions hétéro-atomiques. Bien qu'il respecte certains critères du cahier des charges, il souffre de deux problèmes majeurs. Premièrement, la ségrégation du Co est favorisée quelle que soit la nature de la surface, en désaccord avec les données expérimentales sauf pour la (110). Deuxièmement, l'asymétrie du diagramme de phase n'est pas respectée ; elle est même opposée à l'expérience, favorisant ainsi la stabilité de la phase L1<sub>2</sub> à la stœchiométries Co<sub>3</sub>Pt par rapport à la stœchiométrie CoPt<sub>3</sub>.

Pour répondre à ces deux problématiques, un deuxième potentiel (utilisé pour paramétrer un modèle sur réseau [7]) ajusté sur des calculs DFT-GGA a été élaboré. Dans ce cas, on observe un bon accord avec le diagramme de phase expérimental (asymétrie respectée), et la ségrégation du Pt sur les surfaces denses (111) et (100). Cependant, on a remarqué deux anomalies. Premièrement, le Co se contracte quand la température augmente, à cause du rapport  $\frac{p}{q} > 5$  alors qu'il doit être  $2 < \frac{p}{q} < 5$  [8]. Deuxièmement, le Pt ségrège sur la surface (110), alors qu'il a été prouvé expérimentalement une inversion de ségrégation, qui est une des originalités de ce système.

Dans cette optique, un nouveau potentiel est paramétré afin de respecter le cahier des charges suivant :

- Énergies de solution asymétriques afin de respecter le diagramme de phase volumique.
- Les phases ordonnées en volume doivent correspondre à celle du diagramme de phase volumique.
- Respecter les températures de transition ordre/désordre expérimentales.
- Ségrégation du Pt sur les surfaces (111) et (100).
- Ségrégation du Co sur la surface (110).
- Dilatation de la maille quand la température augmente.

### 3.1.1 DFT

Les calculs DFT sont effectués en utilisant le code VASP en ondes planes et avec des pseudo-potentiels dans l'approximation de la densité locale (LDA) ainsi que dans l'approxi-

mation des gradients généralisés (GGA) utilisant la fonctionnelle Perdew-Wang 91 [9]. L'interaction entre les ions et les électrons est décrite par la méthode "projector augmented wave" (PAW) [10], implémentée par Kresse et Joubert [11]. Elle assure une meilleure convergence que les pseudo-potentiels ultra doux, comme démontré pour Co et Pt dans la thèse de Karoui [12]. Nous avons également vérifié que la fonctionnelle PBE 96 [13] ne change pas les résultats comparée à la fonctionnelle Perdew-Wang 91 utilisée pour cette étude. Les électrons de valence  $s$  et  $d$  de chaque métal sont considérés avec un cutoff de 600 eV dans la base des ondes planes<sup>1</sup>. La zone de Brillouin est intégrée via la méthode Monkhorst-Pack avec un maillage dans l'espace réciproque dépendant du système étudié. La technique de Methfessel-Paxton est utilisée pour l'occupation partielle des électrons ("Fermi smearing method") avec un "smearing" de 0,01 eV. En présence du cobalt, les calculs sont effectués en spin polarisé.

### 3.1.1.1 Métaux purs

La figure 3.1 présente les tests de convergence sur l'énergie de coupure (gauche) et le maillage selon les trois vecteurs de l'espace réciproque (en " $k$ -points") (milieu) pour une maille unité de 4 atomes de platine. On remarque que, dans le premier cas la convergence est atteinte pour  $e_{\text{cut}} = 600$  eV, et dans le deuxième cas pour un maillage en  $k$ -points de  $18 \times 18 \times 18$  selon la direction  $x$ ,  $y$ , et  $z$ . Ces deux valeurs seront utilisées pour tous les calculs DFT, avec pour commencer l'optimisation de la structure cfc du métal Pt donnant pour résultat un paramètre de maille de 3,98 Å. Nous verrons par la suite, l'évolution du maillage en  $k$ -points en fonction de la taille de la boîte de simulation utilisée.

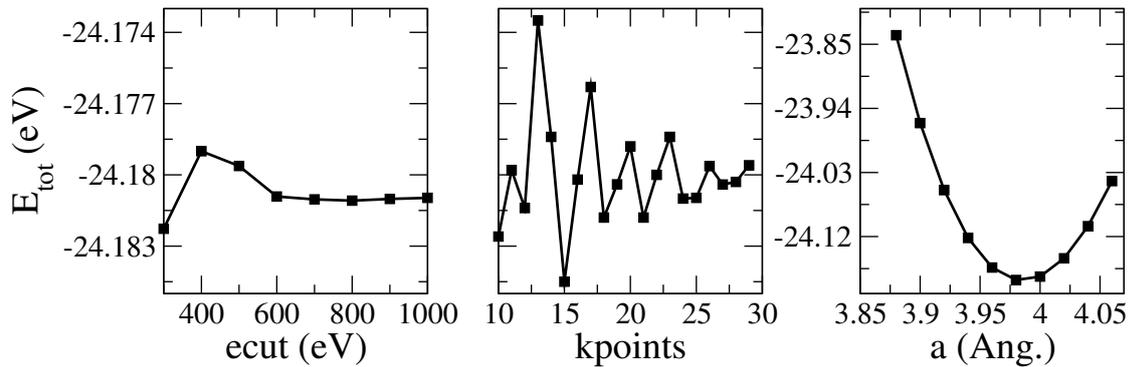


FIGURE 3.1 – À gauche, convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour  $k$ -points =  $18 \times 18 \times 18$  selon la direction  $x$ ,  $y$ , et  $z$ . Au milieu, convergence de l'énergie totale en fonction des  $k$ -points pour  $e_{\text{cut}} = 600$  eV. À droite, optimisation du métal cfc Pt : variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour  $e_{\text{cut}} = 600$  eV et  $k$ -points =  $18 \times 18 \times 18$ .

**Volume.** Le volume des métaux purs possède une maille unité de 4 atomes avec un

1. Toutes les ondes planes ayant une énergie cinétique plus petite que 600 eV sont incluses dans la base.

maillage en  $k$ -points de  $18 \times 18 \times 18$  selon la direction  $x$ ,  $y$ , et  $z$ . Le paramètre de maille et l'énergie de cohésion de Co et de Pt sont calculés en considérant une maille cfc.

Le Tableau 3.1 montre que la LDA et la GGA reproduisent correctement la valeur du paramètre de maille des deux métaux, avec une surestimation de 2% dans le cas de la GGA pour le Pt. En revanche, l'énergie de cohésion est très mal reproduite; il existe un écart de 20% entre le Co théorique et le Co hexagonal compacte (hc) expérimental, sachant que l'écart devrait être encore plus grand si on considère la maille hc du Co (celle-ci étant la structure stable du Co). Des calculs prenant mieux en compte les effets de corrélation électronique via la GGA+U [14] permettent de corriger cet écart, mais en allant trop loin, puisqu'ils sous-estime l'énergie de 17%! En ce qui concerne le Pt, la LDA, et la GGA, donnent respectivement une valeur supérieure de 20%, et de 6% par rapport à l'expérience. À première vue, la GGA reproduit donc mieux les valeurs expérimentales que la LDA. Pour s'en assurer, regardons les surfaces des métaux purs.

		$a$ (Å)	$E_{\text{coh}}$ (eV/at.)
Co	LDA	3,52	-5,36
	GGA	3,52	-5,35
	Exp. (hc)	3,54	-4,45
Pt	LDA	3,91	-7,07
	GGA	3,98	-5,53
	Exp. (cfc)	3,92	-5,86

TABLEAU 3.1 – Paramètre de maille  $a$  et énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$  des métaux purs Co et Pt calculés en LDA, en GGA, et déterminés expérimentalement. Les métaux sont cfc sauf le Co expérimental qui est hc.

**Surfaces.** On considère une couche mince avec 4 plans atomiques et 8 plans de vide entre les couches minces. Soit un slab de 32 atomes comprenant 2 atomes par plan avec un maillage en  $k$ -points de  $18 \times 18 \times 1$  selon la direction  $x$ ,  $y$ , et  $z$ .

Tout d'abord, on constate que les valeurs expérimentales montrent que le Pt a la plus faible énergie de surface en  $\text{J.m}^2$  alors qu'en  $\text{eV/at.}$  le Co a une énergie de surface plus faible que celle du Pt. Expérimentalement, la surface (100) favorise la ségrégation du Pt [2, 3], d'où l'importance d'explicitier l'effet de taille via l'unité  $\text{J.m}^2$ . Par conséquent, dans le tableau 3.2, les énergies de surfaces sont exprimées à la fois en  $\text{eV/at.}$  et en  $\text{J.m}^2$ .

En LDA, l'énergie de surface exprimée en  $\text{eV/at.}$  favorise la ségrégation du Co ( $\gamma_{\text{Co}} < \gamma_{\text{Pt}}$ ) quelle que soit l'orientation cristallographique, alors qu'en  $\text{J.m}^2$  le Pt devrait ségréger pour les surfaces (111) et (100) et le Co pour la (110). En GGA, l'énergie de surface du Pt est

toujours plus faible que celle du Co, quelles que soient l'orientation et l'unité, favorisant ainsi la ségrégation du Pt, également obtenu par Dannenberg *et al* [15], et en parfait accord avec l'expérience pour les orientations (111) [1] et (100) [2, 3]. Cependant, pour la surface (110), il a été montré expérimentalement la ségrégation du Co [4]. L'écart d'énergie de surface entre les deux métaux purs n'est pas nécessairement la seule force motrice à la ségrégation, nous pouvons donc envisager une inversion de ségrégation grâce à un effet de taille qui favorise le plus petit atome en raison de la forte contraction de la surface (110) (effet de taille "inverse"). Pour s'assurer de la bonne espèce ségrégente, les énergies de surface des métaux purs seront des variables ajustables dans la procédure de paramétrisation du potentiel SMA.

(eV/at.) / (J.m <sup>2</sup> )		$\gamma^{(111)}$	$\gamma^{(100)}$	$\gamma^{(110)}$
Co	LDA	0,69 / <b>2,06</b>	0,97 / <b>2,51</b>	1,32 / <b>2,40</b>
	GGA	0,68 / <b>2,03</b>	0,955 / <b>2,47</b>	1,31 / <b>2,40</b>
	Exp.	-	1,00 / <b>2,59</b>	-
Pt	LDA	0,841 / <b>2,04</b>	1,16 / <b>2,43</b>	1,70 / <b>2,52</b>
	GGA	0,64 / <b>1,50</b>	0,91 / <b>1,85</b>	1,31 / <b>1,87</b>
	Exp.	-	1,19 / <b>2,48</b>	-

TABLEAU 3.2 – Énergies de surface  $\gamma^{(111)}$ ,  $\gamma^{(100)}$ , et  $\gamma^{(110)}$  en eV/at. et en J.m<sup>2</sup> des métaux purs Co et Pt calculées en LDA, en GGA, et déterminées expérimentalement.

Pour résumer, la LDA reproduit mal les énergies de cohésion expérimentales du Co et du Pt, alors que les énergies de surface respectent la bonne hiérarchie pour obtenir la ségrégation du Pt sur les surfaces (111) et (100), et celle du Co sur la surface (110). Quant à la GGA, elle reproduit mieux l'énergie de cohésion du Pt mais favorise systématiquement la ségrégation du Pt. Sachant que la ségrégation du Co sur la surface (110) peut dépendre d'un effet de taille, nous choisissons la GGA. Cependant, l'énergie de cohésion du Co reste problématique en DFT, ce qui nous amène à procéder à un ajustement "hybride" entre DFT et expérience.

**Paramètre de maille et énergie de cohésion du Co.** Le calcul du paramètre de maille et de l'énergie de cohésion de différents métaux de transition en GGA nous a permis de mettre en évidence deux tendances : le paramètre de maille est surestimé de 2% et l'énergie de cohésion est sous-estimée de 6% par rapport à l'expérience, sauf pour Co et Au<sup>2</sup>. De ce fait, les écarts des paramètres de maille et des énergies de cohésion entre les métaux sont assez bien respectés en GGA par rapport à l'expérience, sauf bien entendu pour le Co. C'est pourquoi, nous allons fixer ces deux valeurs afin de respecter l'écart expérimental entre le Co et le Pt. Soit un misfit de 10% avec le Pt, et une différence d'énergie de cohésion de 1,47 eV/at.

2. Il a été montré que l'énergie de cohésion du Co [14, 16] et de l'Au [17] sont particulièrement délicat à reproduire en DFT-GGA.

L'énergie de cohésion du Co est donc devenue une variable ajustable dans la paramétrisation du potentiel Co-Pt, ce qui conduit à la GGA\* : forme hybride entre résultats expérimentaux et calculs DFT-GGA.

		$a$ (Å)	$E_{\text{coh}}$ (eV/at.)
Co	GGA	3,52 (1%)	-5,35 (20%)
	GGA*	3,60 (2%)	-4,90 (12%)
	Exp.	3,54	-4,39
Pd	GGA	3,96 (2%)	-3,71 (5%)
	Exp.	3,89	-3,89
Pt	GGA	3,98 (2%)	-5,53 (6%)
	Exp.	3,92	-5,86
Ag	GGA	4,16 (2%)	-2,725 (6%)
	Exp.	4,09	-2,95
Au	GGA	4,18 (2%)	-3,04 (20%)
	Exp.	4,08	-3,81

TABLEAU 3.3 – Paramètre de maille  $a$ , et énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$  de différents métaux calculés en DFT-GGA et déterminés expérimentalement. Pour le Co, GGA\* est un résultat hybride entre la DFT-GGA et l'expérience. Les nombres entre parenthèses correspondent à la différence (en %) entre calculs DFT-GGA et valeurs expérimentales : surestimation pour le paramètre de maille et sous-estimation pour l'énergie de cohésion.

### 3.1.1.2 Alliage

Comme pour les métaux purs, une maille unité de 4 atomes avec un maillage en  $k$ -points de  $18 \times 18 \times 18$  selon la direction  $x$ ,  $y$ , et  $z$  est suffisante pour calculer l'enthalpie de formation des phases L1<sub>0</sub> et L1<sub>2</sub>. En revanche, dans le cas d'une impureté, la taille de boîte de simulation est multipliée par 2 dans la direction  $x$  et  $y$ , par 3 dans la direction  $z$  soit un maillage en  $k$ -points de  $9 \times 9 \times 6$  comprenant 48 atomes.

**Volume.** L'enthalpie de mélange est définie comme :

$$\Delta H_{\text{mix}}^{A_n B_m} = \frac{E_{\text{slab}}^{A_n B_m} - nE_{\text{coh}}^A - mE_{\text{coh}}^B}{n + m} \quad (3.1)$$

où  $n$  est le nombre d'atomes  $A$  et  $m$  le nombre d'atomes  $B$  caractérisant la concentration  $c = \frac{m}{n+m}$ . Pour des structures ordonnées, en l'occurrence aux stœchiométries Co<sub>3</sub>Pt, CoPt, et CoPt<sub>3</sub> cette enthalpie de mélange devient une enthalpie de formation, comme définie dans le chapitre précédent. Dans les limites diluées, l'enthalpie de solution d'un atome  $B$  dans une matrice d'atomes  $A$  est déduite du calcul de l'enthalpie de permutation définie par :

$$\Delta H_{\text{perm}}^{A \rightarrow B} = E_{\text{slab}}^{A_{n-1} B_1} - E_{\text{slab}}^{A_n} \quad (3.2)$$

qui traduit la différence d'énergie entre une boîte contenant  $(n - 1)$  atomes de  $A$  et 1 atome  $B$  et une boîte contenant  $n$  atomes de  $A$ . On en déduit donc l'enthalpie de solution définie par :

$$\Delta H_{\text{sol}}^{A(B)} = \Delta H_{\text{perm}}^{A \rightarrow B} + (E_{\text{coh}}^A - E_{\text{coh}}^B) \quad (3.3)$$

L'enthalpie de mélange des phases ordonnées et l'enthalpie de solution dans les limites diluées Co(Pt) et Pt(Co) sont reportées dans le tableau 3.4.

		$\Delta H$ (meV/at.)	$a$ (Å)
Co(Pt)	GGA	-84	3,52
	Exp.	-650	3,54
Co <sub>3</sub> Pt	GGA	-62	3,67
	Exp.	-	3,66
CoPt	GGA	-90	3,83
	$c/a$		0,97
	Exp.	-140	3,793
	$c/a$		0,97
CoPt <sub>3</sub>	GGA	-59	3,90
	Exp.	-126	3,85
Pt(Co)	GGA	-290	3,98
	Exp.	-470	3,92

TABLEAU 3.4 – Enthalpies de mélange des phases ordonnées, enthalpies de solution dans les limites diluées, et paramètre de maille calculés en DFT-GGA et déterminés expérimentalement à 900 K (ordonnées pour CoPt et CoPt<sub>3</sub>). Le paramètre de maille dans les limites diluées est celui du métal pur, Co est considéré cfc.

En premier lieu, on constate que l'enthalpie de mélange calculée en DFT-GGA est environ deux fois plus petite que les valeurs expérimentales, c'est encore pire pour l'énergie de solution d'un atome de Pt dans une matrice de Co. Cette différence peut venir de la difficulté à reproduire l'énergie de cohésion du Co en DFT. De plus, les calculs sont fait à 0 K, donc c'est une limite basse par rapport aux valeurs expérimentales déterminées à 900 K (augmentation de l'entropie avec la température conduisant à augmenter l'enthalpie de formation). On remarque également que l'asymétrie n'est pas respectée entre la phase L1<sub>2</sub> du côté riche en Co et celle du côté riche en Pt. Par contre, cette asymétrie est bien respectée pour les enthalpies de solution. De plus, le paramètre de maille est relativement bien reproduit, allant du pur Co au pur Pt en suivant une loi de Végard.

Les interactions de paires effectives (EPIs) dans le modèle d'Ising (cf section 2.1.3) se révèlent fortes utiles pour caractériser un alliage à tendance à l'ordre ou à la démixtion ainsi que des structures ordonnées. En effet, grâce aux EPIs, nous avons établi un diagramme des

états de base sur réseau fcc à l'équiconcentration dépendant de  $V_1$  et  $V_2$  (cf figure 2.1). D'un point de vue numérique, elles sont déterminées dans les limites diluées en faisant la différence d'énergie entre deux impuretés séparées par une distance finie (premiers ou seconds voisins) et ces deux impuretés situées à une distance infinie, au sens qu'elles soient suffisamment lointaines pour ne pas interagir entre elles. Le tableau 3.5 présente les EPIs aux premiers et seconds voisins dans les deux limites diluées.

meV	$V_1$	$V_2$
Co(Pt)	69	16
Pt(Co)	-8	-19

TABLEAU 3.5 – Interactions de paires effectives  $V_1$  et  $V_2$  dans les deux limites diluées.

Du côté riche en Co, les interactions de paires effectives montrent une tendance à l'ordre avec  $V_1 > 0$  et  $V_2 > 0$ , caractérisant une structure  $A_2B_2$ . Or, dans le système Co-Pt, la phase  $L1_0$  est la plus stable à l'équiconcentration. Il est donc nécessaire d'aller au moins jusqu'aux  $V_3$ , avec une valeur positive, pour stabiliser la  $L1_0$  au profit de la  $A_2B_2$ . Du côté riche en Pt, les interactions de paires effectives sont inopérantes à cause de l'interaction entre deux impuretés magnétiques. En effet, pour un système à tendance à l'ordre  $V_1$  et/ou  $V_2$  doivent être positif.

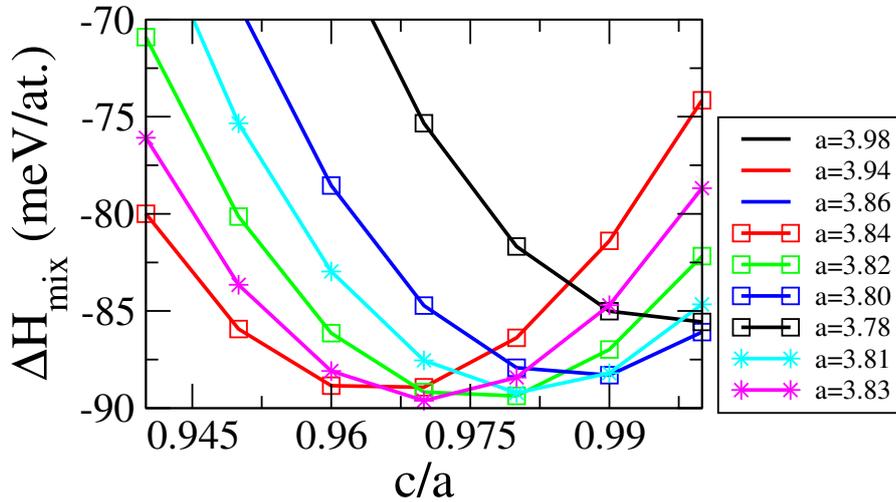


FIGURE 3.2 – Optimisation de la phase tétragonale  $L1_0$  : enthalpie de mélange  $\Delta H_{\text{mix}}$  en fonction du rapport  $c/a$  pour un paramètre de maille  $a$  fixe. Le minimum d'enthalpie est obtenu pour  $a = 3,83 \text{ \AA}$  (courbe magenta) avec  $c/a = 0,97$ .

L'optimisation de la phase tétragonale  $L1_0$  conduit à faire varier le rapport  $c/a$  pour un paramètre de maille  $a$  fixe. Ainsi la figure 3.2 montre que le minimum d'enthalpie de formation est obtenue pour  $c/a = 0,97$ , rapport similaire à celui déterminé expérimentalement. Le calcul en spin polarisé est indispensable pour prendre en compte les effets magnétiques. En

effet, Karoui *et al* [18] ont prouvé que le magnétisme est une force motrice indispensable à l'obtention d'un alliage à tendance à l'ordre : la phase L1<sub>0</sub> a une enthalpie de formation de -0,10 eV/at. alors que cette même phase sans polarisation de spin possède une enthalpie de formation de -0,02 eV/at, rendant ce résultat incompatible avec la température de transition ordre/désordre expérimentale. Ainsi, le magnétisme sera pris en compte de manière implicite dans notre modèle.

**Surfaces.** La boîte de simulation est constituée de 6 plans de 8 atomes (soit 48 atomes) avec un maillage en  $k$ -points  $9 \times 9 \times 1$ , où les deux derniers plans sont fixes pour simuler le volume. Les plans sont considérés "vides" selon la direction  $z$  pour prendre en compte la non périodicité des surfaces.

L'enthalpie de ségrégation est définie comme :

$$\Delta H_p^{\text{seg}} = \Delta H_{\text{perm},p}^{\text{surf}} - \Delta H_{\text{perm}}^{\text{bulk}} \quad (3.4)$$

où  $p$  est l'indice du plan, variant de 0 pour la surface à 3 pour le bulk (i.e. le volume).

Le tableau 3.6 dresse le bilan des enthalpies de ségrégation des surfaces (111) et (100) ( $p = 0$ ) ainsi que des trois premiers plans adjacents ( $p = 1, 2, 3$ ) dans les deux limites diluées. Dans la limite Co(Pt) un signe négatif indique la ségrégation du Pt alors que dans la limite Pt(Co) un signe positif indique la ségrégation du Pt.

meV		$\Delta H_0$	$\Delta H_1$	$\Delta H_2$	$\Delta H_3$
(111)	Co(Pt)	-593	145	-27	0
	Pt(Co)	640	-50	-40	0
(100)	Co(Pt)	-617	7	-60	0
	Pt(Co)	490	-120	-20	0

TABLEAU 3.6 – Enthalpies de ségrégation  $\Delta H_i$  dans les deux limites diluées des surfaces (111) et (100). La surface correspond à  $i = 0$ , la sous-surface à  $i = 1$  et ainsi de suite. Dans la limite Co(Pt)/Pt(Co), un signe négatif/positif indique la ségrégation du Pt.

On observe systématiquement la ségrégation du Pt avec un profil oscillant devenant complètement amorti au quatrième plan (une ségrégation nulle correspond au bulk). L'amplitude des oscillations augmente légèrement quand le nombre de coordination des surfaces diminue.

En surface, les interactions de paires effectives sont modifiées par rapport au volume à cause des liaisons coupées. Elles possèdent une contribution intra-plan  $V_1^{\parallel}$  et inter-plan  $V_1^{\perp}$ <sup>3</sup>.

3. Dans ce cas, nous nous limiterons aux premiers voisins.

D'un point de vue pratique, la contribution parallèle est déterminée en faisant la différence d'énergie entre deux impuretés à la surface situées aux premiers voisins (configuration finale) et deux impuretés suffisamment éloignées pour qu'elles n'interagissent pas entre elles (configuration initiale), toujours dans le plan de surface. La contribution perpendiculaire se calcule par la différence d'énergie entre une configuration finale où une impureté est à la surface, et une impureté à la sous-surface en interaction premiers voisins, et une configuration initiale où une impureté est à la surface et l'autre à la sous-surface mais suffisamment éloignée pour éviter toute interaction.

meV		$V_1^{\parallel}$	$V_1^{\perp}$
(111)	Co(Pt)	105	41
	Pt(Co)	-6	-
(100)	Co(Pt)	59	20
	Pt(Co)	-3	-

TABLEAU 3.7 – Interactions de paires effectives aux premiers voisins intra-plan  $V_1^{\parallel}$  et inter-plan  $V_1^{\perp}$  dans les deux limites diluées des surfaces (111) et (100).

D'après le tableau 3.7, les interactions de paires effectives à la surface sont renforcées par rapport à celle du volume, du moins du côté riche en Co où les données sont exploitables.

### 3.1.2 SMA : une procédure d'ajustement auto-cohérente

Les paramètres des interactions homo-atomiques sont ajustés sur l'énergie de cohésion, le paramètre de maille, les constantes élastiques  $B$ ,  $c_{44}$ , et  $c'$ , les énergies de surface (111), (100), et (100). Au final, il y a 6 équations (3 pour les constantes élastiques et 3 pour les énergies de surface) pour 4 inconnues, ce qui rend l'ajustement possible.

Dans le cas des interactions hétéro-atomiques, les paramètres  $A$  et  $\xi$  sont ajustés sur les énergies de solution et de formation et  $p$  et  $q$  sont la moyenne arithmétique des métaux purs, le rayon de coupure  $r^{\text{cut}}$  dépend de celui des métaux purs. Dans la plupart des cas, les températures de transition ordre/désordre sont utilisées pour également ajuster ces deux paramètres. Par l'intermédiaire de la relation universelle (2.44), on peut avoir une idée de l'enthalpie de formation de la phase  $L1_0$  qu'il faut viser :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{form}}^{\text{L1}_0} &= -\frac{40}{9} k_B T_c^{\text{exact}} \\ &= -420 \text{ meV/at.} \end{aligned}$$

La relation ci-dessus est issue d'un modèle sur réseau et donne seulement une estimation de l'enthalpie de formation qu'il faut viser pour atteindre la température de transition

L1<sub>0</sub>/A1 expérimentale. Cette estimation est trois fois plus grande que la valeur expérimentale ( $\Delta H_{\text{form}}^{\text{L1}_0} = -140$  meV/at.).

L'ajustement du potentiel SMA, aussi bien les interactions homo-atomiques que les interactions hétéro-atomiques, est une procédure auto-cohérente. C'est-à-dire, qu'une fois un jeu de paramètres établi, il faut vérifier qu'il reproduit bien le cahier des charges : les énergies de surface conduisant à la ségrégation de la bonne espèce pour les interactions homo-atomiques, les phases ordonnées et les  $T_c$  pour les paramètres mixtes. Si c'est le cas, ce jeu de paramètres est conservé, sinon il faut en établir un nouveau.

### 3.1.2.1 Métaux purs

Dans la section 2.1.4 du chapitre 2 nous avons explicité le calcul permettant d'obtenir le potentiel SMA. Dans le cas des métaux purs :

$$E_i = - \sqrt{\xi^2 \sum_{j, r_{ij} < r^{\text{cut}}} e^{-2q \left( \frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right)} + \sum_{j, r_{ij} < r^{\text{cut}}} A e^{-p \left( \frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right)}} \quad (3.5)$$

où  $r_{ij}$  est la distance entre le site  $i$  et le site  $j$ . Le nombre de voisins  $j$  du site  $i$  dépend du rayon de coupure  $r^{\text{cut}}$ . Afin de ne pas annuler soudainement les interactions au-delà du rayon de coupure, nous appliquons un polynôme d'ordre 5 entre  $r^{\text{cut}}$  et  $r^{\text{cut}*}$  pour raccorder continûment le potentiel à zéro en  $r^{\text{cut}*}$ .  $r^0$  est la distance d'équilibre dans le volume entre atomes premiers voisins. Les paramètres  $A$ ,  $\xi$ ,  $p$  et  $q$  des métaux purs sont ajustés sur l'énergie de cohésion, le paramètre de maille, les constantes élastiques  $B$ ,  $c_{44}$ , et  $c'$ , et les énergies des surfaces (111), (100), et (110). D'après l'équation (3.5), dans un volume périodique, l'énergie de cohésion s'exprime :

$$E_{\text{coh}} = - \xi \sqrt{Z_1 + Z_2 e^{-\frac{q}{2}(d_2-1)} + Z_3 e^{-\frac{q}{2}(d_3-1)} + \dots} + A \left( Z_1 + Z_2 e^{-p(d_2-1)} + Z_3 e^{-p(d_3-1)} + \dots \right) \quad (3.6)$$

où  $Z_j$  est le nombre de coordination aux  $j^{\text{emes}}$  voisins et  $d_j = \frac{r_j}{r^0}$ , est la distance normalisée aux  $j^{\text{emes}}$  voisins, représentés dans le tableau 3.8.

cf	$Z_1$	$d_1$	$Z_2$	$d_2$	$Z_3$	$d_3$
bulk	12	1	6	$\sqrt{2}$	24	$\sqrt{3}$

TABLEAU 3.8 – Nombre de coordination  $Z_j$  et distance inter-atomique  $d_j$  aux  $j^{\text{emes}}$  voisins ( $j = 1, 2, 3$ ) dans le réseau cfc.

La distance d'équilibre, i.e. le paramètre de maille, correspond au minimum d'énergie

potentielle, soit :

$$\left. \frac{\partial E_i}{\partial r_{ij}} \right|_{r_{ij}=r^0} = 0 \quad (3.7)$$

En développant cette dérivée, on obtient :

$$A = \frac{E_{\text{coh}} q Q'_n}{q P_n Q'_n - p P'_n Q_n}, \quad \xi = \frac{E_{\text{coh}} p P'_n \sqrt{Q_n}}{q P_n Q'_n - p Q_n P'_n} \quad (3.8)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} P_n = \sum_{j=1}^n Z_j e^{-p(d_j-1)} \\ Q_n = \sum_{j=1}^n Z_j e^{-\frac{q}{2}(d_j-1)} \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} P'_n = \sum_{j=1}^n Z_j d_j e^{-p(d_j-1)} \\ Q'_n = \sum_{j=1}^n Z_j d_j e^{-\frac{q}{2}(d_j-1)} \end{array} \right.$$

Soit deux relations où  $A$  et  $\xi$  sont exprimés en fonction des paramètres  $p$  et  $q$  (à déterminer), ainsi que de l'énergie de cohésion et du paramètre de maille déterminés en DFT, du moins pour le Pt. Dans le cas du Co, l'énergie de cohésion est un paramètre ajustable. À cela s'ajoute deux conditions :  $q > 2$  pour éviter une contraction avec la température et  $3 < \frac{p}{q} < 5$  [8].

La tableau 3.9 résume les différentes données du volume des métaux purs Co et Pt. L'énergie de cohésion est déterminée de telle sorte que les énergies de surface reproduisent au mieux les valeurs expérimentales, tout en gardant un écart  $\Delta E_{\text{coh}}$  comparable à l'expérience : dans ce cas,  $\Delta E_{\text{coh}}^{\text{SMA}} = 0,63$  eV/at. comparé à  $\Delta E_{\text{coh}}^{\text{exp}} = 1,41$  eV/at. Les constantes élastiques du Pt sont déterminées avec l'énergie de cohésion et le paramètre de maille (via les équations de l'annexe B) calculés en DFT-GGA, ce qui donne un écart d'environ 30% entre SMA et expérience. Toutes les valeurs SMA ont été calculées jusqu'aux troisièmes voisins et le potentiel est raccordé à zéro par un polynôme d'ordre cinq aux quatrièmes voisins.

		$a$	$E_{\text{coh}}$	$B$	$c_{44}$	$c'$	$c_{44}/c'$
Co	DFT-GGA	3,52	-5,35	-	-	-	-
	SMA	3,60	-4,90	196	88	26	3,3
	Exp. (hc)	3,54	-4,45	195	82	-	-
Pt	DFT-GGA	3,98	-5,53	-	-	-	-
	SMA	3,98	-5,53	203	105	37	2,8
	Exp. (cfc)	3,92	-5,86	288	77	52	1,5

TABEAU 3.9 – Paramètre de maille  $a$  en Å, énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$  en eV/at., constantes élastiques  $B$ ,  $c_{44}$  et  $c'$  en GPa des métaux purs Co et Pt calculés en DFT-GGA, en SMA, et déterminés expérimentalement [19, 20]. Les structures sont cfc sauf pour le Co expérimental, qui est hc.

**Surfaces.** Comme nous l'avons vu dans la section 3.1.1.1, les énergies de surface se révèlent primordiales pour déterminer l'espèce ségrégeante, i.e.  $\gamma_{\text{Pt}} < \gamma_{\text{Co}}$  signifie en général que le Pt ségrége. L'énergie de surface est la différence entre l'énergie d'un slab de surface et l'énergie du bulk :

$$\gamma^{(\text{surf})} = E^{(\text{surf})} - E^{\text{bulk}} \quad (3.9)$$

où (surf) correspond à la surface (111), (100), ou (110). Comme pour les trois équations précédentes, l'énergie de surface dépend des paramètres  $A$ ,  $\xi$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $E_{\text{coh}}^{\text{Co}}$ .

(eV/at.) / ( $\mathbf{J.m^2}$ )		$\gamma^{(111)}$	$\gamma^{(100)}$	$\gamma^{(110)}$
Co	DFT-GGA	0,68 / <b>2,03</b>	0,96 / <b>2,47</b>	1,31 / <b>2,40</b>
	SMA	0,54 / <b>1,54</b>	0,67 / <b>1,66</b>	1,00 / <b>1,75</b>
	Exp. (hc)	-	1,00 / <b>2,59</b>	-
Pt	DFT-GGA	0,64 / <b>1,50</b>	0,91 / <b>1,85</b>	1,31 / <b>1,87</b>
	SMA	0,51 / <b>1,20</b>	0,67 / <b>1,36</b>	1,02 / <b>1,46</b>
	Exp. (cfc)	-	1,19 / <b>2,48</b>	-

TABLEAU 3.10 – Énergies de surface  $\gamma^{(111)}$ ,  $\gamma^{(100)}$ , et  $\gamma^{(110)}$  en eV/at. et  $\mathbf{J.m^2}$  des métaux purs Co et Pt calculées en DFT-GGA, en SMA et expérimentales.

En SMA, les énergies de surface de Pt et de Co sont très proches, du moins exprimées en eV/at. En  $\mathbf{J.m^2}$ , l'énergie de surface du Pt est plus faible que celle du Co pour les surfaces (111) et (100), tandis que c'est l'inverse pour la surface (110). Une des limitations du potentiel SMA est de sous-estimer les énergies de surface [21] par rapport aux valeurs expérimentales : on peut soit remplacer la racine carré du terme attractif par une puissance  $\alpha$  [22], ou bien avoir un rayon de coupure plus grand. Dans cette étude, la deuxième option est privilégiée.

**Résumé.** Au final  $A$  et  $\xi$  dépendent de  $p$ ,  $q$ , et  $E_{\text{coh}}^{\text{Co}}$ , il n'y a donc que trois paramètres à ajuster pour 6 équations : 3 sur les constantes élastiques et 3 sur les énergies de surface. Le tableau 3.11 présente les six paramètres nécessaires pour complètement définir le potentiel SMA des métaux Co et Pt.

	$p$	$q$	$A$ (eV)	$\xi$ (eV)	$r^{\text{cut}}$ (3) (Å)	$r^{\text{cut}*}$ (4) (Å)
Co	8,6420	2,3000	0,1582	1,8443	4,4091	5,0912
Pt	10,7960	3,1976	0,1993	2,2318	4,8745	5,6286

TABLEAU 3.11 – Paramètres SMA des interactions homo-atomiques des métaux Co et Pt, les chiffres entre parenthèses indiquent la distance  $j^{\text{emes}}$  voisins.

Les paramètres du tableau 3.11 sont implémentés dans l'équation (3.5) afin d'obtenir la figure 3.3, du moins les courbes bleues. On voit également le potentiel SMA des métaux purs

des deux anciennes paramétrisations : en noir ajusté sur les valeurs expérimentales [5] et en rouge ajusté sur des calculs DFT-GGA [7]. Cette représentation permet de montrer l'effet du rayon de coupure sur la forme du potentiel.

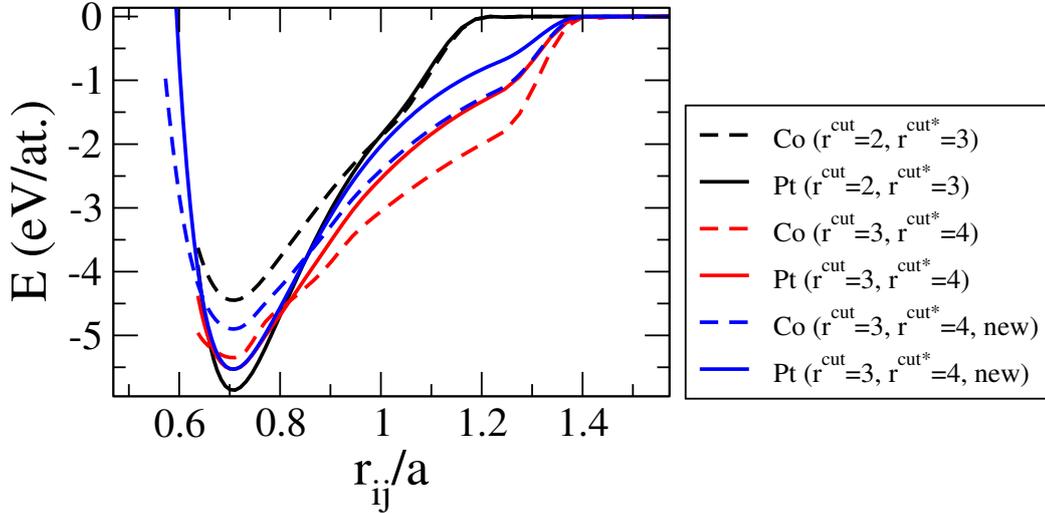


FIGURE 3.3 – Potentiel SMA : énergie  $E$  en fonction de la distance normalisée  $r_{ij}/a$ , où  $r_{ij}$  est la distance entre un atome  $i$  et un atome  $j$ , et  $a$  le paramètre de maille du métal considéré ; en pointillés le Co, et en traits pleins le Pt. En noir le potentiel ajusté sur les valeurs expérimentales [6], en rouge le potentiel ajusté sur des calculs DFT-GGA [7], en bleu le nouveau potentiel [23].

Le nouveau potentiel SMA, ajusté de façon hybride entre DFT et expérience est intermédiaire entre celui purement ajusté sur l'expérience et celui purement ajusté sur la DFT.

### 3.1.2.2 Alliage

Le potentiel SMA généralisé au cas des alliages est donné pour un atome de type  $\alpha$  ( $=A$  ou  $B$ ) au site  $i$  par :

$$E_i^\alpha = - \sqrt{\sum_{j, r_{ij} < r_{\alpha\beta}^{\text{cut}}} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}^0} - 1 \right)}} + \sum_{j, r_{ij} < r_{\alpha\beta}^{\text{cut}}} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}^0} - 1 \right)} \quad (3.10)$$

L'objet de cette section est de présenter l'ajustement des interactions hétéro-atomiques, via les paramètres  $\xi_{\alpha\beta}$  et  $A_{\alpha\beta}$ . Les paramètres  $q_{\alpha\beta}$  et  $p_{\alpha\beta}$  sont la moyenne arithmétique des deux métaux purs.  $r_{ij}$  est la distance entre un site  $i$  et un site  $j$ ,  $r_{ij}^0$  est la distance premiers voisins dans le volume (diamètre atomique de l'élément si  $\alpha = \beta$ , diamètre moyen entre les deux éléments si  $\alpha \neq \beta$ ), et  $r_{\alpha\beta}^{\text{cut}}$  est un rayon de coupure du même type que décrit dans le cas des métaux purs.

Les interactions mixtes sont ajustées pour reproduire les températures de transition ordre

désordre  $T_c$  expérimentales ( $L1_0$  :  $T_c = 1100$  K) et l'asymétrie entre la phase  $\text{Co}_3\text{Pt}$  (800 K) et  $\text{CoPt}_3$  (1000 K). Le potentiel paramétré par Goyhenex *et al* [5] a été ajusté sur les enthalpies de solution expérimentales<sup>4</sup> donnant une asymétrie inverse au diagramme de phase expérimental, et une  $T_c$  à  $\text{CoPt}_3$  très petite (tableau de la figure 3.4). Une autre possibilité pour reproduire les  $T_c$  est d'ajuster les termes croisés sur les interactions de paires effectives  $V_1$  et  $V_2$  calculées en DFT-GGA, du moins du côté  $\text{Co}(\text{Pt})$  où ils sont opérants. Cependant, cela n'assure en aucun cas d'avoir la bonne asymétrie.

		$\Delta H$ (meV/at.)	$a$ (Å)
Co(Pt)	DFT-GGA	-84	3,52
	SMA	-844	3,60
	Exp.	-650	3,54
Co <sub>3</sub> Pt	DFT-GGA	-62	3,67
	SMA	-210	3,79
	Exp.	-	3,66
CoPt	DFT-GGA	-90	3,83
	$c/a$		0,97
	SMA	-320	3,93
	$c/a$		0,98
	Exp.	-140	3,793
CoPt <sub>3</sub>	DFT-GGA	-59	3,90
	SMA	-245	3,96
	Exp.	-126	3,85
Pt(Co)	DFT-GGA	-290	3,98
	SMA	-1061	3,98
	Exp.	-470	3,92

TABLEAU 3.12 – Enthalpies de mélange des phases ordonnées, enthalpies de solution dans les limites diluées, et paramètre de maille calculés en DFT-GGA, en SMA, et déterminés expérimentalement. Le paramètre de maille dans les limites diluées est celui du métal pur, Co est considéré cfc.

Pour obtenir l'asymétrie expérimentale il faut viser des enthalpies de solution asymétriques, dans le même sens que celles calculées en DFT-GGA dans le but de déstabiliser la phase  $\text{Co}_3\text{Pt}$  au profit de la phase  $\text{CoPt}_3$ . Ce qui est en accord avec le diagramme de phase expérimental, mais inverse par rapport aux enthalpies de solution expérimentales (tableau 3.12). De plus, les faibles valeurs des enthalpies de solution calculées en DFT-GGA et des enthalpies de formation des phases ordonnées par rapport à l'expérience (de l'ordre d'un facteur 2, et encore pire pour  $\text{Co}(\text{Pt})$ ) impliquent des  $T_c$  trop faibles. En SMA, nous surestimons donc déli-

4. Expérimentalement, l'enthalpie de solution d'une impureté d'un métal  $B$  dans un métal  $A$  s'obtient à partir de la pente à l'origine de l'enthalpie de mélange d'un alliage  $A - B$ . Soit :

$$\Delta H_{\text{sol}}^{A(B)} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta H_{\text{mix}}^{A_{1-c}B_c}}{c(1-c)} \quad (3.11)$$

où  $c$  est la concentration en  $B$  de l'alliage. L'enthalpie de solution est positive pour un alliage à tendance à la démixtion, négative pour un alliage à tendance à l'ordre.

bérement les enthalpies de solution et de formation <sup>5</sup> (d'un facteur 2 environ) pour obtenir des températures de transition ordre/désordre comparables à l'expérience. À l'aide de l'équation (2.44) reliant l'enthalpie de formation de la phase  $L1_0$  à la température de transition  $L1_0/A1$ , on obtient  $T_c \approx 830$  K, ce qui semble raisonnable pour sélectionner ce jeu de paramètres et le vérifier par des simulations Monte Carlo. En revanche, pour obtenir une  $T_c$  de l'ordre de la valeur expérimentale, il faudrait une enthalpie de formation d'au moins  $-420$  meV/at., ce qui est nettement plus grand que la valeur calculée en DFT ou bien expérimentale.

Les différentes enthalpies ainsi que la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration calculées en DFT-GGA, en SMA et déterminées expérimentalement sont reportées dans le tableau 3.12. Nous remarquons que le SMA reproduit bien la tétragonalisation de la phase  $L1_0$ .

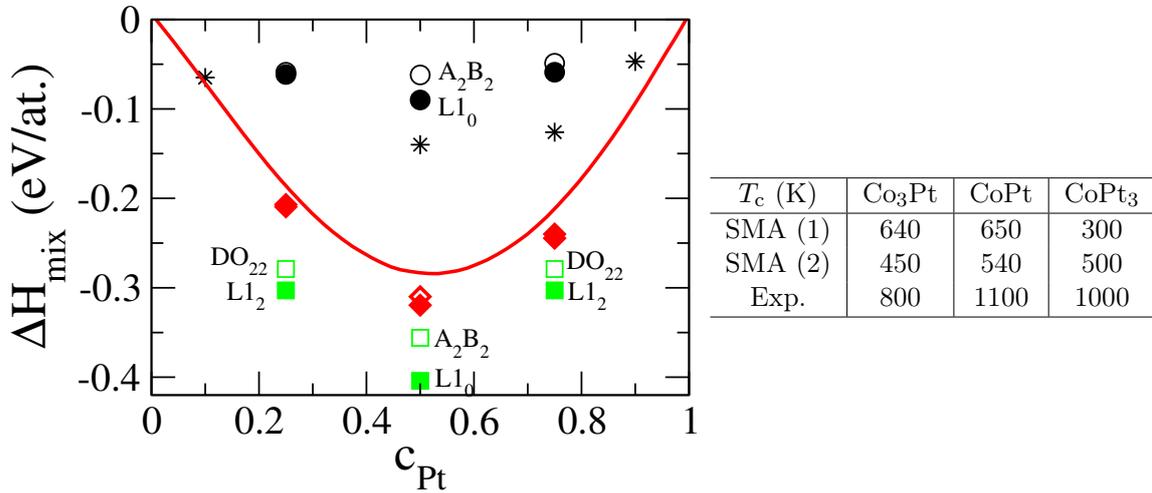


FIGURE 3.4 – Enthalpie de mélange de l'alliage Co-Pt aux stoechiométries  $Co_3Pt$ ,  $CoPt$ , et  $CoPt_3$  ainsi que les températures de transition ordre/désordre correspondantes (tableau). Les ronds noirs correspondent aux calculs DFT, les étoiles noires aux données expérimentales à 900 K (ordonnées pour  $CoPt$  et  $CoPt_3$ ), les losanges rouges aux potentiel SMA à 0 K, les carrés verts aux TBIM à 0 K [7]. Les symboles pleins représentent les phases  $L1_0$  et  $L1_2$  alors que les symboles vides représentent les phases  $DO_{22}$  et  $A_2B_2$ . La courbe rouge correspond au potentiel SMA dans l'état désordonné à 800 K.

La figure 3.4 (gauche) représente graphiquement les enthalpies de solution et de formation calculées en DFT-GGA, en SMA, en TBIM, et déterminées expérimentalement. Nous remarquons que les phases à double mailles (i.e.  $A_2B_2$  et  $DO_{22}$ ), représentées par des symboles vides, sont moins stables que les phases à maille simple (i.e.  $L1_0$  et  $L1_2$ ), représentées par des symboles pleins, quel que soit le modèle énergétique utilisé. L'effet de la température est caractérisé à 800 K en SMA dans l'état désordonné par la courbe rouge, montrant que

5. En SMA, L'enthalpie de solution ainsi que les enthalpies de formation des phases  $L1_0$  et  $L1_2$  sont déterminées explicitement jusqu'aux seconds voisins dans [24].

l'enthalpie de mélange diminue (en valeur absolue) quand la température augmente. Enfin, dans le tableau de droite, les  $T_c$  des deux potentiels SMA et expérimental sont représentées. Comme mentionné précédemment, le SMA (1) ne reproduit pas l'asymétrie expérimentale et a une  $T_c$  très basse à la stœchiométrie  $\text{CoPt}_3$ . En revanche, le SMA (2) a la bonne asymétrie mais avec des  $T_c$  (calculées en Monte Carlo) environ deux fois plus petites que l'expérience.

Le tableau 3.13 présente les interactions de paires effectives calculées en SMA jusqu'aux troisièmes voisins dans les deux limites diluées comparées aux calculs DFT. Nous remarquons que  $V_1 > V_2 > V_3 > 0$  quelle que soit la limite diluée, du moins en SMA, avec pour conséquence un alliage à tendance à l'ordre et une structure  $\text{L1}_0$  à l'équiconcentration. À noter que la limite diluée en Pt n'est pas représentative en DFT. Par contre nous n'obtenons pas un bon accord entre les enthalpies de permutation calculées par les deux approches, et ceux, même pour la limite  $\text{Pt}(\text{Co})$ . Nous persistons malgré tout avec ce jeu de paramètres pour caractériser le volume sur toute la gamme de concentration par simulations Monte Carlo.

meV		$V_1$	$V_2$	$V_3$	$\Delta H_{\text{perm}}$
Co(Pt)	DFT-GGA	-8	-19	-	-260
	SMA	68	20,5	15	-1061
Pt(Co)	DFT-GGA	69	16	-	110
	SMA	72	13,5	5	-431

TABLEAU 3.13 – Interactions de paires effectives  $V_1$ ,  $V_2$ , et  $V_3$  et enthalpies de permutation  $\Delta H_{\text{perm}}$  dans les deux limites diluées calculées en DFT-GGA et en SMA.

**Résumé de la paramétrisation SMA.** Les paramètres des interactions homo et hétéro-atomiques issues de la procédure d'ajustement du potentiel SMA sont représentés dans le tableau 3.14, et comparés à ceux du potentiel paramétré sur les valeurs expérimentales.

Para.	$\alpha - \beta$	$p_{\alpha\beta}$	$q_{\alpha\beta}$	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$\xi_{\alpha\beta}$ (eV)	$r_{\alpha\beta}^{\text{cut}}$ (Å)	$r_{\alpha\beta}^{\text{cut}*}$ (Å)
(1) Rossi <i>et al</i> [6]	Co-Co	8,8000	2,9600	0,1888	1,9066	3,5400	4,3300
	Pt-Pt	11,1400	3,6800	0,2424	2,5060	3,9200	4,8000
	Co-Pt	9,9700	3,3200	0,2447	2,3848	3,9200 (2)	4,3300 (3)
(2) Front <i>et al</i> [23]	Co-Co	8,6420	2,3000	0,1582	1,8443	4,4091	5,0912
	Pt-Pt	10,7960	3,1976	0,1993	2,2318	4,8745	5,6286
	Co-Pt	9,7190	2,7488	0,2750	2,4880	4,8745 (3)	5,0912 (4)

TABLEAU 3.14 – Paramètres SMA des interactions homo et hétéro-atomiques de l'ancienne [6] et de la nouvelle étude [23]. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux  $j^{\text{èmes}}$  voisins ( $j = 2, 3, 4$ ).

Comparé au potentiel élaboré par Rossi *et al*, les paramètres des interactions homo-atomiques de notre potentiel sont plus petits car l'énergie de cohésion du Co et du Pt sont, en valeurs absolues, plus petites. En revanche, en ce qui concerne les interactions hétéro-atomiques,  $A$  et  $\xi$  sont plus élevés afin d'augmenter la valeur des  $T_c$ .

### 3.1.3 Application du potentiel au volume

Le jeu de paramètres est sélectionné pour répondre aux exigences de l'ajustement basé sur des calculs DFT-GGA et sur des observations expérimentales. Nous vérifions maintenant à l'aide de simulations Monte Carlo que les propriétés d'ordre, via une analyse en sous-réseaux, sont bien respectées par notre potentiel, en le testant sur toute la gamme de concentration.

#### 3.1.3.1 Les sous-réseaux : un outil d'analyse puissant

À haute température ou dans les phases diluées, les alliages adoptent une phase désordonnée notée A1. Lorsqu'on abaisse la température, dans les phases concentrées, certains alliages s'ordonnent selon des phases caractéristiques. Pour mettre en valeur ces phases ordonnées, on décompose le réseau en sous-réseaux, dont le nombre minimum est quatre pour le réseau cubique faces centrées.

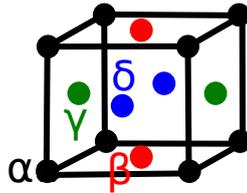


FIGURE 3.5 – Les quatre sous-réseaux du réseau cfc :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .

Considérons un alliage  $A_{1-c}B_c$ . À l'équiconcentration, la phase  $L1_0$  se présente comme une alternance de plans purs selon une direction  $[100]$  et adopte une maille tétragonale. Aux concentrations,  $c = 0,25$  et  $c = 0,75$ , la structure cubique  $L1_2$  se présente comme une alternance de plans purs et de plans mixtes selon une direction  $[100]$  et reste cubique.

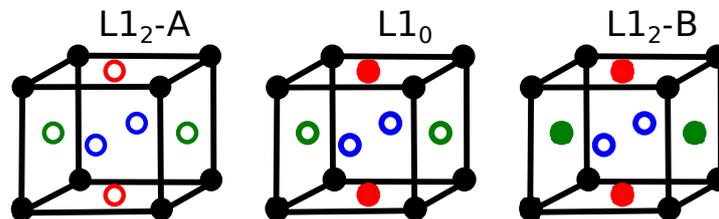


FIGURE 3.6 – Structures ordonnées, pour un alliage de type  $A - B$ , caractérisées par les sous-réseaux. Un cercle plein indique que le sous-réseau est occupé par un atome  $B$ , alors qu'un cercle vide indique que le sous-réseau est occupé par un atome  $A$ . De gauche à droite, la structure  $L1_2$  riche en  $A$ , la  $L1_0$ , et la  $L1_2$  riche en  $B$ .

Toutes ces phases peuvent être caractérisées par l'occupation de leurs sous-réseaux. Si on note  $c^i$  ( $i \equiv \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ), les occupations en une espèce  $B$  des quatre sous-réseaux de la maille cfc, alors on a l'identification suivante :

- La phase A1 est caractérisée par les quatre sous-réseaux occupés de façon identique :  $c^\alpha = c^\beta = c^\gamma = c^\delta$ .
- La phase L1<sub>2</sub> est caractérisée par un sous-réseau distinct et trois sous-réseaux occupés de façon identique :  $c^\alpha \neq c^\beta = c^\gamma = c^\delta$ . Pour la phase stoechiométrique A<sub>3</sub>B,  $c^\alpha = 1$  et  $c^\beta = c^\gamma = c^\delta = 0$ . Alors que du côté riche en B,  $c^\alpha = c^\beta = c^\gamma = 1$  et  $c^\delta = 0$ .
- La phase L1<sub>0</sub> est caractérisée par quatre sous-réseaux occupés deux à deux de façon identique :  $c^\alpha = c^\beta \neq c^\gamma = c^\delta$ . Pour la phase stoechiométrique AB,  $c^\alpha = c^\beta = 1$  et  $c^\gamma = c^\delta = 0$ .

Certaines phases comme la A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> nécessitent une maille plus grande. Ce type de structure n'est pas stable pour les systèmes étudiés.

### 3.1.3.2 Diagramme de phase volumique

Nous effectuons des simulations Monte Carlo dans l'ensemble pseudo-grand canonique (précédemment décrit dans 2.2.4), en augmentant (ou en diminuant) progressivement la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  afin de balayer toute la plage de concentration en partant d'un système pur en Co (ou en Pt) pour arriver à un système pur en Pt (ou en Co).

La figure 3.7 illustre un exemple d'isotherme à 300 K. En haut, la différence de potentiel chimique en fonction de la concentration  $C_{Pt}$  indique que les différents plateaux verticaux représentent une structure ordonnée, caractérisée par l'occupation des sous-réseaux. Du côté riche en Co, la superposition des quatre sous-réseaux indique une solution solide, puis à  $C_{Pt} \approx 0,25$ , le sous-réseau  $\alpha$  est totalement occupé en Pt alors que les trois autres sont occupés en Co, caractéristique d'une structure L1<sub>2</sub> riche en Co. À l'équiconcentration, la phase L1<sub>0</sub> est caractérisée par deux sous-réseaux occupés en Pt ( $\alpha$  et  $\beta$ ) et deux ( $\gamma$  et  $\delta$ ) en Co. Enfin à  $C_{Pt} \approx 0,75$ , on retrouve la structure L1<sub>2</sub> mais riche en Pt, caractérisée par trois sous-réseaux ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) occupés en Pt et un ( $\delta$ ) en Co. Pour finir, tous les sous-réseaux sont superposés caractérisant une solution solide.

Nous remarquons que les structures ordonnées sont stabilisées autour de leur stoechiométrie dans une certaine gamme de concentration, avec pour conséquence des structures plus ou moins parfaites (fautes de stoechiométrie). L'absence de points correspond à des transitions de phase. Autour de 20% et 80% de Pt, aucune phase n'est stabilisée, correspondant à une coexistence de phase (domaine de biphasage). Cela signifie que le Monte Carlo, pour un  $\Delta\mu$  fixe, ne trouve pas de phase à l'équilibre sur une certaine plage de concentration, sauf dans le

cas où la boîte de simulation possède deux phases séparées par une paroi d'antiphase. Hors cela implique un excès d'énergie empêchant la convergence du Monte Carlo vers l'énergie minimum du système. Ainsi les structures ordonnées  $L1_0$  et  $L1_2$  ont bien été reproduites par notre potentiel SMA à 300 K. À présent, il faut vérifier que l'on retrouve l'asymétrie du diagramme de phase expérimental en déterminant les températures de transition ordre/désordre par des simulations Monte Carlo dans l'ensemble canonique.

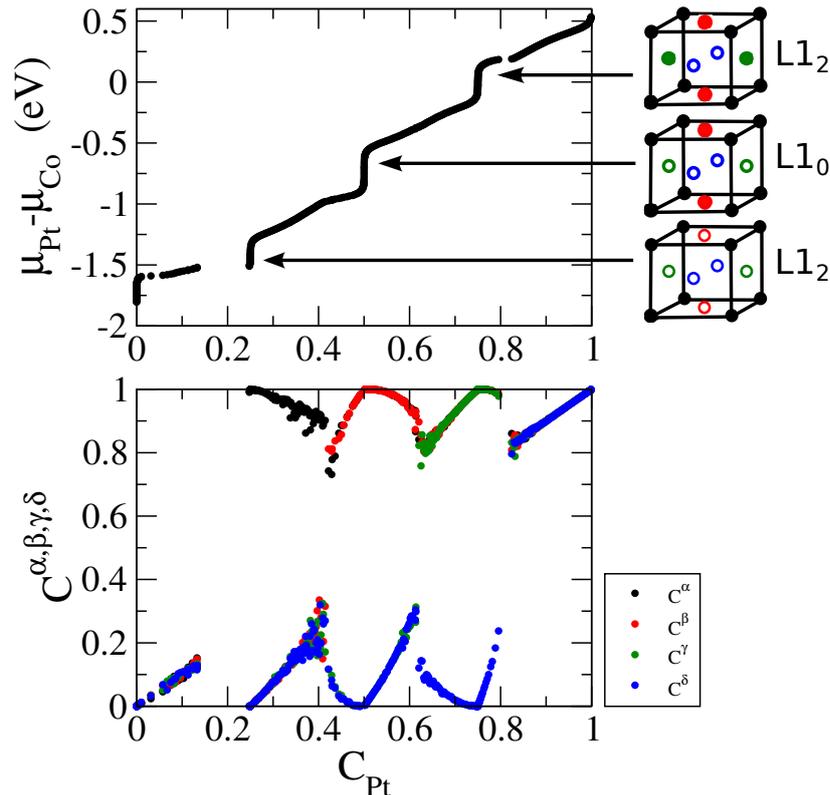


FIGURE 3.7 – Isotherme à 300 K de l'alliage  $Co_{1-c}Pt_c$  obtenue dans l'ensemble pseudo-grand canonique représentant : la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  (haut), et l'occupation des sous-réseaux  $C^i$  ( $i = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) (bas) en fonction de la concentration  $C_{Pt}$ . Chaque structure ordonnée est représentée par l'occupation des sous-réseaux de la maille cfc : un rond plein correspond à un atome de Pt alors qu'un rond vide à un atome de Co.

La figure 3.8 représente l'occupation des sous-réseaux en fonction de la concentration en platine aux stœchiométries  $Co_3Pt$ ,  $CoPt$ , et  $CoPt_3$  ainsi que les structures correspondantes. Partant d'une phase ordonnée à basse température (traits pleins) ou désordonnée à haute température (pointillés), on effectue une rampe en température respectivement positive (chauffage) ou négative (refroidissement).

La phase  $L1_2$  à la stœchiométrie  $Co_3Pt$  devient désordonnée à 500 K en partant de la structure ordonnée alors que, partant d'une structure désordonnée à haute température, la phase s'ordonne à 400 K (le sous-réseau  $\alpha$  est occupé en Pt, les autres sont occupés en Co).

La température de transition ordre/désordre de la phase  $L1_2$  est donc de 450 K, prenant la moyenne entre la température de transition issue du chauffage et celle issue du refroidissement. Cette différence qualifiée d'hystérèse, caractéristique des transitions du premier ordre, est présente pour les stœchiométries  $Co_3Pt$  et  $CoPt$ .

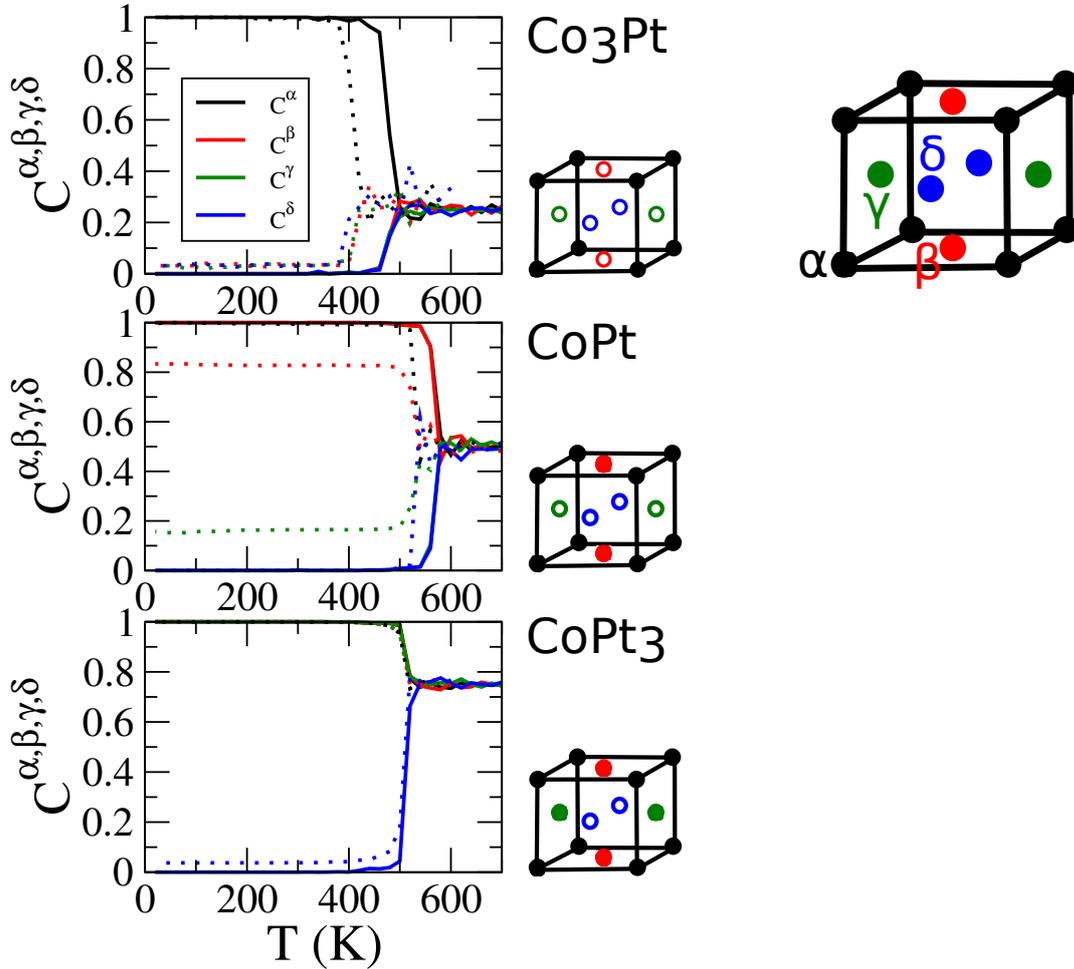


FIGURE 3.8 – Occupation des sous-réseaux  $C^i$  ( $i = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) en fonction de la température  $T$  des stœchiométries  $Co_3Pt$ ,  $CoPt$ , et  $CoPt_3$ , montrant la transition ordre/désordre dans l'ensemble canonique. Les courbes en traits pleins correspondent à une chauffe (partant d'une structure ordonnée) alors que celles en pointillés à un refroidissement (partant d'une structure désordonnée). Pour chaque stœchiométrie, la phase ordonnée est représentée par l'occupation des sous-réseaux de la maille cfc : un rond plein correspond à un atome de Pt alors qu'un rond vide à un atome de Co.

À l'équiconcentration, l'occupation des sous-réseaux issue du refroidissement est partielle, due à la coexistence de deux phases  $L1_0$  d'orientations différentes. Les températures de transition  $L1_0/A1$  et  $L1_2/A1$  du côté riche en Pt sont respectivement de 540 K et de 500 K. L'asymétrie du diagramme de phase est donc bien respectée. En revanche, comparé aux valeurs expérimentales (tableau 3.4), en SMA les  $T_c$  sont sous-estimées de 50% ; ce qui est une des faiblesses de ce modèle énergétique. On ne peut pas ajuster à la fois les énergies de mélange et les températures de transition ordre/désordre, comme mentionné pour le système

Pd-Au [25]. Dans cette optique, l'enthalpie de mélange doit être sur-estimée afin d'obtenir des  $T_c$  raisonnables par rapport à l'expérience. Actuellement, seul un modèle sur réseau [7] reproduit parfaitement les températures de transition ordre/désordre mais avec des enthalpies de mélange bien plus élevées qu'en SMA (figure 3.4). En guise de conclusion partielle, une maxime : on ne peut pas gagner à tous les niveaux, l'essentiel étant de capter qualitativement la physique du système !

En se basant sur l'isotherme 3.7, les limites des domaines de stabilité des phases (correspondant à une absence de points) sont reportées sur un diagramme. Cette opération est répétée avec des isothermes à différentes températures afin de construire le diagramme de phase 3.11. En complément, les transitions de phase sont étudiées dans l'ensemble canonique sur toute la plage de concentration via la méthode de Widom.

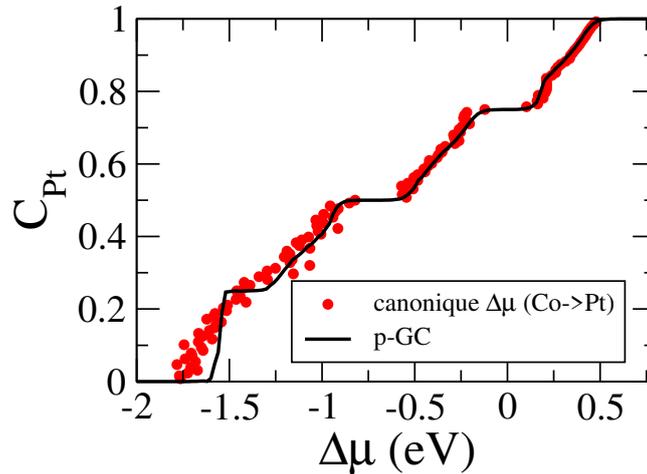


FIGURE 3.9 – Isothermes à 300 K de l'alliage  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  : différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  en fonction de la concentration  $C_{\text{Pt}}$  obtenue dans l'ensemble canonique (points rouges), et dans l'ensemble pseudo-grand canonique (trait noir).

La figure 3.9 compare les isothermes à 300 K issue de l'ensemble pseudo-grand canonique à celle issue de l'ensemble canonique, où une absence de points indique une transition de phase. Nous constatons que les deux courbes sont superposables, et indiquent une structure  $L1_0$  et  $L1_2$  riche en Pt. En revanche, du côté riche en Co, les deux courbes diffèrent, menant même une absence de phase  $L1_2$ .

À basse température ( $T < 300$  K), illustré par la figure 3.10, de nouvelles phases ordonnées à quatre mailles sont caractérisées à  $C_{\text{Pt}} = 0,375$  ( $\text{Co}_5\text{Pt}_3$ ),  $C_{\text{Pt}} = 0,625$  ( $\text{Co}_3\text{Pt}_5$ ),  $C_{\text{Pt}} = 0,875$  ( $\text{CoPt}_7$ ) impactant directement les phases  $L1_2$ ,  $L1_0$  et la solution solide A1 en réduisant le domaine de stabilité de ces phases. Cependant, ces structures à basse températures n'ont

jamais été observé expérimentalement.

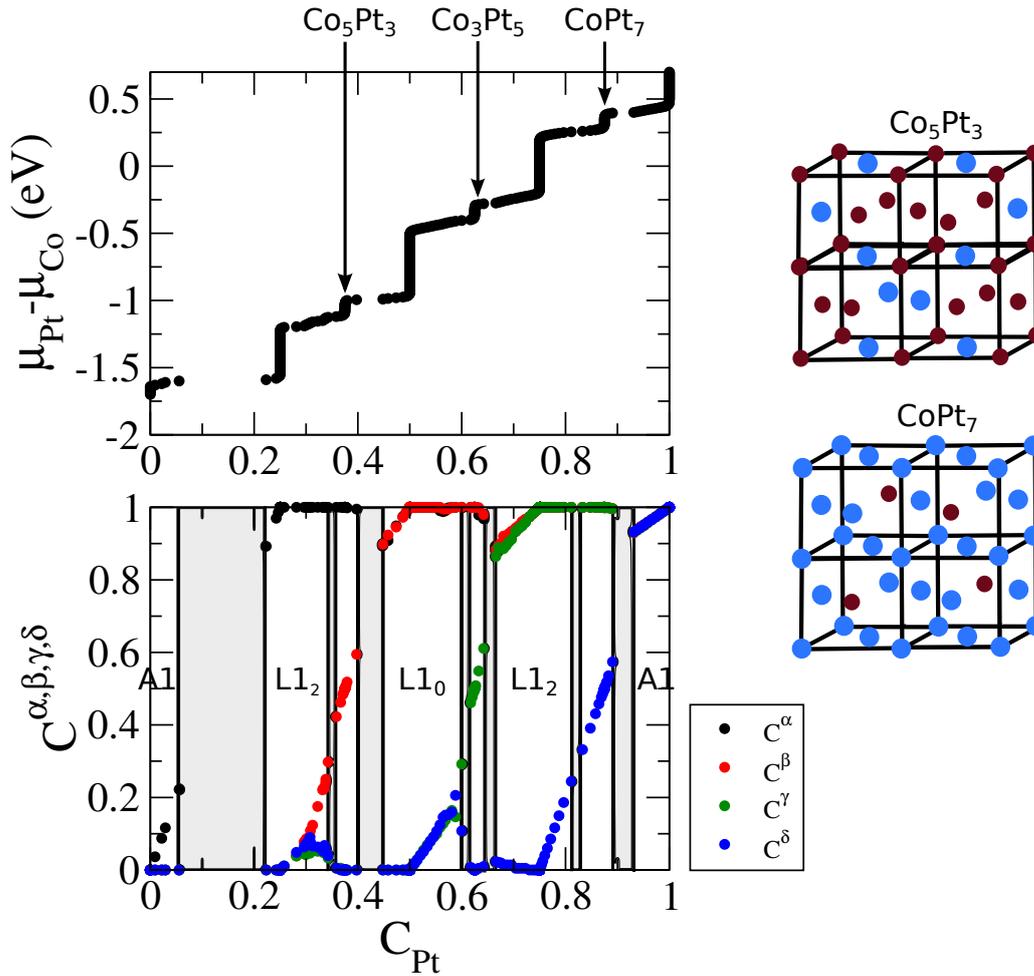


FIGURE 3.10 – Isotherme à 100 K de l’alliage  $Co_{1-c}Pt_c$  obtenue dans l’ensemble pseudo-grand canonique représentant : la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  (haut), et l’occupation des sous-réseaux  $C^i$  ( $i = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) (bas) en fonction de la concentration  $C_{Pt}$ . À basse température, il existe trois structures ordonnées supplémentaires aux stœchiométries  $Co_5Pt_3$ ,  $Co_3Pt_5$ , et  $CoPt_7$ . Les zones grisées correspondent à une coexistence de phase.

La précédente étude du système Co-Pt en TBIM [7] a également trouvé des phases similaires, avec un diagramme de phase sensiblement différent de celui déterminé en SMA. Premièrement, les températures de transition ordre/désordre sous-estimées en SMA, sont correctement reproduites en TBIM. Deuxièmement, l’asymétrie du diagramme de phase calculée en SMA est en bon accord avec l’expérience, contrairement au TBIM. Troisièmement, la phase à la stœchiométrie  $Co_7Pt$  stabilisée en TBIM ne l’est pas en SMA.

**Conclusion.** Après avoir déterminé un jeu de paramètres pour le potentiel SMA en se basant sur des calculs DFT et des considérations expérimentales, nous avons démontré point par point la validité de notre ajustement sur le volume : structures ordonnées  $L1_2$  aux stœchiométries  $Co_3Pt$  et  $CoPt_3$ , phase  $L1_0$  tétragonale à l’équiconcentration, asymétrie du diagramme

de phase. Bien que les enthalpies de solution et de formation soient largement surestimées, les températures de transition ordre/désordre sont encore sous-estimées d'environ 50% par rapport aux données expérimentales. Afin de pallier ce problème, il pourrait être intéressant de prendre en compte le magnétisme en fonction de la concentration. En effet, le magnétisme est considéré de manière effective dans le potentiel SMA. Or cet effet n'est pas négligeable, notamment pour stabiliser la phase  $L1_0$ . Cependant, une telle procédure s'avère très délicate à implémenter et coûteuse en temps de calcul, limitant le système à un faible nombre d'atomes.

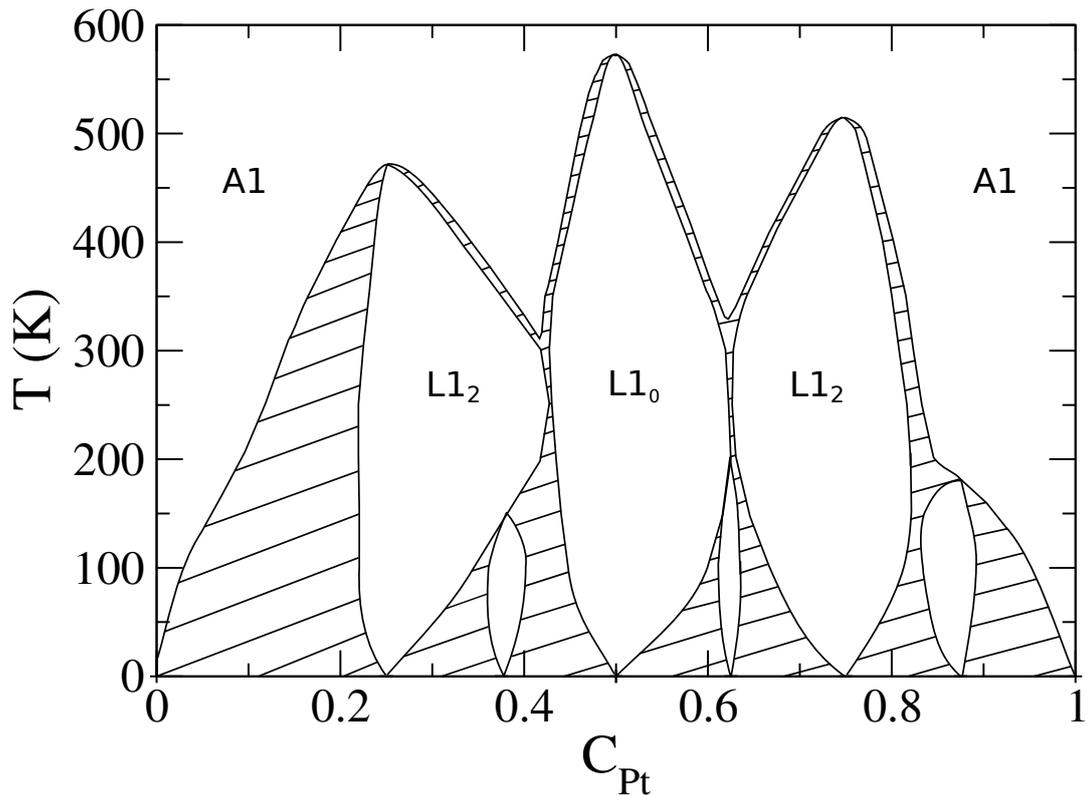


FIGURE 3.11 – Diagramme de phase volumique de l'alliage Co-Pt. À basse température, il existe trois structures ordonnées supplémentaires aux stoechiométries  $Co_5Pt_3$ ,  $Co_3Pt_5$ , et  $CoPt_7$ . Les zones hachurées correspondent à une coexistence de phase.

### 3.2 Pt-Ag

**État de l'art.** Contrairement au système Co-Pt, largement étudié au cours des dernières années, le système Pt-Ag reste pour le moins peu connu. Au niveau du volume, Hart *et al* [26] ont observé une phase  $L1_1$  sur une plage de concentration extrêmement étroite avec une température de transition ordre/désordre d'environ 1080 K. De part et d'autre de cette structure ordonnée, le système présente une grande lacune de miscibilité. Due à la faible énergie de cohésion de l'argent par rapport au platine, les surfaces présentent une forte ségrégation d'argent.

Dans cette section, nous présenterons la paramétrisation du potentiel SMA du système Pt-Ag, en commençant par des calculs DFT des métaux purs puis des alliages. Ensuite nous expliciterons à proprement parlé, la paramétrisation des métaux purs et de l'alliage. Nous finirons par l'application du potentiel SMA au cas du volume, avec pour conclusion le diagramme de phase volumique du système Pt-Ag.

### 3.2.1 DFT

Les conditions de calculs DFT sont les mêmes que celles employées pour le système Co-Pt. Ayant fait le choix de la GGA pour les calculs DFT du système Co-Pt, nous gardons cette même fonctionnelle pour le système Pt-Ag.

#### 3.2.1.1 Métaux purs

**Volume.** Le volume des métaux purs possède une maille unité de 4 atomes avec un maillage en  $k$ -points de  $18 \times 18 \times 18$  selon la direction  $x$ ,  $y$ , et  $z$ . Le paramètre de maille et l'énergie de cohésion de Pt et d'Ag sont calculés en considérant une maille cfc.

		$a$ (Å)	$E_{\text{coh}}$ (eV/at.)
Pt	GGA	3,98	-5,53
	Exp.	3,92	-5,86
Ag	GGA	4,16	-2,725
	Exp.	4,09	-2,95

TABLEAU 3.15 – Paramètre de maille  $a$  et énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$  des métaux purs Pt et Ag calculés en GGA et déterminés expérimentalement.

Comme nous l'avons mentionné dans la section 3.1.1.1, la GGA a tendance à surestimer le paramètre de maille d'environ 2% et à sous-estimer l'énergie de cohésion d'environ 8% par rapport aux données expérimentales, illustrés dans le tableau 3.15.

**Surfaces.** On considère une couche mince avec 4 plans atomiques et 8 plans de vide entre les couches minces. Soit un slab de 32 atomes comprenant 2 atomes par plan avec un maillage en  $k$ -points de  $18 \times 18 \times 1$  selon la direction  $x$ ,  $y$ , et  $z$ .

(eV/at.) / ( $\mathbf{J.m}^2$ )		$\gamma^{(111)}$	$\gamma^{(100)}$
Pt	GGA	0,64 / <b>1,50</b>	0,91 / <b>1,85</b>
	Exp.	-	1,19 / <b>2,48</b>
Ag	GGA	0,36 / <b>0,77</b>	0,45 / <b>0,83</b>
	Exp.	-	0,65 / <b>1,25</b>

TABLEAU 3.16 – Énergies de surface  $\gamma^{(111)}$  et  $\gamma^{(100)}$  en eV/at. et en  $\mathbf{J.m}^2$  des métaux purs Pt et Ag calculées en GGA et déterminées expérimentalement.

Premièrement, les valeurs expérimentales montrent que l'Ag a la plus faible énergie de surface quelle que soit l'unité choisie, avec une différence d'environ 50%. Bien que l'énergie de la surface (100) des métaux purs soit sous-estimée en GGA, la différence reste de 50% (du moins en eV/at.), menant à la ségrégation de l'argent. La surface (111) présente un écart semblable avec une ségrégation d'Ag. Une étude utilisant la fonctionnelle PBE96 [27] a déterminée une énergie de surface (111) de 0,78 J.m<sup>2</sup> et (100) de 0,81 J.m<sup>2</sup> pour le métal Ag, en très bon accord avec nos calculs DFT utilisant la fonctionnelle PW91.

### 3.2.1.2 Alliage

Comme pour les métaux purs, une maille unité de 4 atomes avec un maillage en  $k$ -points de  $18 \times 18 \times 18$  selon la direction  $x, y, z$  est suffisante pour calculer l'enthalpie de formation de la phase L1<sub>0</sub>. En revanche, la maille unité de la phase L1<sub>1</sub> est composée de 12 atomes soit un maillage de  $12 \times 12 \times 1$ . Dans le cas d'une impureté, la taille de boîte de simulation est multipliée par 3 dans la direction  $x$  et  $y$ , par 2 dans la direction  $z$ , soit un maillage en  $k$ -points de  $6 \times 6 \times 9$ .

L'enthalpie de mélange des phases ordonnées L1<sub>0</sub> et L1<sub>1</sub>, et l'enthalpie de solution dans les limites diluées sont reportées dans le tableau 3.17.

		$\Delta H$ (meV/at.)	$a$ (Å)
Pt(Ag)	GGA	140	3,98
L1 <sub>1</sub> (L1 <sub>0</sub> )	GGA	-50,6 (41,3)	4,01 (3,96)
	$c/a$	1,03 (1,08)	-
Ag(Pt)	GGA	-40	4,16

TABLEAU 3.17 – Enthalpies de mélange des phases ordonnées L1<sub>1</sub> et L1<sub>0</sub> (entre parenthèses), enthalpies de solution dans les limites diluées, et paramètre de maille, calculés en DFT-GGA. Le paramètre de maille dans les limites diluées est celui du métal pur.

En premier lieu, nous constatons que l'enthalpie de solution est positive dans la limite Pt(Ag), signifiant qu'il est défavorable d'insérer un atome d'Ag dans une matrice de Pt. Au contraire, dans l'autre limite, il est favorable d'insérer un atome de Pt dans une matrice d'Ag, en accord avec le diagramme de phase expérimental.

L'optimisation de la phase tétragonale L1<sub>0</sub> et rhomboédrale L1<sub>1</sub> conduit à faire varier le rapport  $c/a$  pour un paramètre de maille  $a$  fixe. Ainsi la figure 3.12 montre que la phase L1<sub>0</sub> n'est pas stable ( $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ ), et que la phase L1<sub>1</sub> la plus stable est obtenue pour  $c/a = 1,03$ , avec un paramètre de maille de 4,01 Å. À noter qu'un rapport  $c/a > 1$  signifie qu'il y a une

dilatation suivant l'alternance des plans purs (axe  $c$ ).

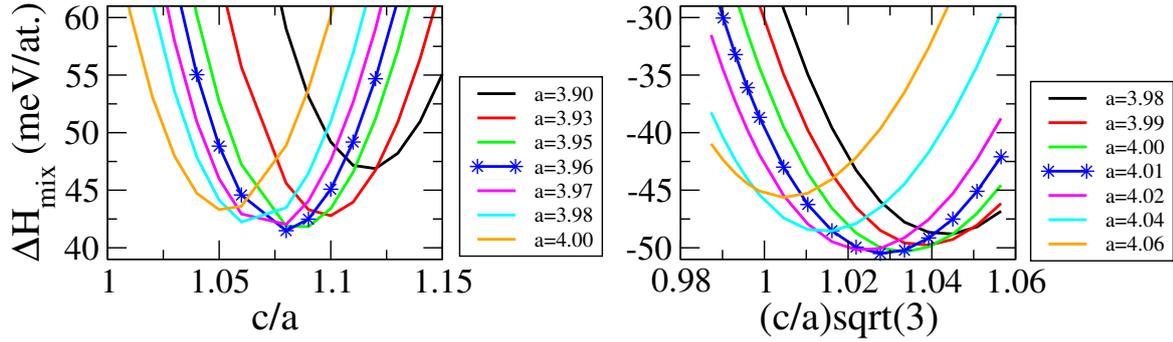


FIGURE 3.12 – Optimisation de la phase  $L1_1$  (droite) comparée à la phase  $L1_0$  (gauche) : enthalpie de mélange  $\Delta H_{\text{mix}}$  en fonction du rapport  $c/a$  pour un paramètre de maille  $a$  fixe. Les courbes avec les étoiles représentent le minimum d'énergie.

Dans une étude précédente, Sluiter *et al* [28] ont obtenu par DFT une enthalpie de formation de 63 meV/at. et -39 meV/at. respectivement pour la phase  $L1_0$  et la phase  $L1_1$  alors que nous avons obtenus 41,3 meV/at. et -50,6 meV/at. Cependant, aucune référence à l'optimisation des phases n'est mentionnée dans le papier de Sluiter, ce qui peut expliquer la légère différence avec nos résultats.

Dans le but d'analyser la tendance à l'ordre ou à la séparation de phase, les interactions de paires effectives aux premiers voisins se révèlent d'un grand intérêt. Pour caractériser des structures ordonnées, il faut également déterminer les EPIs aux seconds voisins. Le tableau 3.18 présente les  $V_1$  et  $V_2$  dans les deux limites diluées ainsi qu'à l'équiconcentration. Dans ce dernier cas, les EPIs ont été déterminées à l'aide des enthalpies de formation de la phase  $L1_0$  et de la phase  $L1_1$  via le système d'équation (2.34). Pour rappel la phase  $L1_1$  est stabilisée dans deux conditions :  $V_2 > V_1/2$  si  $V_1 > 0$ , et  $V_2 > -V_1$  si  $V_1 < 0$  (résultats issus du diagramme des états de base 2.1).

meV	$V_1$	$V_2$	$\Delta H_{\text{perm}}$
Pt(Ag)	-15,1	31,8	2941
PtAg	-10,3	27,2	-
Ag(Pt)	4,6	2,4	-2861

TABLEAU 3.18 – Interactions de paires effectives dans les deux limites diluées et à l'équiconcentration, et enthalpies de permutation, calculées en DFT.

Du côté riche en Pt,  $V_1$  est négatif, caractérisant une tendance à la démixtion ; alors que du côté riche en Ag,  $V_1$  montre une tendance à l'ordre, menant à une bonne adéquation avec les enthalpies de solution des deux limites diluées. Les interactions de paires effectives aux seconds voisins sont responsables de la formation de la phase  $L1_1$ . À l'équiconcentration et

dans la limite Pt(Ag),  $V_2 > |V_1|$  caractérise une structure ordonnée L1<sub>1</sub>. Du côté riche en Ag,  $V_2 > V_1/2$  est la deuxième condition qui favorise la phase L1<sub>1</sub>. À noter que les enthalpies de permutation vont dans le sens des  $V_i$ , permutation Pt→Ag défavorable et permutation Ag→Pt favorable.

En résumé, les résultats théoriques montrent une démixtion du côté riche en Pt et une faible tendance à l'ordre dans la limite Ag(Pt), avec une structure L1<sub>1</sub> à l'équiconcentration ; en bon accord avec le diagramme de phase expérimental.

### 3.2.2 SMA : une procédure d'ajustement auto-cohérente

Le potentiel SMA utilisé pour le système Co-Pt est composé de deux termes, l'un attractif, l'autre répulsif, avec un minimum global centré sur les premiers voisins favorisant ainsi un fort  $V_1$  par rapport à  $V_2$ . Or, nous savons que la phase L1<sub>1</sub> est stabilisée par les seconds voisins. Actuellement, le potentiel SMA ne peut pas stabiliser une telle phase. L'idée est donc de créer un minimum local centré sur les seconds voisins afin d'augmenter  $V_2$  telle que  $V_2 > |V_1|$ , par le biais d'un terme gaussien. Dans ce cas, l'énergie d'un atome de type  $\alpha$  ( $A$  ou  $B$ ) au site  $i$  s'exprime donc :

$$\begin{aligned}
 E_i^\alpha = & - \sqrt{\sum_{j, r_{ij} < r_{\alpha\beta}^{\text{cut}}} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}^0} - 1 \right)}} - \sum_{\substack{j, r_{ij} < r_{\alpha\beta}^{\text{cut}} \\ \alpha \neq \beta}} G e^{-\frac{(r_{ij} - r_2)^2}{2\sigma^2}} \\
 & + \sum_{j, r_{ij} < r_{\alpha\beta}^{\text{cut}}} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}^0} - 1 \right)}
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

où le premier et le dernier termes correspondent respectivement aux termes attractif et répulsif de l'équation (2.55). Le second terme, uniquement pour les interactions mixtes, est un terme attractif gaussien, où  $r_2$  est la distance seconds voisins,  $G$  et  $\sigma$  sont deux paramètres supplémentaires à ajuster.

La figure 3.13 montre l'influence du terme gaussien sur le potentiel SMA.

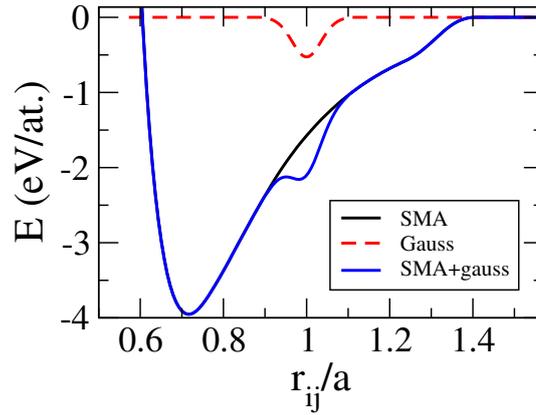


FIGURE 3.13 – Forme du potentiel SMA avec l'ajout d'un terme gaussien aux seconds voisins.

### 3.2.2.1 Métaux purs

Contrairement au cas du Co, la DFT reproduit bien les valeurs du paramètre de maille et de l'énergie de cohésion de Pt et d'Ag. Ainsi, nous allons utiliser les valeurs DFT pour ajuster le potentiel SMA. Les paramètres des interactions homo-atomiques  $A$ ,  $\xi$ ,  $p$  et  $q$  sont ajustés sur l'énergie de cohésion, sur le paramètre de maille et sur les constantes élastiques  $B$ ,  $c_{44}$ , et  $c'$  des métaux purs. Ce qui fait trois équations (portant sur les constantes élastiques) pour les inconnues  $p$  et  $q$  ( $A$  et  $\xi$  dépendent directement de  $p$  et  $q$  via l'équation 3.8). Dans ce cas, le terme gaussien n'est pas pris en compte.

		$a$	$E_{\text{coh}}$	$B$	$c_{44}$	$c'$	$c_{44}/c'$
Pt	DFT-GGA	3,98	-5,53	-	-	-	-
	SMA	3,98	-5,53	203	105	37	2,8
	Exp.	3,92	-5,86	288	77	52	1,5
Ag	DFT-GGA	4,16	-2,725	-	-	-	-
	SMA	4,16	-2,725	95	52	18	2,89
	Exp.	4,09	-2,95	108	56	20	2,8

TABLEAU 3.19 – Paramètre de maille  $a$  en Å, énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$  en eV/at., constantes élastiques  $B$ ,  $c_{44}$  et  $c'$  en GPa des métaux purs Pt et Ag calculés en DFT-GGA, en SMA, et déterminés expérimentalement [19, 20].

Le tableau 3.19 représente les paramètres volumiques des métaux purs. Les constantes élastiques sont déterminées à partir du paramètre de maille et de l'énergie de cohésion des métaux purs via les équations de l'annexe B, ce qui donne un écart d'environ 30% et 10% entre SMA et expérience respectivement pour le Pt et l'Ag.

**Surface.** Comme nous l'avons mentionné dans la paramétrisation du système Co-Pt, le SMA a tendance à sous-estimer les énergies de surface par rapport aux valeurs expérimentales

[21]. Cependant l'écart entre les énergies de surface des métaux purs calculé en SMA et déterminé expérimentalement est similaire, soit respectivement 43% et 46% pour la surface (100), menant à la ségrégation de l'argent. En l'absence de données expérimentales pour la surface (111), nous pouvons comparer les valeurs calculées en DFT-GGA et en SMA. Il existe également une sous-estimation des énergies de surface par rapport à la DFT, mais l'écart reste relativement bon, soit 44% pour la DFT contre 41% pour le SMA, conduisant également à la ségrégation de l'argent.

(eV/at.) / ( $\mathbf{J.m^2}$ )		$\gamma^{(111)}$	$\gamma^{(100)}$
Pt	DFT-GGA	0,64 / <b>1,50</b>	0,91 / <b>1,85</b>
	SMA	0,51 / <b>1,20</b>	0,67 / <b>1,36</b>
	Exp.	-	1,19 / <b>2,48</b>
Ag	DFT-GGA	0,36 / <b>0,77</b>	0,45 / <b>0,83</b>
	SMA	0,30 / <b>0,63</b>	0,38 / <b>0,73</b>
	Exp.	-	0,65 / <b>1,25</b>

TABLEAU 3.20 – Énergies de surface  $\gamma^{(111)}$  et  $\gamma^{(100)}$  en eV/at. et  $\mathbf{J.m^2}$  des métaux purs Pt et Ag calculées en DFT-GGA, en SMA et expérimentales.

**Résumé.** Les paramètres des interactions homo-atomiques des métaux Pt et Ag sont reportés dans le tableau 3.21. À noter que l'argent respecte les conditions  $q > 2$  et  $3 < \frac{p}{q} < 5$  pour éviter une contraction avec la température.

$\alpha - \beta$	$p_{\alpha\beta}$	$q_{\alpha\beta}$	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$\xi_{\alpha\beta}$ (eV)	$r_{\alpha\beta}^{\text{cut}}$ (Å)	$r_{\alpha\beta}^{\text{cut}*}$ (Å)
Pt-Pt	10,7960	3,1976	0,1993	2,2318	4,8745	5,6286
Ag-Ag	11,7240	2,8040	0,0748	1,0064	5,0949	5,8831

TABLEAU 3.21 – Paramètres SMA des interactions homo-atomiques du système Pt-Ag.

### 3.2.2.2 Alliage

Dans le cas des interactions hétéro-atomiques, le terme gaussien est indispensable pour stabiliser la phase L1<sub>1</sub>. Les paramètres  $A_{\alpha\beta}$ ,  $\xi_{\alpha\beta}$ ,  $\sigma$ ,  $p_{\alpha\beta}$ ,  $q_{\alpha\beta}$  et  $G$  sont ajustés selon plusieurs critères avec un degré d'importance classé par ordre décroissant : l'enthalpie de formation de la phase L1<sub>0</sub> et L1<sub>1</sub> (calculées en DFT), tout en gardant un écart entre ces deux valeurs suffisamment grand afin de favoriser la structure ordonnée L1<sub>1</sub> au profit de la L1<sub>0</sub>, la température de transition ordre/désordre expérimentale, et les interactions de paires effectives dans les deux limites diluées.

Nous remarquons, dans le tableau 3.22, que l'enthalpie de formation de la phase L1<sub>0</sub> est positive et proche de la valeur déterminée en DFT, alors que l'enthalpie de formation de la phase L1<sub>1</sub> est négative et a une différence d'un facteur 4 avec la valeur issue de la DFT,

conduisant a un écart de 276 meV/at. entre l'enthalpie de formation des deux structures calculées en SMA, contre un écart de 92 meV/at. en DFT. Le paramètre de maille en SMA est supérieur à la valeur DFT, proche de la moyenne du paramètre de maille des deux métaux, résultat en bon accord avec la valeur expérimentale [29] mais dans le cas de nanoparticules, et un rapport  $c/a$  légèrement plus grand en SMA.

		$\Delta H$ (meV/at.)	$a$ (Å)
Pt(Ag)	DFT-GGA	140	3,98
	SMA	4	3,98
L1 <sub>1</sub> (L1 <sub>0</sub> )	DFT-GGA	-50,6 (41,3)	4,01 (3,96)
	$c/a$	1,03 (1,08)	-
	SMA	-213 (62,8)	4,06 (-)
	$c/a$	1,05 (-)	-
Ag(Pt)	DFT-GGA	-40	4,16
	SMA	-560	4,16

TABLEAU 3.22 – Enthalpies de mélange des phases ordonnées, enthalpies de solution dans les limites diluées, et paramètre de maille calculés en DFT-GGA et en SMA. Le paramètre de maille dans les limites diluées est celui du métal pur.

Précédemment (cf paramétrisation du système Co-Pt de la section 3.1.2.2), nous avons mis en évidence qu'il faut délibérément surestimer (en valeur absolue) l'enthalpie de formation de la phase L1<sub>1</sub> pour avoir une température de transition ordre/désordre proche de la valeur expérimentale ( $T_c = 1080$  K). Par conséquent l'enthalpie de solution dans les deux limites diluées est considérablement plus petite, mais respecte toujours l'asymétrie du diagramme de phase ; placer une impureté d'Ag dans une matrice de Pt est défavorable alors que placer une impureté de Pt dans une matrice d'Ag est favorable. Outre l'enthalpie de mélange, les interactions de paires effectives sont déterminées dans les deux limites diluées, ainsi qu'à l'équiconcentration via l'équation (2.34). Elles sont représentées dans le tableau 3.23 et sur la figure 3.14.

meV		$V_1$	$V_2$	$\Delta H_{\text{perm}}$
Pt(Ag)	DFT-GGA	-15,1	31,8	2950
	SMA	-88,5	10,8	2810
PtAg	DFT-GGA	-10,3	27,2	-
	SMA	-15,7	86,7	-
Ag(Pt)	DFT-GGA	4,6	2,4	-2850
	SMA	4,2	107,8	-3360

TABLEAU 3.23 – Interactions de paires effectives  $V_1$  et  $V_2$  dans les deux limites diluées et à l'équiconcentration, et enthalpies de permutation  $\Delta H_{\text{perm}}$  calculées en DFT et en SMA.

Du côté riche en Pt,  $V_1$  montre une tendance à la démixtion plus forte en SMA qu'en DFT. Alors que l'interaction de paires effectives aux seconds voisins est suffisamment forte

pour stabiliser la structure  $L1_1$  en DFT, ce n'est plus le cas en SMA. À l'équiconcentration les  $V_1$  sont comparables puisque l'enthalpie de formation de la phase  $L1_0$  calculée en SMA et proche de celle calculée en DFT. En revanche, en ayant surestimé l'enthalpie de formation de la phase  $L1_1$  en SMA, les  $V_2$  diffèrent d'un facteur 3. Dans les deux cas, nous avons bien  $V_2 > |V_1|$ , garantissant la stabilité de la phase  $L1_1$ . Du côté riche en Ag, les  $V_1$  montrent une tendance à l'ordre, avec des valeurs très proches. Par contre, l'interaction de paire effective aux seconds voisins issue du SMA est considérablement plus grande que celle déterminée en DFT, favorisant ainsi une structure  $L1_1$ . À noter que d'un point de vue de pratique, il devrait être plus facile d'obtenir une structure  $L1_1$  en partant d'un système pur en Ag, car les permutations  $\text{Ag} \rightarrow \text{Pt}$  sont largement favorisées par rapport aux permutations  $\text{Pt} \rightarrow \text{Ag}$ .

La figure 3.14 permet de visualiser l'évolution des  $V_i$  en fonction de la concentration en argent. Nous constatons que les interactions de paires effectives suivent une évolution monotone, croissante pour les  $V_1$  et le  $V_2$  en SMA, mais légèrement décroissante pour le  $V_2$  en DFT.

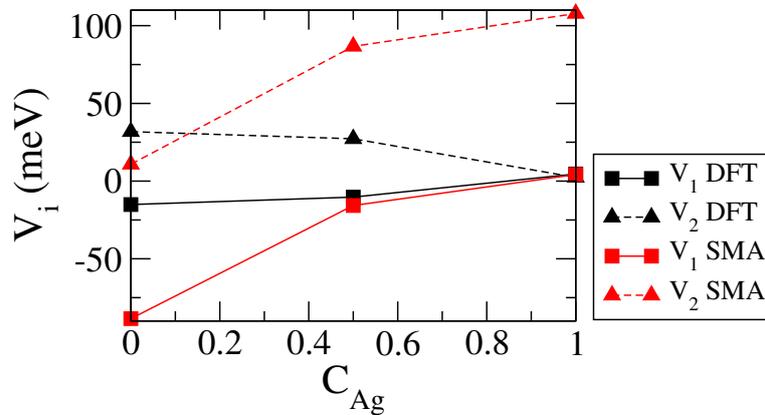


FIGURE 3.14 – Interactions de paires effectives  $V_1$  (carrés) et  $V_2$  (triangles) calculées en DFT (en noir) et en SMA (en rouge) en fonction de la concentration en Ag. Les traits sont un guide visuel.

**Résumé de la paramétrisation SMA.** Les paramètres des interactions homo et hétéro-atomiques issues de la procédure d'ajustement sont représentés dans le tableau 3.24.

$\alpha - \beta$	$p_{\alpha\beta}$	$q_{\alpha\beta}$	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$\xi_{\alpha\beta}$ (eV)	$G_{\alpha\beta}$	$\sigma_{\alpha\beta}$	$r_{\alpha\beta}^{\text{cut}}$ (Å)	$r_{\alpha\beta}^{\text{cut}*}$ (Å)
Pt-Pt	10,7960	3,1976	0,1993	2,2318	-	-	4,8745	5,6286
Ag-Ag	11,7240	2,8040	0,0748	1,0064	-	-	5,0949	5,8831
Pt-Ag	11,2600	3,0008	0,1456	1,5920	0,0440	0,0350	5,0949	5,6286

TABLEAU 3.24 – Paramètres SMA des interactions homo et hétéro-atomiques du système Pt-Ag.

### 3.2.3 Application du potentiel au volume

Le jeu de paramètres est sélectionné pour répondre aux exigences de l'ajustement basé sur des calculs DFT et sur des observations expérimentales. Nous vérifions maintenant à l'aide de simulations Monte Carlo que les propriétés d'ordre, via une analyse en sous-réseaux, sont bien respectées par notre potentiel en le testant sur toute la gamme de concentration.

#### 3.2.3.1 Les sous-réseaux : un outil d'analyse puissant

La phase  $L1_1$  est une alternance de plans purs selon la direction  $[111]$  et adopte une maille rhomboédrique. Ainsi, pour caractériser cette phase, nous devons redéfinir les sous-réseaux du réseau fcc, illustrés par la structure de gauche de la figure 3.15.

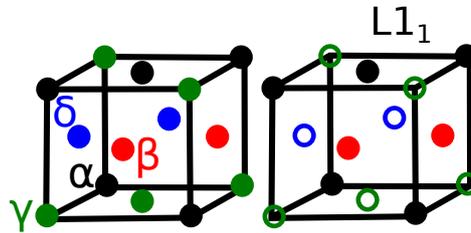


FIGURE 3.15 – Les quatre sous-réseaux du réseau fcc :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  nécessaire pour caractériser la phase  $L1_1$  (gauche). Structure  $L1_1$  (droite), où un cercle plein indique que le sous-réseau est occupé par un atome  $B$  alors qu'un cercle vide indique que le sous-réseau est occupé par un atome  $A$ .

Considérons un alliage  $A_{1-c}B_c$ , où  $c^i$  ( $i \equiv \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) représente l'occupation en une espèce  $B$  des quatre sous-réseaux de la maille fcc. La phase  $L1_1$  est caractérisée par quatre sous-réseaux occupés deux à deux de façon identique :  $c^\alpha = c^\beta \neq c^\gamma = c^\delta$ . Pour la phase stœchiométrique  $AB$ ,  $c^\alpha = c^\beta = 1$  et  $c^\gamma = c^\delta = 0$ .

#### 3.2.3.2 Diagramme de phase volumique

Nous effectuons des simulations Monte Carlo dans l'ensemble pseudo-grand canonique, en augmentant (ou en diminuant) progressivement la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  afin de balayer toute la plage de concentration, en partant d'un système pur en Pt (ou en Ag) pour arriver à un système pur en Ag (ou en Pt).

La figure 3.16 illustre un exemple d'isotherme à 300 K. En haut, la différence de potentiel chimique en fonction de la concentration en argent indique que les différents plateaux verticaux représentent une structure ordonnée, caractérisée par l'occupation des sous-réseaux. Partant d'un système pur en Pt, nous constatons une accumulation de points aux stœchiométries  $Pt_5Ag$ ,  $Pt_2Ag$ , correspondant respectivement à une structure alternant cinq plans de Pt et

un plan d'Ag, et à une structure alternant deux plans de Pt et un plan d'Ag. En raison de la tendance à la démixtion du côté riche en Pt, les atomes d'Ag se regroupent au sein d'un même plan afin d'optimiser les liaisons Ag-Ag. En augmentant la concentration  $C_{\text{Ag}}$  jusqu'à l'équiconcentration, nous obtenons une phase  $L1_1$  caractérisée par deux sous-réseaux occupés en Ag ( $\alpha$  et  $\beta$ ) et deux en Pt ( $\gamma$  et  $\delta$ ). À 66% d'Ag, nous obtenons une structure alternant un plan de Pt et deux plans d'Ag, avec des fautes de stœchiométrie possibles. Pour finir, à 80% d'Ag, les sous-réseaux sont superposés, caractérisant ainsi une solution solide. L'absence de points correspond à une lacune de miscibilité. Ainsi, la tendance à la démixtion (notamment du côté riche en Pt), et la structure ordonnée  $L1_1$  ont bien été reproduites par notre potentiel SMA à 300 K, mais de nouvelles phases ordonnées apparaissent. À présent, vérifions la température de transition ordre/désordre de la phase  $L1_1$ .

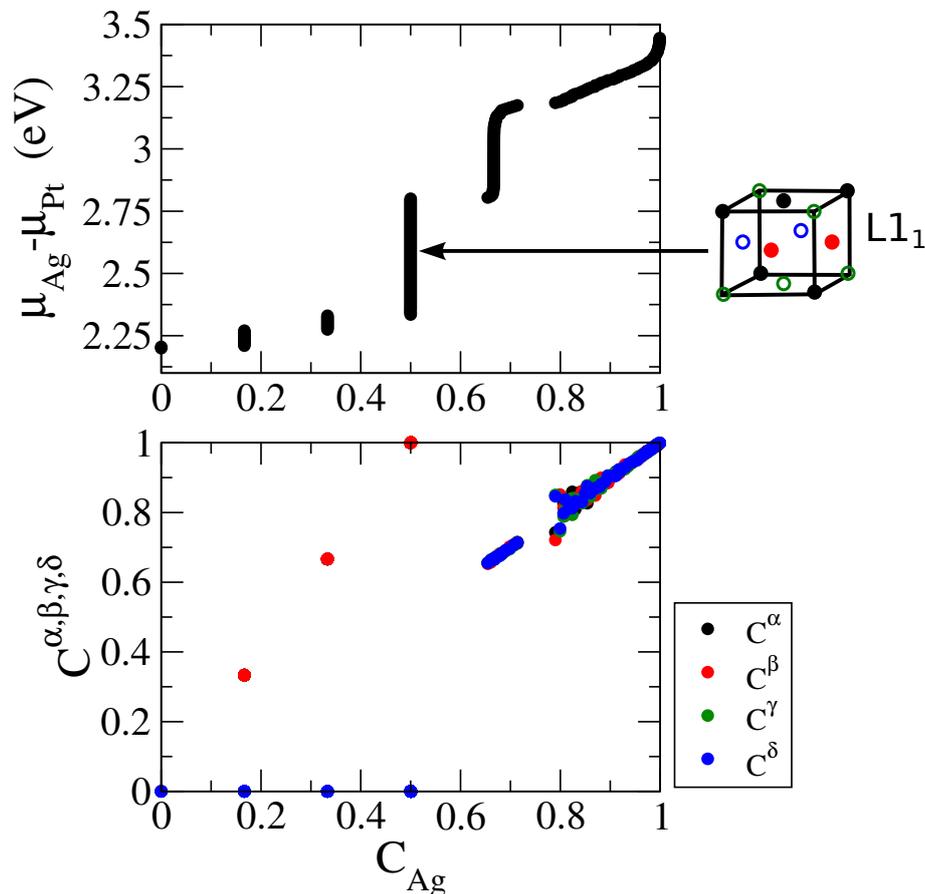


FIGURE 3.16 – Isotherme à 300 K de l’alliage  $\text{Pt}_{1-c}\text{Ag}_c$  obtenue dans l’ensemble pseudo-grand canonique représentant : la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  (haut), et l’occupation des sous-réseaux  $C^i$  ( $i = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) (bas) en fonction de la concentration  $C_{\text{Ag}}$ . La structure ordonnée  $L1_1$  est représentée par l’occupation des sous-réseaux de la maille cfc : un rond plein correspond à un atome d’Ag alors qu’un rond vide à un atome de Pt.

On recherche la  $T_c$  à l’aide de simulations Monte Carlo dans l’ensemble canonique. L’occupation des sous-réseaux (figure 3.17) issue du refroidissement est partielle, due à des fautes

de structures. La température de transition  $L1_1/A1$  est déterminée en faisant la moyenne de celle issue du chauffage et de celle issue du refroidissement, soit 1180 K. En ayant surestimé l'enthalpie de formation de la phase  $L1_1$  d'un facteur 4, on obtient un bon accord avec la température de transition expérimentale.

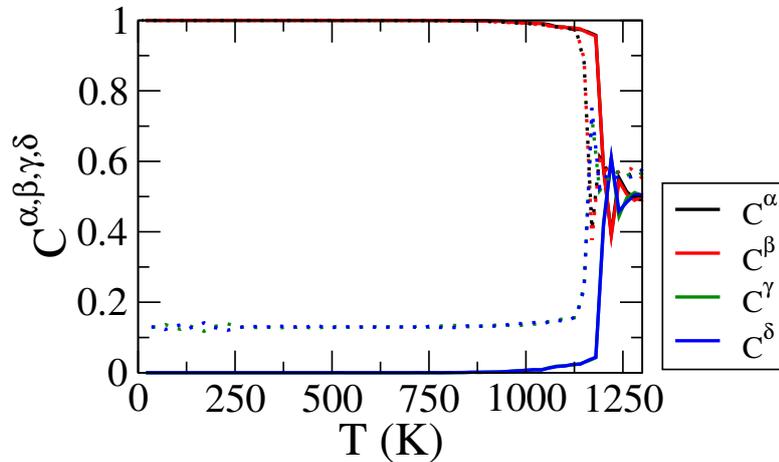


FIGURE 3.17 – Occupation des sous-réseaux  $C^i$  ( $i = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) en fonction de la température  $T$  à la stoechiométrie PtAg, montrant la transition ordre/désordre dans l'ensemble canonique. Les courbes en traits pleins correspondent à une chauffe (partant d'une structure ordonnée), alors que celles en pointillés, à un refroidissement (partant d'une structure désordonnée).

En utilisant la méthode décrite pour l'alliage Co-Pt, on caractérise le diagramme de phase volumique du système Pt-Ag, illustré sur la figure 3.19. En complément les transitions de phase sont étudiées dans l'ensemble canonique sur toute la plage de concentration via la méthode de Widom.

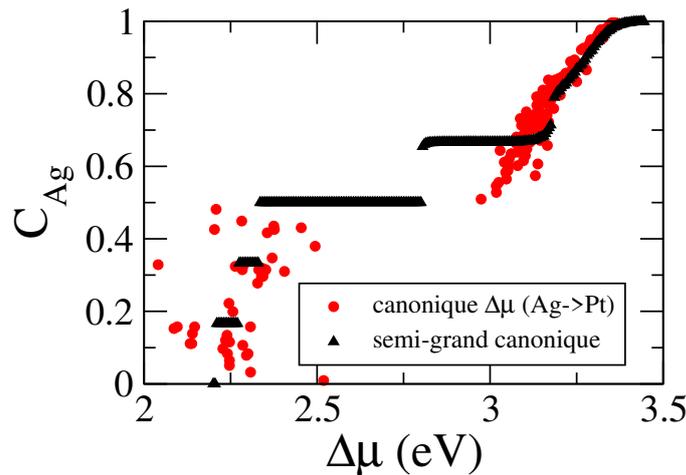


FIGURE 3.18 – Isothermes à 300 K de l'alliage  $Pt_{1-c}Ag_c$  : différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  en fonction de la concentration  $C_{Ag}$  obtenue dans l'ensemble canonique (points rouges), et dans l'ensemble pseudo-grand canonique (triangles noirs).

La figure 3.18 compare les isothermes à 300 K issue de l'ensemble pseudo-grand canonique, où une absence de points (saut en concentration) indique une transition, à celle issue de

l'ensemble canonique, où une absence de points (saut en  $\Delta\mu$ ) indique une structure ordonnée.

Partant d'un système pur en Pt, nous observons un nuage de points avec un saut en  $\Delta\mu$  à 16% et 33% d'Ag, correspondant à deux plateaux (triangles noirs) dans l'ensemble pseudo-grand canonique. L'absence de points d'un côté et le plateau de l'autre caractérisent une structure ordonnée, soit l'alternance d'un plan d'Ag et de cinq plans de Pt à 16% d'Ag, et l'alternance d'un plan d'Ag et de deux plans de Pt à 33% d'Ag.

À l'équiconcentration, nous observons un grand saut en  $\Delta\mu$  (dans l'ensemble canonique) et un plateau en concentration, correspond à la phase  $L1_1$ . À 66% d'Ag aucune structure ordonnée n'est caractérisée par Widom, alors qu'il y a un plateau dans l'ensemble pseudo-grand canonique correspondant à une alternance d'un plan de Pt et de deux plans d'Ag. Au-delà de cette concentration, les deux courbes sont superposables. En résumé, nous retrouvons les mêmes structures ordonnées dans les deux ensembles, sauf la phase à 66% d'Ag.

Pour rappel le diagramme de phase expérimental (cf chapitre 1 figure 1.11) présente une lacune de miscibilité allant de  $Pt_{98}Ag_2$  à  $Pt_{12}Ag_{88}$  pour une température de 700 K, et une phase ordonnée  $L1_1$  à l'équiconcentration sur une gamme de concentration extrêmement étroite avec une température de transition ordre/désordre de 1076 K.

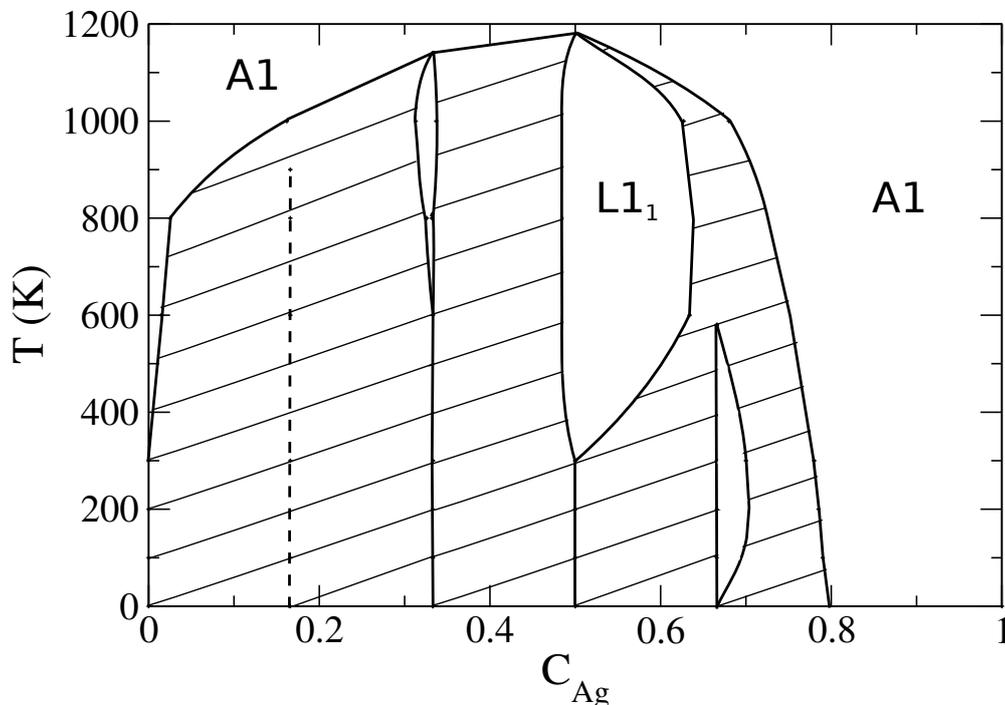


FIGURE 3.19 – Diagramme de phase volumique de l'alliage Pt-Ag. Le trait en pointillé signifie que cette phase nécessite une étude plus poussée.

Par rapport aux données expérimentales, le diagramme de phase 3.19 issu de notre modèle présente quelques différences. En effet, nous avons caractérisé de nouvelles phases aux

stœchiométries  $\text{Pt}_5\text{Ag}_1$ ,  $\text{Pt}_2\text{Ag}_1$ , et  $\text{Pt}_1\text{Ag}_2$ , correspondant respectivement à une alternance de 5 plans de Pt et d'un plan d'Ag, à une alternance de 2 plans de Pt et d'un plan d'Ag, et à une alternance d'un plan de Pt et de deux plans d'Ag. Cependant, pour s'assurer de la bonne stœchiométrie de ces nouvelles phases, il faudrait approfondir l'étude en utilisant des tailles de boîtes de simulation variables. Du côté riche en Pt, les phases ordonnées sont présentes sur une gamme de concentration extrêmement étroite, à cause de la lacune de miscibilité. Alors que du côté riche en Ag, la phase  $L1_1$  et la phase à la stœchiométrie  $\text{Pt}_1\text{Ag}_2$  acceptent des écarts stœchiométriques. Au-delà de ces nouvelles phases, notre diagramme de phase reproduit correctement les caractéristiques expérimentales : grande lacune de miscibilité, phase  $L1_1$  à l'équiconcentration sur une gamme de concentration étroite, du moins à basse température ( $< 300$  K), température de transition ordre/désordre de 1180 K.

**Conclusion.** Dans ce chapitre, nous avons établi la paramétrisation du potentiel SMA, basé sur des calculs DFT et des données expérimentales, de deux systèmes. D'un côté, le système Co-Pt, emblématique de la tendance à l'ordre, pour lequel notre modèle reproduit bien les structures ordonnées de volume, mais avec des températures de transition ordre/désordre 50% plus faibles que celles déterminées expérimentalement malgré une enthalpie de formation déjà surestimée. De l'autre côté, le système Pt-Ag, hybride entre ordre et démixtion, pour lequel notre modèle reproduit la phase  $L1_1$  à l'équiconcentration avec une température de transition ordre/désordre comparable à l'expérience, mais avec une enthalpie de formation largement surestimée. Bien que ce type de potentiel se révèle extrêmement efficace pour étudier les métaux de transition et leurs alliages à différentes températures et sur toute une gamme de concentration, il souffre néanmoins d'une limitation : nous ne pouvons pas obtenir à la fois les bonnes températures de transition ordre/désordre et les enthalpies de formation correspondantes. En ayant en tête les faiblesses et les atouts de ce potentiel, nous pouvons maintenant étudier les surfaces d'alliages (chapitre 4) et les nanoalliages de différentes tailles et de différentes morphologies (chapitre 5).

# Bibliographie

- [1] Y. Gauthier, R. Baudoing-Savois, J. M. Bugnard, U. Bardi, and A. Atrei. “Influence of the transition metal and of order on the composition profile of  $\text{Pt}_{80}\text{M}_{20}$  (M=Ni, Co, Fe) alloy surfaces : LEED study of  $\text{Pt}_{80}\text{Co}_{20}(111)$ .” *Surf. Sci.*, **276** (1992), pp. 1–11.
- [2] Y. Gauthier, P. Dolle, R. Baudoing-Savois, W. Hebenstreit, E. Platzgummer, *et al.* “Chemical ordering and reconstruction of  $\text{Pt}_{25}\text{Co}_{75}(100)$  : an LEED/STM study.” *Surf. Sci.*, **396** (1998), pp. 137–155.
- [3] U. Bardi, A. Atrei, P. N. Ross, E. Zanazzi, and G. Rovida. “Study of the (001) surface of the Pt-20at%Co alloy by LEED, LEISS and XPS.” *Surf. Sci.*, **211-212** (1989), pp. 441–447.
- [4] J. M. Bugnard, Y. Gauthier, and R. Baudoing-Savois. “Segregation profile and surface structure of  $\text{Pt}_{35}\text{Co}_{65}(110)$  :  $\text{Pt}_{25}\text{Co}_{75}(110)$  revisited.” *Surf. Sci.*, **344** (1995), pp. 42–50.
- [5] C. Goyhenex, H. Bulou, J.-P. Deville, and G. Tréglia. “Pt/Co(0001) superstructures in the submonolayer range : A tight-binding quenched-molecular-dynamics study.” *Phys. Rev. B*, **60** (1999), pp. 2781–2788.
- [6] G. Rossi, R. Ferrando, and C. Mottet. “Structure and chemical ordering in CoPt nanoalloys.” *Faraday Discussions*, **138** (2008), pp. 375–391.
- [7] A. Lopes, G. Tréglia, C. Mottet, and B. Legrand. “Ordering and surface segregation in  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  nanoparticles : a theoretical study from surface alloys to nanoalloys.” *Phys. Rev. B*, **91** (2015), 035407.
- [8] F. Ducastelle. “Modules élastiques des métaux de transition.” *J. Phys.*, **31** (1970), pp. 1055–1062.
- [9] J. P. Perdew and Y. Wang. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.” *Phys. Rev. B*, **45** (1992), pp. 244–249.

- 
- [10] P. E. Blöchl. “Projector augmented-wave method.” *Phys. Rev. B*, **50** (1994), pp. 17953–17979.
- [11] G. Kresse and D. Joubert. “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method.” *Phys. Rev. B*, **59** (1999), pp. 1758–1775.
- [12] S. Karoui. “Influence du magnétisme sur les propriétés structurales et énergétiques du système cobalt-platine : une étude théorique.” Ph.D. thesis, UPMC-Paris 6 (2013).
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. “Generalized gradient approximation made simple.” *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), pp. 3865–3868.
- [14] V. A. de la P. O’Shea, I. de P. R. Moreira, A. Roldán, and F. Illas. “Electronic and magnetic structure of bulk cobalt : The  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\epsilon$ -phases from density functional theory calculations.” *J. Chem. Phys.*, **133** (2010), 024701.
- [15] A. Dannenberg, M. E. Gruner, A. Hucht, and P. Entel. “Surface energies of stoichiometric FePt and CoPt alloys and their implications for nanoparticle morphologies.” *Phys. Rev. B*, **80** (2009), 245438.
- [16] C. M. Singal and T. P. Das. “Electronic structure of ferromagnetic hcp cobalt. I. Band properties.” *Phys. Rev. B*, **16** (1977), pp. 5068–5092.
- [17] M. Benoit, C. Langlois, N. Combe, H. Tang, and M.-J. Casanove. “Structural and electronic properties of the Au(001)/Fe(001) interface from density functional theory calculations.” *Phys. Rev. B*, **86** (2012), 075460.
- [18] S. Karoui, H. Amara, B. Legrand, and F. Ducastelle. “Magnetism : the Driving Force of Order in CoPt. A First-Principles Study.” *Journal of Physics : Condensed Matter*, **25** (2013), 056005.
- [19] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*, (Wiley1996).
- [20] G. Simmons and H. Wang. *Single crystal elastic constants and calculated aggregates properties*, (MIT1971).
- [21] V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand. “Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model.” *Philosophical Magazine A*, **59** (1989), pp. 321–336.

- [22] C. Mottet, G. Tréglia, and B. Legrand. “Electronic structure of Pd clusters in the tight-binding approximation : influence of spd-hybridization.” *Surf. Sci.*, **352-354** (1996), pp. 675–679.
- [23] A. Front, B. Legrand, G. Tréglia, and C. Mottet. “Bidimensional phases in Co-Pt surface alloys : a theoretical study of ordering and surface segregation.” *Surf. Sci.*, **679** (2019), pp. 128–138.
- [24] C. Mottet. “Modélisation de nanoparticules métalliques : effet de taille, d’environnement et d’alliage.” HDR (2009).
- [25] B. Zhu, H. Guesmi, J. Creuze, B. Legrand, and C. Mottet. “Crossover among structural motifs in Pd-Au nanoalloys.” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015), pp. 28129–28136.
- [26] G. L. W. Hart, L. J. Nelson, R. R. Vanfleet, B. J. Campbell, and M. H. F. Sluiter. “Revisiting the revised Ag-Pt phase diagram.” *Acta Materialia*, **124** (2017), pp. 325–332.
- [27] A. Patra, J. E. Bates, J. Sun, and J. P. Perdew. “Properties of real metallic surfaces : Effects of density functional semilocality and van der Waals nonlocality.” **arXiv :1702.08515v3** (2017).
- [28] M. H. F. Sluiter, C. Colinet, and A. Pasturel. “*Ab initio* calculation of the phase stability in Au-Pd and Ag-Pt alloys.” *Phys. Rev. B*, **73** (2006), 174204.
- [29] J. Pirart. “Nanoalliages à base de platine et d’argent : transitions de phases, effets cinétiques et réactivité.” Ph.D. thesis, Université d’Orléans (2018).



# Chapitre 4

## Surfaces d'alliages

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Moteurs à la ségrégation</b>	<b>126</b>
<b>4.2</b>	<b>Surfaces d'alliages <math>\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c</math></b>	<b>128</b>
4.2.1	Analyse des forces motrices	129
4.2.2	Surfaces à haute température	133
4.2.3	Surfaces à basse température	134
4.2.3.1	Caractérisation du slab de surface	135
4.2.3.2	Les sous-réseaux de surface	136
4.2.3.3	Surface (111)	137
4.2.3.4	Surface (100)	140
4.2.3.5	Surface (110)	144
<b>4.3</b>	<b>Surfaces d'alliages <math>\text{Pt}_{1-c}\text{Ag}_c</math></b>	<b>148</b>
4.3.1	Moteurs à la ségrégation	149
4.3.2	Surfaces à basse température	152
4.3.2.1	Surface (111)	152
4.3.2.2	Surface (100)	154

---

À cause des liaisons coupées par rapport au volume, les surfaces peuvent être considérées comme un défaut étendu. Par conséquent, le comportement des surfaces diffère de celui du volume via la ségrégation superficielle. Ce phénomène ne modifie pas seulement la composition du plan de surface d'un alliage  $A_{1-c}B_c$  mais aussi certains plans sous-jacents jusqu'à l'obtention de la concentration volumique à partir d'une certaine profondeur. Ainsi plusieurs questions émergent :

- Quelle espèce ségrège préférentiellement à la surface ? Quels sont les différents moteurs à la ségrégation ?
- Quelle est l'épaisseur touchée par ce phénomène ? Comment l'enrichissement s'atténue vers le volume ?
- Quelles sont l'influence de la température et de la concentration volumique sur la ségrégation superficielle ? En particulier quelle est la différence entre une ségrégation à haute température lorsque le volume est désordonné et une ségrégation à basse température lorsqu'il existe un ordre volumique ? Quelle est le rôle des surfaces dans les transitions de phase volumique ordre/désordre : lieu précurseur comme pour la préfusion, ou bien lieu où la transition est retardée par rapport au volume ?
- Quel est le rôle de l'orientation cristallographique ?
- Quel est le couplage entre la ségrégation et la structure cristallographique ? Outre les structures engendrées par un éventuel ordre chimique en surface, il est possible que la ségrégation entraîne des réarrangements atomiques conduisant à une reconstruction.

Pour répondre à ces questions, ce chapitre est constitué d'une première partie introduisant les différentes forces motrices à la ségrégation issues d'un formalisme sur réseau, d'une seconde partie traitant les surfaces d'alliages  $Co_{1-c}Pt_c$  d'orientations cristallographique (111), (100), et (110), et d'une troisième partie concernant les surfaces d'alliages  $Pt_{1-c}Ag_c$  (111) et (100). Ces deux parties sont divisées en trois sections : analyse des forces motrices à la ségrégation dans les limites diluées, phénomène de ségrégation à haute température (sauf pour les surfaces Pt-Ag), étude de la compétition entre ségrégation superficielle et ordre chimique à basse température sur toute la gamme de concentration.

## 4.1 Moteurs à la ségrégation

Pour étudier les moteurs à la ségrégation, on considère dans un premier temps un modèle à une impureté. Pour rappel, l'enthalpie de ségrégation  $\Delta H_{seg}$  est définie à partir de l'enthalpie

de permutation de surface  $\Delta H_{\text{perm,surf}}$  et de volume  $\Delta H_{\text{perm,bulk}}$ . Soit :

$$\Delta H_{\text{seg}} = \Delta H_{\text{perm,surf}} - \Delta H_{\text{perm,bulk}} \quad (4.1)$$

Dans un formalisme sur réseau (cf section 2.1.3), l'enthalpie de permutation  $\Delta H_{\text{perm},p}$  ( $p=(\text{bulk}, \text{surf})$ ) peut être exprimée à partir des interactions de paires  $V^{AA}$ ,  $V^{BB}$ , et  $V^{AB}$  entre les atomes  $A-A$ ,  $B-B$ , et  $A-B$  en position de plus proches voisins. Soit :

$$\Delta H_{\text{perm},p} = Z^p (\tau - V) \quad (4.2)$$

où  $Z_p$  est le nombre de coordination d'un site d'un plan  $p$ ,  $\tau = V^{AA} - V^{BB}$  et  $V = (V^{AA} + V^{BB} - 2V^{AB})/2$  est le terme d'interaction de paires effectives qui caractérise la tendance d'un alliage à former des paires homo-atomiques ( $V < 0$ ) ou bien hétéro-atomiques ( $V > 0$ ). Le premier terme de l'équation (4.2), proportionnel à  $\tau$  est un effet de cohésion, noté  $\Delta H_{\text{perm},p}^{\text{coh}}$ . Le second terme, proportionnel à  $V$ , est un effet d'alliage, noté  $\Delta H_{\text{perm},p}^{\text{alloy}}$ . Soit :

$$\Delta H_{\text{perm},p} = \Delta H_{\text{perm},p}^{\text{coh}} + \Delta H_{\text{perm},p}^{\text{alloy}} \quad (4.3)$$

**L'Effet de cohésion** est la différence d'enthalpie entre chacun des métaux purs pour un site de la classe  $p$ , soit  $H_p^B - H_p^A$ . En volume, c'est simplement la différence entre les énergies de cohésion de  $B$  et de  $A$ . En surface, on assume que seuls les sites du plan de surface ont une énergie qui diffère de ceux du volume. Soit pour une permutation  $A \rightarrow B$  :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{perm,bulk}}^{\text{coh}} &= E_B^{\text{coh}} - E_A^{\text{coh}} \\ \Delta H_{\text{perm,surf}}^{\text{coh}} &= \left( E_B^{\text{coh}} - E_A^{\text{coh}} \right) + (\gamma_B - \gamma_A) \end{aligned} \quad (4.4)$$

**L'Effet d'alliage** est directement relié aux interactions de paires effectives par  $V_i^{pq} = \Delta H_i^{pq}/2$ . Numériquement, on calcul la différence d'enthalpie  $\Delta H_i^{pq}$  entre une configuration initiale dans laquelle deux atomes de soluté suffisamment éloignés (sans interaction) sont sur un plan  $p$  et un plan  $q$ , et une configuration finale dans laquelle ces deux atomes, toujours sur un plan  $p$  et un plan  $q$ , sont en interactions en position de  $i^{\text{emes}}$  voisins :  $V_i^{\parallel}$  si  $p = q$ , ou  $V_i^{\perp}$  si  $p \neq q$  par rapport à  $q$ . Soit :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{perm,bulk}}^{\text{alloy}} &= - \sum_i \left( Z_i^{\parallel} + 2Z_i^{\perp} \right) V_i \\ \Delta H_{\text{perm,surf}}^{\text{alloy}} &= - \sum_i \left( Z_i^{\parallel} V_i^{\parallel} + Z_i^{\perp} V_i^{\perp} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Cependant, le modèle d'Ising ne prend pas en compte les relaxations atomiques dues à la variation du nombre de liaisons proches des surfaces, ni de la différence de taille entre deux espèces. Pour aller au-delà de cette limite, un effet de taille, noté  $\Delta H_{\text{perm},p}^{\text{size}}$ , est ajouté de manière effective via une procédure SMA, menant au modèle d'Ising effectif.

**L'Effet de taille** prend en compte la différence de rayon atomique entre un atome  $A$  et un atome  $B$ . Numériquement, on considère un potentiel inter-atomique où un atome de soluté virtuel  $B^*$  est identique en tout point aux atomes de la matrice  $B$ , sauf son rayon atomique qui est celui du soluté réel  $A$ . En d'autres termes, les paramètres des interactions  $A-A$ ,  $B-B$ , et  $A-B$ , sont identiques à ceux de la matrice, sauf les rayons atomiques qui gardent leur valeur réelle. L'enthalpie de permutation  $\Delta H_{\text{perm},p}^{\text{size}}$  est alors la variation d'enthalpie entre une matrice pure (configuration initiale) et une matrice où un atome d'un plan  $p$  est remplacé par un atome de soluté virtuel (configuration finale), soit :

$$\Delta H_{\text{perm},p}^{\text{size}} = H[B^*] - H[B] \quad (4.6)$$

L'enthalpie de permutation peut alors être décomposée en trois effets (modèle BLT) [1] :

$$\Delta H_{\text{perm},p} = \Delta H_{\text{perm},p}^{\text{coh}} + \Delta H_{\text{perm},p}^{\text{alloy}} + \Delta H_{\text{perm},p}^{\text{size}} \quad (4.7)$$

La décomposition de l'enthalpie de permutation en trois effets donnée par l'équation (4.7) peut être validée en calculant directement  $\Delta H_{\text{perm},p}$  et en comparant le résultat obtenu par le calcul direct à la somme des trois effets calculés indépendamment.

## 4.2 Surfaces d'alliages $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$

La table 4.1 représente les caractéristiques des métaux purs Co et Pt : paramètre de maille, énergie de cohésion, énergies de surface (111), (100), et (110), interaction de paires effectives aux premiers voisins. La dernière ligne montre la différence  $|\Delta| = |x_{\text{Pt}} - x_{\text{Co}}|$  entre les paramètres des deux constituants et la valeur moyenne  $\overline{V}_1$ .

On constate que la différence de paramètre de maille est relativement importante (environ 8%) alors que la différence entre les énergies de surfaces des deux espèces est très petite (voire nulle), quelle que soit l'orientation cristallographique, l'interaction de paires effectives moyenne est quant à elle élevée (forte tendance à l'ordre). Au vue de cette analyse très préliminaire, on peut faire l'hypothèse que l'effet d'alliage sera le moteur principal à la ségrégation, suivi de

l'effet de taille, puis de l'effet de cohésion, qui devrait être négligeable par rapport aux deux autres. Dans la suite, nous allons analyser ces moteurs à la ségrégation dans les deux limites diluées Co(Pt) et Pt(Co) pour les orientations cristallographiques (111), (100), et (110).

	$a$	$E_{\text{coh}}$	$\gamma^{(111)}$	$\gamma^{(100)}$	$\gamma^{(110)}$	$V_1$
Co ou Co(Pt)	3,60	-4,90	0,54	0,67	1,00	68
Pt ou Pt(Co)	3,98	-5,53	0,51	0,67	1,02	72
$ \Delta $ et $\overline{V_1}$	0,38	0,63	0,03	0	0,02	70

TABLEAU 4.1 – Paramètre de maille  $a$  (en Å), énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$ , énergies de surface (111), (100), (110) pour les éléments purs Co et Pt, exprimées en eV/at., et interaction de paires effectives aux premiers voisins  $V_1$  dans les deux limites diluées exprimée en meV. La dernière ligne représente la différence  $\Delta$  entre les paramètres des deux constituants et la valeur moyenne  $\overline{V_1}$  des  $V_1$  entre les deux limites diluées.

#### 4.2.1 Analyse des forces motrices

**Bulk.** Dans l'optique d'étudier l'enthalpie de ségrégation, il faut préalablement déterminer les enthalpies de permutations des différents effets dans les deux limites diluées de l'alliage volumique, illustrées dans le tableau 4.2.

meV	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{coh}}$	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{alloy}}$	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{size}}$	$\sum 3$ effets	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{SMA}}$
Co(Pt)	-630	-816 (-1296)	157	-1289 (-1769)	-1470
Pt(Co)	630	-864 (-1068)	220	-14 (-218)	-431

TABLEAU 4.2 – Composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de permutation volumique dans les deux limites diluées. Les valeurs entre parenthèses prennent en compte les troisièmes voisins alors que les autres s'arrêtent aux premiers voisins. La somme des trois effets est comparée au calcul direct en SMA.

En raison de la tendance à former des liaisons hétéro-atomiques, l'effet d'alliage favorise la permutation de l'élément majoritaire en l'élément minoritaire. Le calcul jusqu'aux premiers voisins donne un résultat similaire quelle que soit la limite diluée. En revanche, l'effet est nettement plus important dans la limite Co(Pt) si on prend en compte les troisièmes voisins, conséquemment aux valeurs des EPIs qui diffèrent dans les deux limites diluées (voir tableau 3.13). L'effet de taille lui, favorise la permutation de l'élément minoritaire en l'élément majoritaire pour réduire l'excès d'énergie élastique produit par l'impureté, conduisant à un signe opposé par rapport au terme d'alliage. On constate que la reconstruction de l'enthalpie de permutation suite à la décomposition en trois effets n'est pas parfaite, voire mauvaise dans la limite diluée en Co, où malgré la prise en compte des troisièmes voisins, elle sous-estime encore le calcul direct d'un facteur deux. Au contraire, dans l'autre limite diluée, en tenant en compte les troisièmes voisins, nous surestimons de 20%.

Même si l'enthalpie de solution n'est pas directement reliée au phénomène de ségrégation, il peut être intéressant de présenter une première analyse de la pertinence de la décomposition de  $\Delta H_{\text{sol}}$ , définie par  $\Delta H_{\text{perm}} - \Delta H_{\text{perm}}^{\text{coh}}$ .

meV	$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{alloy}}$	$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{size}}$	$\sum 2 \text{ effets}$	$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{SMA}}$
Co(Pt)	-816	157	-659	-844
Pt(Co)	-864	220	-644	-1041

TABLEAU 4.3 – Composantes d'alliage et de taille de l'enthalpie de solution dans les deux limites diluées. La somme des deux effets est comparée au calcul direct fait en SMA.

Le tableau 4.3 montre que la décomposition est toujours mieux reproduite dans la limite Co(Pt) que Pt(Co), avec une différence par rapport au calcul direct de respectivement 20% et 40%. On constate également que l'effet d'alliage est nettement dominant et favorable à la permutation, puisque l'alliage a une tendance à l'ordre, par rapport à l'effet de taille qui s'oppose nécessairement à la permutation. Afin de mieux reproduire la décomposition, Creuze *et al* [2] ont pris en compte le couplage entre les différents effets via une constante de couplage entre alliage et taille.

**Surfaces.** La décomposition en surface conduit à considérer des interactions de paires effectives intra-plan  $V_i^{\parallel}$  et inter-plan  $V_i^{\perp}$ . Le tableau 4.4 montre que les interactions de paires effectives sont renforcées en surface, et ce d'autant plus lorsque le nombre de liaisons coupées est important. On observe une forte dissymétrie entre  $V_1^{\parallel}$  et  $V_1^{\perp}$  dans la limite Co(Pt) alors que dans la limite Pt(Co),  $V_1^{\parallel}$  et  $V_1^{\perp}$  sont à peu près équivalentes. À noter également que les EPIs sont plus fortes pour une impureté de Pt.

	meV	$V_1^{\parallel}$	$V_1^{\perp}$	$Z_1^{\parallel}$	$Z_1^{\perp}$
(111)	Co(Pt)	135	74	6	3
	Pt(Co)	94	80		
(100)	Co(Pt)	161	90	4	4
	Pt(Co)	100	84		
(110)	Co(Pt)	168	122	2	4
	Pt(Co)	106	94		

TABLEAU 4.4 – Interactions de paires effectives intra et inter-plan aux premiers voisins des surfaces (111), (100), et (110) dans les deux limites diluées, ainsi que le nombre de coordination correspondant.

La décomposition de l'enthalpie de permutation en trois effets pour les surfaces (111), (100) et (110) est représentée dans le tableau 4.5. La comparaison entre volume et surfaces montre que les contributions "alliage" et "taille" vont dans le même sens qu'en volume, i.e. l'effet de taille s'oppose à l'effet d'alliage sauf dans la limite Co(Pt), où l'impureté est l'élément le plus gros et où l'effet de taille tend à renforcer la permutation du Co en Pt. En effet, les

surfaces étant en tension, placer une impureté de Pt (qui est l'atome le plus gros) à la surface d'un cristal de Co est énergiquement favorable. Là encore, les reconstructions fonctionnent bien mieux dans la limite diluée en Pt, alors que dans la limite diluée en Co, on ne retrouve même pas le bon signe ! Le problème vient certainement d'un couplage entre effet d'alliage et de taille, ce dernier étant fort et s'opposant à l'effet d'alliage.

meV		$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{coh}}$	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{alloy}}$	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{size}}$	$\sum 3 \text{ effets}$	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{SMA}}$
(111)	Co(Pt)	-610	-1032	-38	-1680	-1806
	Pt(Co)	610	-804	248	54	-287
(100)	Co(Pt)	-630	-1004	-135	-1769	-1889
	Pt(Co)	630	-736	245	139	-281
(110)	Co(Pt)	-660	-824	-143	-1627	-1747
	Pt(Co)	660	-588	201	273	-266

TABLEAU 4.5 – Composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de permutation des surfaces (111), (100), et (110) dans les deux limites diluées. La somme des trois effets est comparée au calcul direct fait en SMA.

Bien que l'enthalpie de permutation soit la quantité de base qui contrôle la thermodynamique des alliages, l'enthalpie de ségrégation permet de discuter des forces motrices à l'origine de la ségrégation superficielle. Le tableau 4.6 et la figure 4.13 présentent la comparaison entre décomposition et calcul direct de l'enthalpie de ségrégation. La reconstruction de l'enthalpie de ségrégation fonctionne mieux que dans le cas de la permutation. Le calcul direct présente une anomalie : quelle que soit la surface, la ségrégation du Pt est favorisée, alors qu'expérimentalement, pour l'alliage concentré, la surface (110) favorise la ségrégation du Co [3]. Mais nous ne pouvons pas toujours comparer les résultats pour une impureté avec ceux pour des alliages concentrés. Afin d'interpréter la différence entre reconstruction et calcul direct, regardons plus en détails la contribution des trois forces motrices à la ségrégation.

meV		$\Delta H_{\text{seg}}^{\text{coh}}$	$\Delta H_{\text{seg}}^{\text{alloy}}$	$\Delta H_{\text{seg}}^{\text{size}}$	$\sum 3 \text{ effets}$	$\Delta H_{\text{seg}}^{\text{SMA}}$	erreur (en %)
(111)	Co(Pt)	-30	-216	-195	-441	-336	24
	Pt(Co)	30	60	28	118	144	18
(100)	Co(Pt)	0	-188	-292	-480	-419	13
	Pt(Co)	0	128	25	153	150	2
(110)	Co(Pt)	20	-8	-300	-288	-277	4
	Pt(Co)	-20	276	-19	237	165	30

TABLEAU 4.6 – Composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de ségrégation des surfaces (111), (100), et (110) dans les deux limites diluées. La somme des trois effets est comparée au calcul direct fait en SMA. Dans la limite Co(Pt), un signe négatif indique la ségrégation de Pt, alors que dans la limite Pt(Co) un signe positif indique la ségrégation du Pt.

L'effet de cohésion, relié à la différence des énergies de surface entre Pt et Co, favorise la ségrégation de l'espèce ayant la plus faible énergie de surface, i.e. le Pt pour la surface (111)

et le Co pour la surface (110). Quelles que soient la limite diluée et l'orientation cristallographique, cette effet est très faible, voir même négligeable par rapport à l'effet d'alliage et à l'effet de taille.

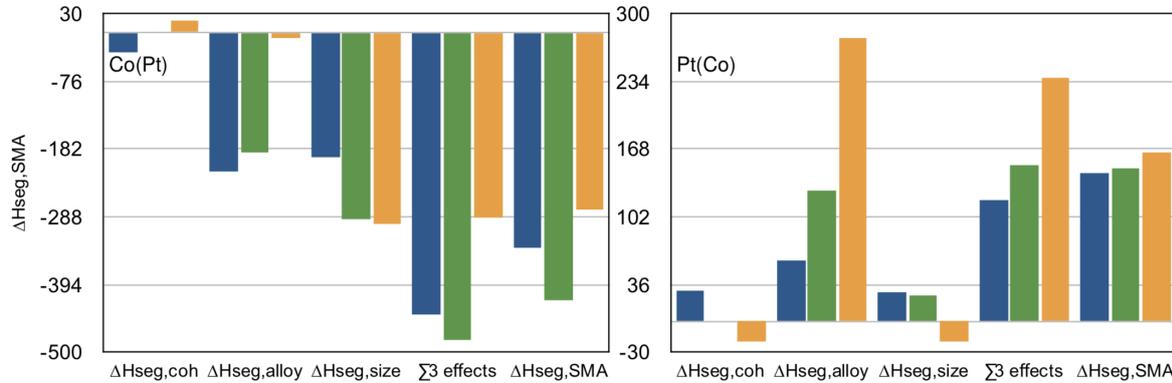


FIGURE 4.1 – Représentation des composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de ségrégation des surfaces (111) (en bleu), (100) (en vert), et (110) (en jaune) dans les deux limites diluées. La somme des trois effets est comparée au calcul direct fait en SMA. Toutes les valeurs sont exprimées en meV. Dans la limite Co(Pt)/Pt(Co), les permutation sont dans le sens Co→Pt/Pt→Co, un signe négatif/positif indique donc la ségrégation de Pt.

L'effet d'alliage favorise la ségrégation de l'espèce majoritaire, ainsi dans les milieux dilués il s'oppose à la ségrégation de l'impureté. Dans le cas de l'impureté de Co pour la surface (110), il reste largement majoritaire par rapport aux deux autres effets, conduisant à une reconstruction par les trois forces dominée par l'effet d'alliage, nettement surestimée par rapport au calcul direct. Pour les surfaces (111) et (100), l'effet d'alliage a moins d'importance par rapport aux deux autres effets, donnant une bonne reconstruction. Dans la limite Co(Pt), l'effet d'alliage favorise la ségrégation de l'impureté, mais il est négligeable pour la surface (110), où c'est plutôt l'effet de taille qui domine.

L'effet de taille favorise la ségrégation de l'atome le plus gros, d'autant plus s'il est l'élément minoritaire. Ainsi, cet effet est relativement important dans la limite diluée Co(Pt), et il fait systématiquement ségréger le Pt. Dans la limite Pt(Co), la relaxation de la surface la plus ouverte (110) induite par la contraction de la première distance inter-plan de surface conduit inversement à favoriser le plus petit atome, c'est la raison pour laquelle nous notons une inversion alors que le Pt a tendance à ségréger sur les surfaces (111) et (100).

L'impact des différentes forces motrices à la ségrégation agit donc différemment selon la limite diluée, notamment pour la surface (110). Dans le cas de l'impureté de Pt, l'effet d'alliage et l'effet de taille agissent dans le même sens, favorisant ainsi la ségrégation du Pt et menant à une bonne reconstruction en forces motrices. C'est également le cas pour l'impureté de

Co pour les surfaces (111) et (100). En revanche, pour la surface (110), l'effet d'alliage est nettement dominant par rapport aux deux autres effets menant à une enthalpie de ségrégation issue de la reconstruction en forces motrices surestimée par rapport au calcul direct. À noter qu'en valeur absolue, l'enthalpie de ségrégation est plus forte pour une impureté de Pt.

La ségrégation à haute température, i.e. dans l'état désordonné, permet de faire le lien entre limites diluées et systèmes concentrés. C'est pourquoi, dans la prochaine section, nous allons nous intéresser à l'étude des surfaces (111), (100), et (110) à haute température.

#### 4.2.2 Surfaces à haute température

Une des particularités du système Co-Pt est de présenter une inversion de ségrégation entre les surfaces denses (111), (100) et la surface (110), plus ouverte.

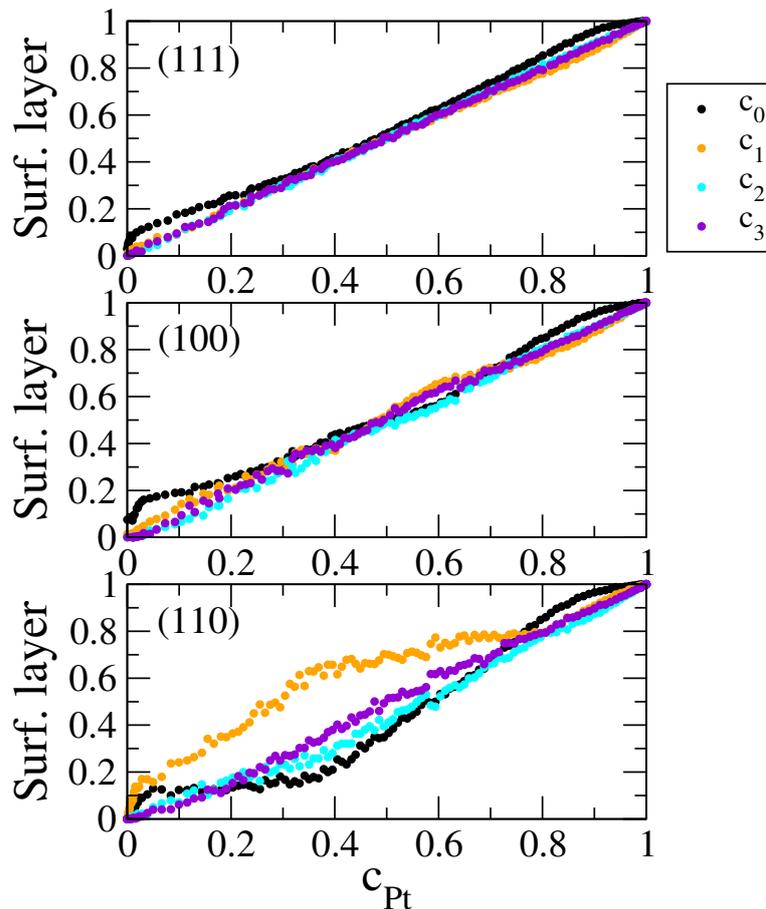


FIGURE 4.2 – Isothermes de ségrégation à 800 K des surfaces (111), (100), et (110) : concentration de la surface  $c_0$  (noir) et des trois plans adjacents  $c_1$  (orange),  $c_2$  (cyan),  $c_3$  (violet) en fonction de la concentration du slab  $c_{Pt}$ . Un écart vers le haut/bas par rapport à la diagonale indique la ségrégation du Pt/Co.

Une analyse en LEED des surfaces d'alliages (111) [4] aux stoechiométries  $Co_3Pt$  et  $CoPt_3$ , et (100) [5, 6] aux mêmes compositions, a montré que la surface est enrichie en Pt, alors que la

surface (110) [3] à la stœchiométrie  $\text{Co}_3\text{Pt}$  a un plan de surface presque pur en Co suivi d'un enrichissement en Pt de la sous-surface et d'un enrichissement en Co dans le plan sous-jacent. Cette structure, qualifiée de sandwich, est un empilement de plans presque purs Co/Pt/Co [7]. D'un point de vue théorique, ce profil de ségrégation a été reproduit par différents modèles énergétiques, allant d'un potentiel empirique EAM [8] à un modèle sur réseau TBIM [9] dans l'approximation du champ moyen, en passant par une étude couplant DFT et potentiel CPA [10] dans le cas du système Pt-Ni.

Le profil de ségrégation à 800 K (état désordonné) des trois orientations cristallographiques, i.e. la concentration du plan de surface ( $c_0$ ) ainsi que des trois plans adjacents ( $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$ ) en fonction de la concentration en platine au cœur du slab, sont représentés sur la figure 4.2. Un écart vers le haut/bas par rapport à la diagonale indique la ségrégation du Pt/Co.

Pour rappel, dans le but d'obtenir l'inversion de ségrégation, les énergies de surface des métaux purs sont très proches (tableau 3.10), du moins exprimées en eV/at. Par conséquent la différence de paramètre de maille (effet de taille) et l'effet d'alliage sont les deux principaux moteurs à la ségrégation. Comme nous l'avons vu dans la section précédente dans les limites diluées, le Pt ségrège quelle que soit l'indice cristallographique de la surface. Cependant, l'effet de ségrégation est plus important dans la limite Co(Pt) que dans la limite Pt(Co). Concernant les systèmes concentrés (figure 4.2), nous observons une légère ségrégation du Pt sur les surfaces denses (111) et (100), alors que la surface (110) présente une ségrégation du Co sur une plage de concentration comprise entre 20% et 75% de Pt, accompagnée d'un profil oscillant en bon accord avec le profil en sandwich observé expérimentalement pour l'alliage à 35% de Pt [3].

### 4.2.3 Surfaces à basse température

À présent que la ségrégation a été étudiée à haute température pour laquelle aucun ordre chimique n'est présent, nous allons nous intéresser aux surfaces (111), (100), et (110) à basse température. Nous ferons cela dans le but de caractériser la compétition entre ségrégation et ordre chimique sur toute la gamme de concentration, en commençant par caractériser le slab de surface.

## 4.2.3.1 Caractérisation du slab de surface

Tout d'abord, intéressons-nous au profil de relaxation des surfaces d'alliages. La figure 4.3 indique que le profil de relaxation de la surface (110) a une certaine amplitude et impacte plus de plans que les surfaces (111) et (100).

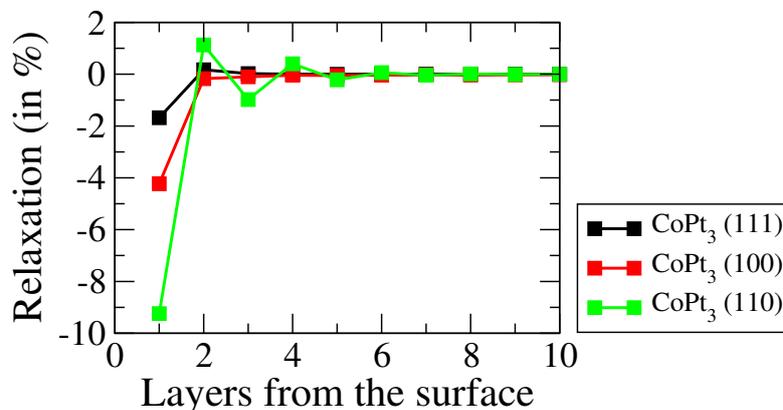


FIGURE 4.3 – Profil de relaxation des plans perpendiculaires au premier plan de surface (i.e. d'indice 0), à la stoechiométrie  $\text{CoPt}_3$  des surfaces (111) (noir), (100) (rouge), et (110) (vert).

Le nombre de liaisons coupées provoque une forte contraction du premier plan sous la surface, se propageant sur les plans sous-jacents. À l'aide de cette analyse, nous avons divisé la boîte de simulation en trois régions selon son épaisseur et son indice cristallographique, de manière à retrouver les conditions du volume au cœur et donc de modéliser une surface semi-infinie. Ainsi pour les surfaces (111), (100) ou (110) : le cœur composé de douze ou vingt plans au centre du slab est compris entre la surface du haut et celle du bas, toutes les deux constituées de quatre ou dix plans atomiques.

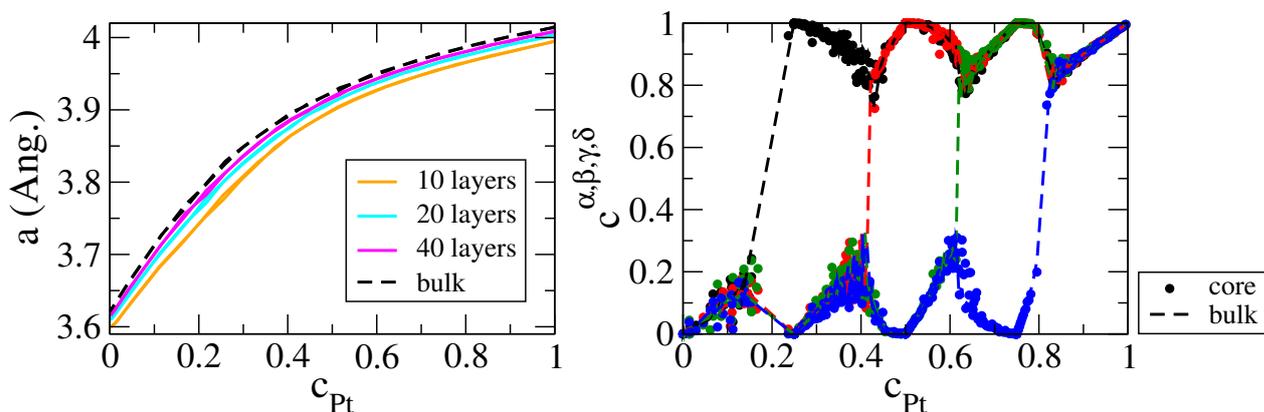


FIGURE 4.4 – Variation du paramètre de maille (gauche) à 800 K pour différentes épaisseurs de slab, et ordre chimique au cœur du slab (droite) à 300 K, en fonction de la concentration en Pt, de la surface (100).

Nous vérifions que la région centrale possède les mêmes propriétés que le volume : paramètre de maille au cœur du slab identique à celui du volume (obtenu par une variation de

la taille de boîte dans des simulations Monte Carlo), ordre chimique équivalent à celui du volume, illustrés par la figure 4.4. Dans la suite de cette partie, la concentration "volumique" en Pt,  $c_{Pt}$  fait référence à la concentration en Pt au cœur du slab.

#### 4.2.3.2 Les sous-réseaux de surface

L'ordre en surface peut être classé en deux catégories. D'un côté, les structures qui sont la continuité de l'ordre volumique. De l'autre, des phases purement bidimensionnelles. Par conséquent, la description en sous-réseaux sera différente en fonction des structures à caractériser.

**Structures de surfaces.** En se basant sur les sous-réseaux issus de la maille cfc volumique, la figure 4.5 représente les sous-réseaux par plan des surfaces (111), (100), et (110).

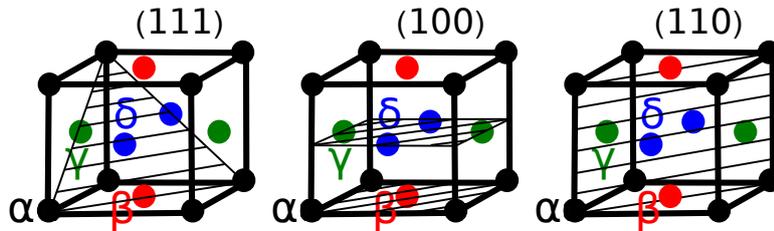


FIGURE 4.5 – Sous-réseaux par plan, représenté par une zone hachurée, caractérisant l'ordre des surfaces (111), (100), et (110).

La surface (111) comporte quatre sous-réseaux par plan  $p^1$ , soit une concentration :

$$c_p^{(111)} = \frac{1}{4} (c_p^\alpha + c_p^\beta + c_p^\gamma + c_p^\delta) \quad (4.8)$$

Les surfaces (100) et (110) ont deux sous-réseaux par plan. On distingue ainsi des plans pairs  $2p$  et des plans impairs  $2p + 1$  tels que :

$$c_{2p}^{(100)/(110)} = \frac{1}{2} (c_{2p}^\alpha + c_{2p}^\beta) \quad \text{et} \quad c_{2p+1}^{(100)/(110)} = \frac{1}{2} (c_{2p+1}^\gamma + c_{2p+1}^\delta) \quad (4.9)$$

L'occupation des sous-réseaux est la même que pour le volume. Par exemple, pour la phase stœchiométrique  $AB$ , si  $c^\alpha = c^\beta = 1$  et  $c^\gamma = c^\delta = 0$ , alors nous sommes en présence d'une structure  $L1_0$ .

**Structures bidimensionnelles.** En complément des sous-réseaux décrits précédemment, il est nécessaire d'introduire des sous-réseaux prompts à caractériser des phases bidimension-

1.  $p$  est un entier positif.

nelles. Ils sont représentés sur la figure 4.6.

Le plan  $p = 0$  de **surface (111)** possède neuf sous-réseaux, soit une concentration :

$$c_0^{(111)} = \frac{1}{9} \left( c_0^\alpha + c_0^\beta + c_0^\gamma + c_0^\delta + c_0^\epsilon + c_0^\zeta + c_0^\phi + c_0^\eta + c_0^\kappa \right) \quad (4.10)$$

Le plan  $p = 0$  de **surface (110)** a quatre sous-réseaux, soit une concentration :

$$c_0^{(110)} = \frac{1}{4} \left( c_0^\alpha + c_0^\beta + c_0^\gamma + c_0^\delta \right) \quad (4.11)$$

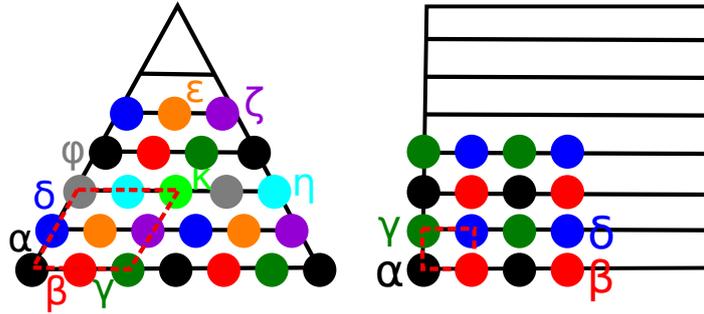


FIGURE 4.6 – Sous-réseaux pour caractériser des structures bidimensionnelles. Les pointillés rouges représentent la maille élémentaire des sous-réseaux. À gauche, la surface (111) possédant une maille de 9 sous-réseaux. À droite, la surface (110) possédant une maille de 4 sous-réseaux.

Il existe une vraie complémentarité entre les deux caractérisations, i.e structures de surface et structures bidimensionnelles. En d'autres termes pour caractériser l'ordre d'une surface d'alliage sur toute la gamme de concentration, il est indispensable d'utiliser des sous-réseaux différents.

#### 4.2.3.3 Surface (111)

La surface (111) est modélisée par l'intermédiaire d'un slab de vingt plans atomiques composés de trente-six atomes (6 selon la direction  $x$  et 6 selon la direction  $y$ ) chacun, comme illustré sur la figure 4.7, où les captures d'écran représentent le premier plan de surface. Sur la figure 4.7 la concentration du plan de surface  $c_0$  présente plusieurs plateaux (a), (b), (c), et (d) caractérisant des structures ordonnées de surface. En dessous de 15% de Pt, l'alliage volumique est désordonné avec une légère ségrégation du Pt, illustrée par une concentration du plan de surface  $c_0$  légèrement plus haute que celle des plans adjacents qui suivent la première diagonale.

À partir de  $c_{Pt} = 0,25$ , se dessine le plateau (a) caractérisé par une ségrégation superficielle de 33% de Pt, et une phase  $L1_2$  de stœchiométrie  $Co_3Pt$  au cœur du slab. Ce résultat est

en accord partiel avec les données expérimentales, où la ségrégation du Pt est estimée à 50 % mais dans l'état désordonné. Dans cette même étude, la sous-surface est appauvrie en Pt et le deuxième plan sous la surface est légèrement enrichi en Pt, menant à une concentration homogène des plans suivants. Ce qui est en bon accord avec notre modèle bien que l'effet oscillant soit moins marqué qu'expérimentalement.

Par contre, les expériences sont effectuées dans l'état désordonné, ce qui ne permet pas d'observer un ordre en surface à longue distance, mais à courte distance via une structure possédant une maille unité ( $1 \times 2$ ). Dans notre étude, nous obtenons une phase bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  caractérisée par neuf sous-réseaux (figure 4.7) de surface où trois sont occupés en Pt et six en Co. Cette structure de surface n'est pas une prolongation de la phase volumique  $L1_2$  bien qu'elle coexiste avec le domaine de stabilité de la  $L1_2$ , comme le montre la correspondance entre sous-réseaux de surface et sous-réseaux de volume.

Au début du domaine de stabilité de la  $L1_0$  (à environ 40% de Pt), la structure de surface  $p(2 \times 1)$  caractérisée par deux sous-réseaux occupés en Co et deux en Pt (figure 4.7) apparaît. La concentration de surface  $c_0$  augmente pour atteindre le plateau (b) à la stoechiométrie CoPt, correspondant à une structure ordonnée  $L1_0$  en volume. À l'équiconcentration la structure de surface  $p(2 \times 1)$  est simplement la terminaison de la phase volumique  $L1_0$  selon une direction  $[111]$ . À noter que la concentration des plans proches de la surface ( $c_0, c_1, c_2$ , et  $c_3$ ) est exactement de 0,5. En augmentant la concentration de platine, dans la partie haute du domaine de stabilité de la  $L1_0$ , la concentration de surface augmente jusqu'à atteindre le plateau (c) à  $c_0 = 0,66$ , qui correspond à une phase bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  riche en Pt. Cette superstructure est stabilisée à travers deux phases volumiques : dans le domaine haut de la  $L1_0$  et dans le domaine bas de la  $L1_2$ . À  $c_{Pt} \approx 0,66$ , la concentration de surface augmente jusqu'à atteindre le plateau (d) à  $c_0 = 0,75$ , où tous les plans sous-jacents ont la même concentration que le plan de surface. Les sous-réseaux de surface correspondant à ce plateau caractérisent une  $p(2 \times 2)$  riche en Pt, qui constitue la terminaison parfaite de la phase volumique  $L1_2$  selon une direction  $[111]$ .

Enfin, juste après  $c_{Pt} = 0,75$ , nous observons un enrichissement en Pt, correspondant au domaine de stabilité haut de la phase  $L1_2$  riche en Pt, qui forme une surface presque pure, à une concentration en Pt un peu plus élevée que 80% (dans l'état désordonné). Ce résultat est en bon accord avec les mesures LEED [4], excepté le profil oscillant qui est plus prononcé expérimentalement. En effet la sous-surface est composée de 50% de Pt alors que notre modèle donne un léger appauvrissement en Pt.

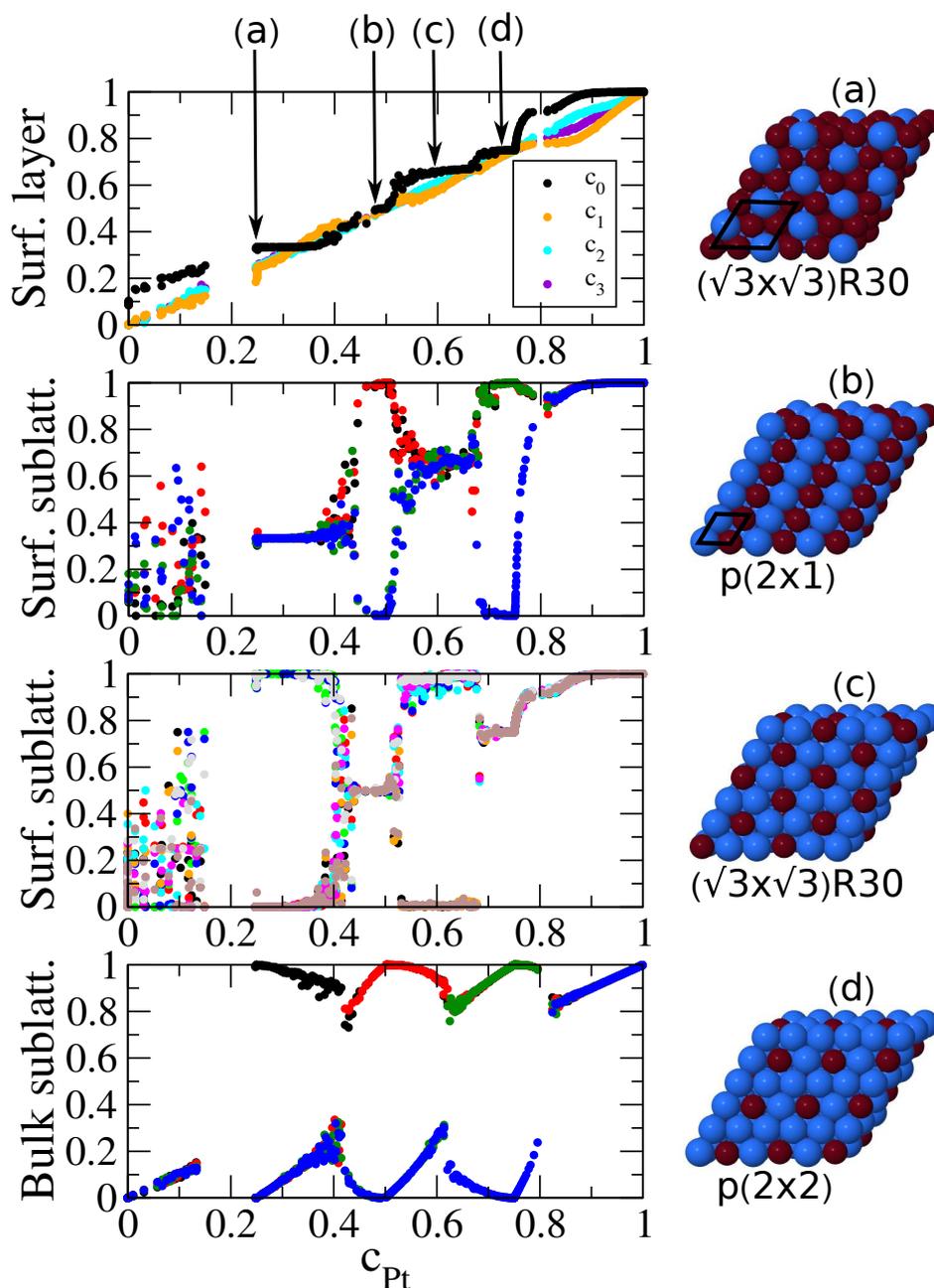


FIGURE 4.7 – Isothermes de ségrégation à 300 K de la surface (111). Le premier graphique représente la concentration en Pt de la surface  $c_0$  (noir), de la sous-surface  $c_1$  (orange), du deuxième plan  $c_2$  (cyan), et du troisième plan sous la surface  $c_3$  (violet). Les deux graphiques suivants représentent l'occupation des sous-réseaux de surface : structures ordonnées avec une maille (2x2) caractérisées par quatre sous-réseaux, et structures ordonnées avec une maille (3x3) caractérisées par neuf sous-réseaux. Le graphique du bas rappelle les sous-réseaux du volume comme sur la figure 3.7. Tous ces graphiques sont reportés en fonction de la concentration en Pt au cœur du slab  $c_{Pt}$  (i.e. en retranchant les quatre premiers plans). À droite, captures d'écran du premier plan du slab montrant les structures de surface (a), (b), (c) et (d). Les atomes de Co sont en rouge alors que ceux de Pt sont en bleu.

Les plans sous la surface ainsi que le volume sont chimiquement désordonnés comme l'indique la solution solide dans le diagramme de phase volumique.

En comparant les résultats SMA à l'étude précédente réalisée en TBIM [11], modèle plus simple sur réseau, nous constatons deux différences. Premièrement, le TBIM présente deux superstructures : la  $p(2 \times 2)$  aux stœchiométries  $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{CoPt}_3$ , et la  $p(2 \times 1)$  à l'équiconcentration. Alors qu'en SMA, la superstructure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  apparaît de manière symétrique des deux côtés, résultant probablement du couplage entre ordre chimique et relaxations atomiques. Ce type de structure a déjà été observé dans l'étude théorique du système Pd-Au [12], avec un potentiel inter-atomique permettant les relaxations atomiques. Deuxièmement, la ségrégation du Pt est amplifiée en TBIM par rapport au SMA. Dans les deux modèles, le profil oscillant correspondant est moins prononcé que celui observé expérimentalement.

La structure de surface  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  est une phase ordonnée purement bidimensionnelle, i.e n'ayant aucun lien avec la phase volumique sous-jacente, observée expérimentalement par dépôt atomique sous ultra-vide sur des surfaces de métaux purs : Sn sur Pt(111) [13–17], Sb sur Cu(111) et Ag(111) [18], Bi sur Cu(111) [19, 20] ou sur Ag(111) [21], Te sur Cu(111) [22], Sn sur Ni(111) [23] et Pb sur Ni(111) [24] et Ag(111) [21, 25, 26]. Cette phase 2D a également été observée lors de la ségrégation de Sn et d'Al dans un alliage de surface à base de Cu :  $\alpha\text{-Cu}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}(111)$  [27] et  $\alpha\text{-Cu}_{0,84}\text{Al}_{0,16}(111)$  [28, 29]. La structure ordonnée de surface  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  ne présente aucune connexion avec une phase ordonnée en volume (i.e. à longue distance). Ces systèmes sont principalement composés d'un métal de transition et d'un semi-conducteur ou d'une espèce qualifiée de mauvais conducteur : Sn, Sb, Te, Pb, Bi ou Al ; formant à la fois des composés inter-métalliques avec une forte tendance à l'ordre menant à des composés ordonnés comme le système Cu-Al, mais aussi à des systèmes à tendance à la démixtion composés d'éléments comme le Pb et le Bi. À notre connaissance, aucune observation expérimentale de la phase bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  sur un alliage Co-Pt n'a été reportée. Cependant, cette structure est théoriquement prédite dans l'approximation de Bragg-Williams en champ moyen pour des systèmes à tendance à l'ordre (interactions entre premiers voisins) avec la ségrégation superficielle d'un élément (le plus gros) [14, 17, 30].

#### 4.2.3.4 Surface (100)

La surface (100) est modélisée par une boîte de simulation comprenant vingt plans atomiques composés chacun d'un maillage  $(3 \times 3)$ , soit trente-deux atomes par couche. La concen-

tration de surface  $c_0$ , représentée sur le premier graphique de la figure 4.8, est caractérisée par deux plateaux précédés d'un enrichissement en Pt du côté riche en Co dans l'état désordonné. Dans ce domaine, on observe un léger profil oscillant concernant principalement le plan de surface et de sous-surface. Les plans en dessous ont une concentration homogène, égale à la concentration des sous-réseaux du volume, jusqu'à atteindre une composition globale de 15%. Au-delà, la surface, tout comme le volume, présentent une lacune de miscibilité s'étalant de 15% à 25% de Pt.

À la frontière haute de la lacune de miscibilité, correspondant à 25% de Pt, le volume est caractérisé par une structure ordonnée  $L1_2$  suivant la stœchiométrie  $Co_3Pt$ . La concentration des plans de surface oscille entre 0,5 et 0 conduisant à étendre la phase de volume jusqu'au plan de surface, correspondant à la structure (a) de type  $c(2 \times 2)$ , caractérisée par l'occupation des sous-réseaux de surface telle que  $c_0^\alpha = 1$  et  $c_0^\beta = 0$ .

En augmentant  $c_{Pt}$  de 0,25 à 0,40, la concentration de surface reste constamment égale à 0,5, gardant la structure de surface  $c(2 \times 2)$ , bien que  $c_1$  suive la déviation stœchiométrique de la phase  $L1_2$ . D'un point de vue expérimental, une analyse en LEED [6] montre un bon accord avec notre modèle sur le profil oscillant des quatre premiers plans de surface, bien que les expériences aient été réalisées dans l'état désordonné. La reconstruction de surface observée en LEED et en STM est de type  $c(2 \times 2)$  délimitée par des rangées périodiques  $(1 \times 5)$ ,  $(1 \times 6)$ , et  $(1 \times 7)$ . Sans les conditions de simulation nécessaires pour avoir une périodicité à plus longue portée (la taille du slab devrait aller au-delà du maillage  $(3 \times 3)$ ), le modèle reproduit seulement la superstructure  $c(2 \times 2)$ . Une analyse plus approfondie devrait être menée pour déterminer la reconstruction de surface expérimentale, mais cela va au-delà de la présente étude.

À 40% de Pt et au-delà, la superstructure  $c(2 \times 2)$  reste la même en (b), mais la phase volumique sous la surface devient une  $L1_0$ , qui, à la stœchiométrie  $CoPt$ , forme un variant mixte. Autour de 50% de Pt,  $c_1$ ,  $c_2$ , et  $c_3$  suivent la variation de stœchiométrie du cœur alors que  $c_0$  reste à la même concentration, avec la structure de surface  $c(2 \times 2)$ . Un comportement identique est observé quand la concentration globale en Pt augmente de la stœchiométrie  $CoPt$  à la phase  $CoPt_3$  légèrement en sous-stœchiométrie : la surface reste la même mais les plans sous la surface suivent l'occupation des sous-réseaux de la phase volumique  $L1_2$  riche en Pt. En résumé, la structure de surface  $c(2 \times 2)$  reste parfaitement ordonnée tout au long du premier plateau de la courbe  $c_0$  alors que les plans sous-jacents suivent l'ordre chimique en volume : la  $L1_2$  riche en Co, la  $L1_0$  sur tout le domaine de stabilité, la  $L1_2$  riche en Pt dans

la partie en dessous de la stœchiométrie  $\text{CoPt}_3$ .

À la composition  $\text{CoPt}_3$ , alors que la concentration de surface  $c_0$  passe de 0,5 à 1, celle de la sous-surface tombe de 1 à 0,5, tandis que le reste du slab garde la structure ordonnée  $\text{L1}_2$  dans la partie haute du domaine de stabilité de la  $\text{L1}_2$ . En d'autres termes seule la terminaison de la surface change d'un plan mixte à un plan pur entraînant une alternance de plans pur/mixte afin de respecter la phase  $\text{L1}_2$ .

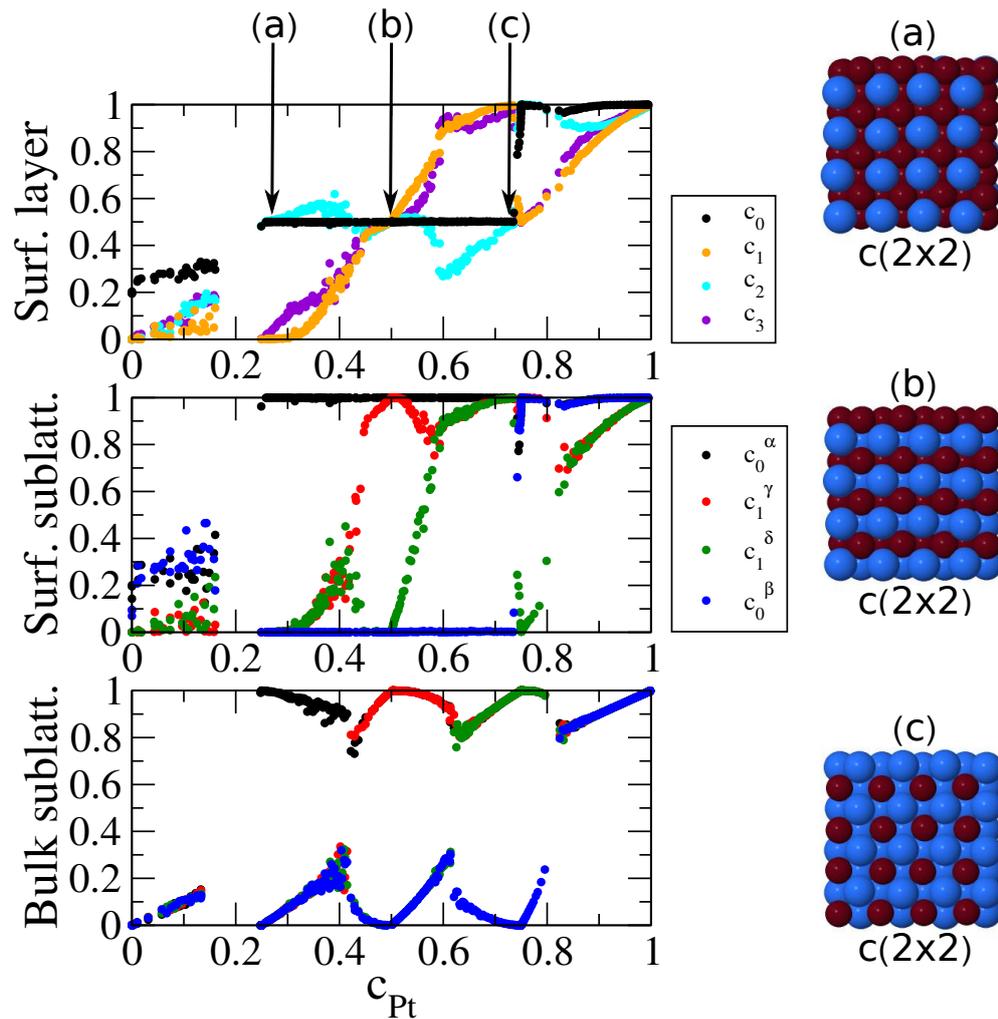


FIGURE 4.8 – Isothermes de ségrégation à 300 K de la surface (100). Même graphique que la figure 4.7 hormis que deux sous-réseaux ( $c_0^\alpha$  et  $c_0^\beta$ ) suffisent pour caractériser les structures de surface. Pour comparer avec le volume, les deux sous-réseaux de la sous-surface  $c_1^\gamma$  et  $c_1^\delta$  sont également représentés.

Cette structure est stable jusqu'à 83% de Pt, puis tous les plans sous la surface deviennent homogènes, suivant la concentration volumique de la solution solide, et accompagné d'un enrichissement de Pt à la surface. Une étude expérimentale basée sur la Spectroscopie de Diffusion des Ions à Basse Energie (LEISS) et sur la Spectroscopie de Photo-électron de rayons

X (XPS) a montré la ségrégation du Pt sur le premier plan de surface à une concentration globale  $c_{Pt} = 0,80$ , ainsi qu'un enrichissement en Co du plan sous la surface accompagnée d'un profil oscillant [5]. La comparaison avec l'expérience n'est pas directe puisque l'étude a été faite sur des échantillons dans l'état désordonné (chauffé à 900 K), alors que théoriquement, les simulations sont réalisées à 300 K, situation dans laquelle l'alliage volumique possède une structure ordonnée  $L1_2$  jusqu'à 80% de Pt. Cependant, au-delà de cette composition, le volume devient désordonné. La sous-surface est alors appauvrie en Pt par rapport à la concentration volumique, i.e. 60% de Pt au lieu de 80%, en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

En comparant avec l'étude précédente faite en TBIM [11], on constate deux différences. Premièrement, à l'équiconcentration, le TBIM favorise le variant pur, i.e. alternance de plan selon la direction (100), alors que le SMA favorise le variant mixte. Deuxièmement, la transition d'une surface mixte à une surface pure a lieu à 75% de Pt, alors que sur réseau la surface est pure en Pt à partir de  $c_{Pt} = 0,50$ .

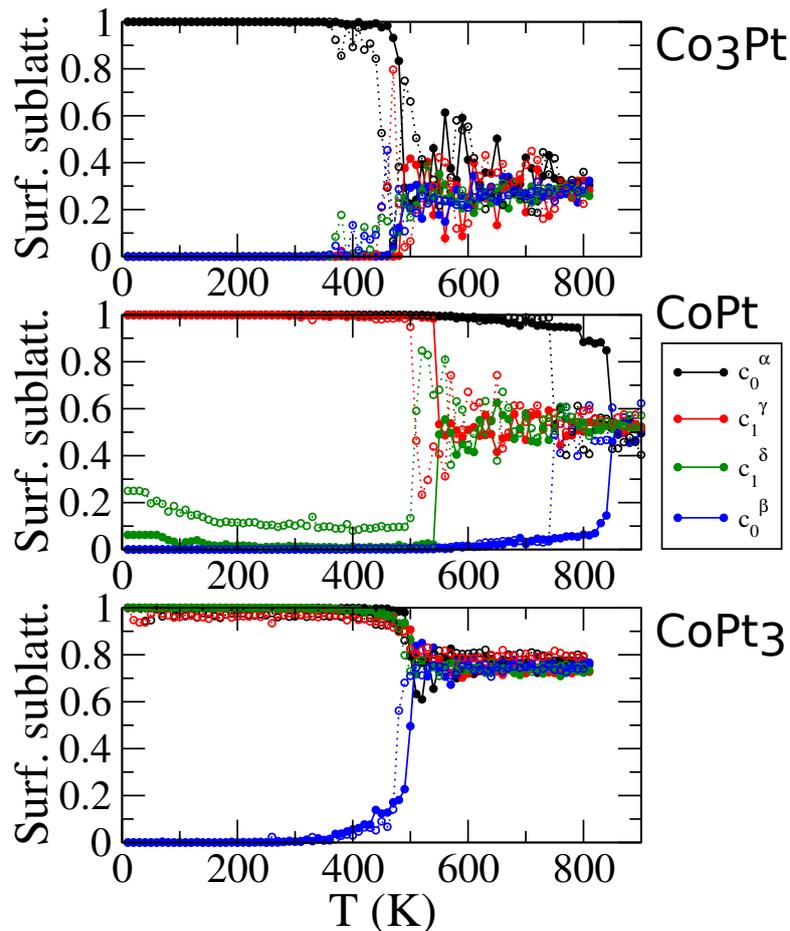


FIGURE 4.9 – Occupation des sous-réseaux de surface (100) en fonction de la température des stœchiométries  $Co_3Pt$ ,  $CoPt$ , et  $CoPt_3$ , montrant la transition ordre/désordre dans l'ensemble canonique. Les courbes en traits pleins correspondent à une chauffe (partant d'une structure ordonnée) alors que celles en pointillés à une trempe (partant d'une structure désordonnée).

La figure 4.9 montre l'évolution des structures de surface (a), (b), et (c) de la figure 4.8 en fonction de la température dans l'ensemble canonique. On constate que la structure  $c(2 \times 2)$  correspondant à la continuité de la phase volumique  $L1_2$ , à la fois riche en Co et riche en Pt, devient désordonnée à la même température que l'alliage volumique (voir figure 3.8), c'est-à-dire à environ 500 K. Ce résultat est en accord avec des études utilisant la théorie du champ moyen dans l'approximation de Bragg-Williams [31, 32]. Cependant, la structure de surface  $c(2 \times 2)$  correspondant à la terminaison de la phase volumique  $L1_0$  reste ordonnée jusqu'à 800 K, c'est-à-dire 200 K de plus que la température de transition ordre/désordre de l'alliage volumique à l'équiconcentration ; résultat remarquable qui devrait avoir son importance dans l'ordre chimique des nanoalliages à l'équiconcentration.

#### 4.2.3.5 Surface (110)

La surface (110) est modélisée par une boîte de simulation de quarante-et-un plans comprenant chacun trente-six atomes par plan. L'inversion de ségrégation entre les surfaces denses (111) et (100), et la surface plus ouverte (110) est clairement mise en évidence, à basse température, jusqu'à une concentration globale de 50% de Pt, sur la figure 4.10.

Expérimentalement, une analyse en LEED montre la ségrégation du Co d'un alliage de surface  $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}(110)$  accompagnée d'un profil oscillant en sandwich où la surface est pure en Co, la sous-surface presque pure en Pt, et le troisième plan est quasiment pur en Co [3]. Dans nos simulations, à  $c_{\text{Pt}} = 0,35$ , la ségrégation du Co sur le plan de surface est maximale autour de 35% de Pt dans l'état désordonné à 800 K (voir figure 4.2). À basse température, le modèle prédit un profil en sandwich entre 30% et 50% de Pt (graphique du haut de la figure 4.10) correspondant à la phase  $L1_2$  riche en Co entre 30% et 40% de Pt, et à la phase  $L1_0$  entre 40% et 50% de Pt. Dans le dernier cas, le profil de ségrégation en sandwich n'est dû qu'à la prolongation de la structure ordonnée volumique  $L1_0$  en surface (structure (b) de la figure 4.10).

En examinant de manière plus détaillée les courbes de la figure 4.10, on observe qu'entre 25% et 30% de Pt, la concentration de la sous-surface  $c_1$  augmente de 0,5 à 1, alors que  $c_0$  et  $c_2$  restent à 0 et  $c_3$  présente un plateau à 0,5. Cette alternance de plans purs et de plans mixtes proches de la surface n'est rien d'autre que la signature d'une phase  $L1_2$  riche en Co, allant jusqu'à  $c_{\text{Pt}} = 0,40$ . Puis, entre 40% et 50% de Pt, le profil en sandwich se manifeste sur les trois premiers plans de surface, alors que la concentration du quatrième plan  $c_3$  varie continûment de 0,5 à 1 menant progressivement à un sandwich parfait, qui est la continuité

de la phase volumique  $L1_0$ , illustré par la structure (b) de la figure 4.10.

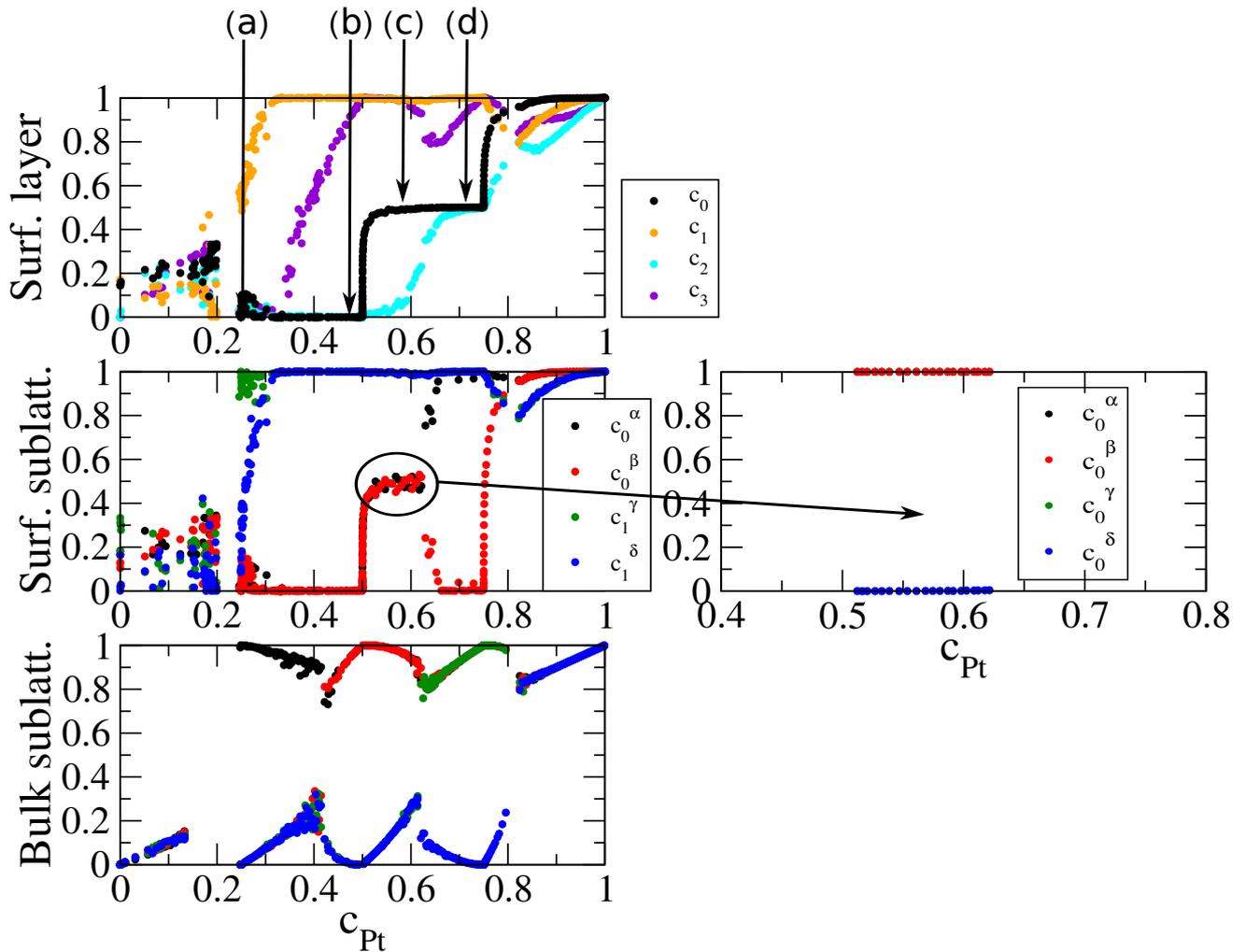


FIGURE 4.10 – Isothermes de ségrégation à 300 K de la surface (110). Même graphiques que les figures 4.7 et 4.8. Les sous-réseaux de surface utilisées ici sont les mêmes que ceux de la surface (100), excepté pour le graphique de droite, où quatre sous-réseaux sont nécessaires pour caractériser la structure ordonnée. Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 4.11.

Au-delà de 50% de Pt, la concentration de surface  $c_0$  passe abruptement de 0 à 0,5 menant à un plateau caractérisant une surface mixte. En faisant le lien entre concentration de surface (graphique du haut) et sous-réseaux de surface (graphiques du milieu) de la figure 4.10, on constate que deux structures de surface ont la même concentration, i.e.  $c_0 = 0,5$ . La première, de 50% à 65% de Pt, est caractérisée par quatre sous-réseaux occupés deux à deux, ce qui correspond à la superstructure (c) de type  $c(2 \times 2)$ . Cette structure de surface coexiste avec la phase  $L1_0$  sans aucune relation avec l'ordre chimique en volume. La deuxième, de 65% à 75% de Pt, est caractérisée par deux sous-réseaux, dont un est occupé en Pt et l'autre en Co, reproduisant une  $p(2 \times 1)$  (structure (d)), qui est la continuité en surface de la phase volumique  $L1_2$ . La transition entre ces deux structures de surface est corrélée à la transition volumique de la phase  $L1_0$  à la phase  $L1_2$ .

À la fin du plateau, il y a une transition continue entre la structure de surface  $p(2 \times 1)$  et le plan de surface quasiment pur en Pt, tandis que les plans sous-jacents suivent la variation de stœchiométrie de la phase  $L1_2$  jusqu'à une concentration globale de 80% de Pt. Puis, se manifeste la ségrégation du platine accompagnée d'un profil oscillant, diminuant en amplitude en fonction de la profondeur, jusqu'à atteindre le plan critique où tous les sous-réseaux sont superposés, caractérisant ainsi une solution solide.

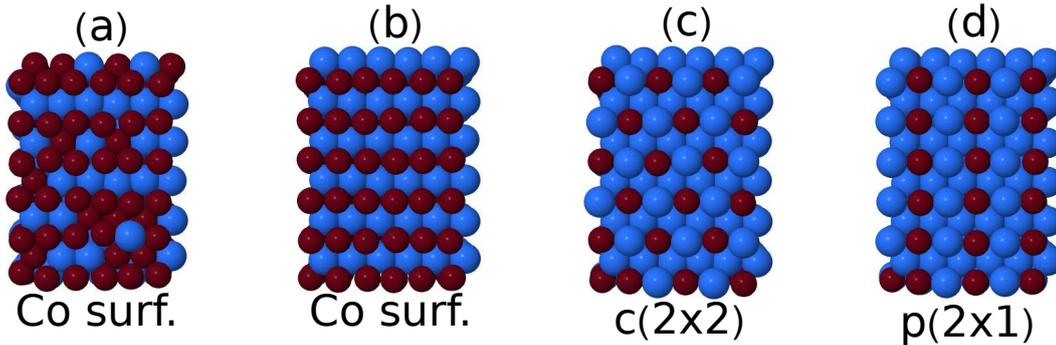


FIGURE 4.11 – Captures d'écran des structures de surface (a), (b), (c) et (d) de la surface (110) à 300 K. Les atomes de Co sont en rouge et ceux de Pt en bleu.

La structure de surface  $c(2 \times 2)$  est typiquement une phase bidimensionnelle puisqu'elle n'est pas la prolongation d'une phase volumique ordonnée, sauf pour la  $DO_{22}$  mais n'est pas stable par rapport à la  $L1_2$  pour le système Co-Pt. On observe également une importante relaxation perpendiculaire au premier plan de surface, qui est corrélée à l'inversion de ségrégation de la surface (110).

**Conclusion.** Les surfaces d'alliages présentent à la fois des phases bidimensionnelles, comme la  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  sur la surface (111) ou la  $c(2 \times 2)$  sur la surface (110), ne correspondant à aucune structure ordonnée en volume ; et des structures de surface correspondant à la terminaison de phases volumiques ordonnées, telles que la  $p(2 \times 1)$  et la  $p(2 \times 2)$  pour la surface (111), la  $c(2 \times 2)$  pour la surface (100), et la  $p(2 \times 1)$  pour la surface (110). La figure 4.12 résume par un schéma, les différentes structures de surface (ou plutôt phases 2D dans certains cas) ainsi que leurs correspondances avec les phases volumiques.

Les transitions se passant à la surface, bien que corrélées à celle du volume, ne sont pas triviales. Notamment pour la surface (100), où la concentration de surface reste constante, avec une structure de surface  $c(2 \times 2)$  sur une large gamme de concentration, alors que la composition de la sous-surface varie en fonction de la variation de stœchiométrie des phases

ordonnées en volume. Cette superstructure est stable jusqu'à la sous-stœchiométrie  $\text{CoPt}_3$ , puis à exactement  $c_{\text{Pt}} = 0,75$ , une transition abrupte passant d'une surface mixte à une surface pure en Pt est patente, coexistant avec la phase volumique  $\text{L1}_2$  et avec la solution solide, en fonction de la concentration globale en Pt.

À basse température, la surface (110) présente un plan de surface pur en Co entre 25% et 50% de Pt en coexistence avec les phases volumiques  $\text{L1}_2$  et  $\text{L1}_0$  dans la partie basse du domaine de stabilité, jusqu'à la stœchiométrie  $\text{CoPt}$  menant à une alternance de plans purs. En augmentant légèrement la concentration en Pt, les atomes de platine occupent la moitié des sites de surface formant la phase purement bidimensionnelle  $c(2 \times 2)$ , en coexistence avec le domaine de stabilité haut de la phase  $\text{L1}_0$  et bas de la phase  $\text{L1}_2$  (comme illustré sur la figure 4.12). Puis la surface passe d'une structure 2D  $p(2 \times 2)$  à une structure  $p(2 \times 1)$ , signature de la terminaison surfacique de la phase volumique  $\text{L1}_2$ .

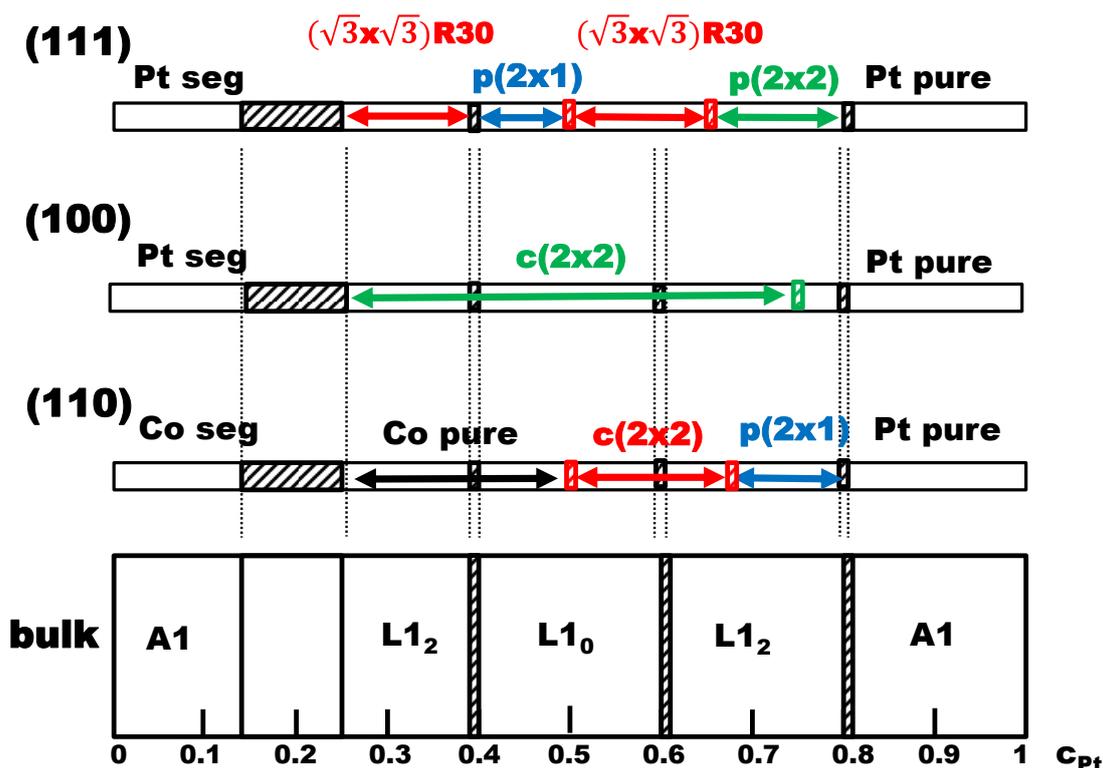


FIGURE 4.12 – Correspondance entre domaines de stabilité des structures de surface (111), (100), (110) et domaines de stabilité de l'alliage volumique.

Concernant la surface (111), la situation aurait pu être plus simple puisque les quatre sous-réseaux sont contenus dans la surface, supposant la succession de la  $p(2 \times 2)$   $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $p(2 \times 1)$   $\text{CoPt}$ , et  $p(2 \times 2)$   $\text{CoPt}_3$  obtenue dans un modèle sur réseau rigide [11]. Alors que,

du côté riche en Co, la structure de surface  $p(2 \times 2)$  n'est pas stable, la phase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  bidimensionnelle en coexistence avec le domaine de stabilité de la phase volumique  $L1_2$  est stabilisée. Plus surprenant, du côté riche en Pt, cette phase 2D coexiste à la fois avec la  $L1_0$  dans sa partie haute par rapport à la stœchiométrie CoPt et avec la  $L1_2$  dans sa partie basse. La transition de la  $p(2 \times 1)$  à la  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  puis à la  $p(2 \times 2)$  ne correspondant pas à une transition d'ordre chimique en volume, suggère que ces transitions sont gouvernées par des contraintes de surface. Ces résultats ont été publiés dans [33].

Cette étude pourrait être confortée par des calculs DFT afin d'analyser la stabilité de la phase bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  comparée aux autres [34], ainsi que par des expériences dans cette gamme de concentration, encore jamais étudiée. En raison des progrès de la microscopie TEM pour caractériser la composition des facettes des nanoalliages [35], une étude à 33% et 66% de Pt serait une première indication pour observer la phase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  à l'instar de la composition 0,25 et 0,75 pour la terminaison  $L1_2$ .

### 4.3 Surfaces d'alliages $Pt_{1-c}Ag_c$

La table 4.7 représente les caractéristiques des métaux purs Pt et Ag : paramètre de maille, énergie de cohésion, énergies de surface (111) et (100), et interactions de paires effectives aux premiers et seconds voisins. La dernière ligne montre la différence  $|\Delta| = |x_{Ag} - x_{Pt}|$  entre les paramètres des deux constituants et les valeurs moyennes  $\bar{V}_1$  et  $\bar{V}_2$ .

	$a$	$E_{coh}$	$\gamma^{(111)}$	$\gamma^{(100)}$	$V_1$	$V_2$
Pt ou Pt(Ag)	3,98	-5,53	0,51	0,67	-88,5	10,8
Ag ou Ag(Pt)	4,16	-2,725	0,30	0,38	4,2	107,8
$ \Delta $ et $\bar{V}_i$	0,18	2,805	0,21	0,29	-42,2	59,3

TABLEAU 4.7 – Paramètre de maille  $a$  (en Å), énergie de cohésion  $E_{coh}$ , énergies de surface (111), et (100) pour les éléments purs Pt et Ag, exprimées en eV/at, et interactions de paires effectives aux premiers et seconds voisins  $V_i$  dans les deux limites diluées exprimées en meV. La dernière ligne représente la différence  $\Delta$  entre les paramètres des deux constituants et la valeur moyenne  $\bar{V}_i$  des  $V_i$  entre les deux limites diluées.

Nous constatons que la différence de paramètre de maille est de l'ordre de 4%, la différence entre les énergies de surface (111) et (100) est importante, respectivement de 41% et 43%, et les interactions de paires effectives sont assez élevées. Aux vues de ces simples données, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'effet de cohésion et l'effet d'alliage seront les deux principaux moteurs à la ségrégation, l'effet de taille étant moins important. Nous allons maintenant analyser les différents moteurs à la ségrégation dans les limites diluées Pt(Ag) et Ag(Pt) pour

les surfaces (111) et (100) via le formalisme développé dans la section 4.1.

### 4.3.1 Moteurs à la ségrégation

**Bulk.** Le tableau 4.8 représente les enthalpies de permutation des différents effets dans les deux limites diluées de l'alliage volumique, étape indispensable pour calculer l'enthalpie de ségrégation.

meV	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{coh}}$	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{alloy}}$	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{size}}$	$\sum 3 \text{ effets}$	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{SMA}}$
Pt(Ag)	2805	997	53	3855	2809
Ag(Pt)	-2805	-697	24	-3478	-3365

TABLEAU 4.8 – Composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de permutation volumique dans les deux limites diluées. La somme des trois effets est comparée au calcul direct en SMA.

La contribution principale est l'effet de cohésion donné par la différence entre l'énergie de cohésion d'Ag et celle de Pt. Elle favorise la permutation de l'élément le moins cohésif vers l'élément le plus cohésif. L'effet d'alliage favorise la permutation de l'élément majoritaire vers l'élément minoritaire afin de former des liaisons hétéro-atomiques, dans le cas d'un alliage à tendance à l'ordre. C'est effectivement vrai dans la limite Ag(Pt) ( $V_1 > 0$ ), mais c'est le contraire pour une impureté d'Ag, cas dans lequel nous sommes en présence d'un alliage à tendance à la démixtion ( $V_1 < 0$ ). Dans tous les cas, l'effet de taille favorise la permutation de l'élément minoritaire vers l'élément majoritaire pour réduire l'excès d'énergie élastique produit par l'impureté. On remarque que la reconstruction du côté riche en Ag est assez bonne. En revanche, dans la limite Pt(Ag) il y a un écart de 27% avec le calcul direct.

Même si l'enthalpie de solution n'est pas directement reliée au phénomène de ségrégation, il peut être intéressant d'avoir une première analyse de la pertinence de la décomposition de  $\Delta H_{\text{sol}}$ , définie par  $\Delta H_{\text{perm}} - \Delta H_{\text{perm}}^{\text{coh}}$ .

meV	$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{alloy}}$	$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{size}}$	$\sum 2 \text{ effets}$	$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{SMA}}$
Pt(Ag)	997	53	1050	4
Ag(Pt)	-697	24	-673	-560

TABLEAU 4.9 – Composantes d'alliage et de taille de l'enthalpie de solution dans les deux limites diluées. La somme des deux effets est comparée au calcul direct fait en SMA.

Là encore le tableau 4.9 montre que la décomposition est assez bien reproduite du côté riche en Ag avec un écart de 17% avec le calcul direct. En revanche, pour l'impureté d'Ag, la comparaison entre la somme des deux effets et le calcul direct est déplorable. On se trouve dans la limite où l'alliage montre une forte démixtion avec un effet d'alliage et un effet de

taille plus important (l'argent est minoritaire avec le plus grand rayon atomique). Afin d'avoir une meilleure reconstruction, il faudrait prendre en compte le couplage entre ces deux effets.

**Surfaces.** La décomposition en surface conduit à considérer des interactions de paires effectives intra-plan  $V_i^{\parallel}$  et inter-plan  $V_i^{\perp}$ . Nous constatons que dans la limite Pt(Ag) ce sont les  $V_i^{\perp}$  qui dominent avec une inversion entre  $V_1^{\perp}$  et  $V_2^{\perp}$ , qui sont nettement plus important qu'en volume. Concernant l'autre limite, nous retrouvons les mêmes ordres de grandeur qu'en volume sauf pour  $V_1^{\parallel}$  de la surface (100).

meV		$V_1^{\parallel}$	$V_1^{\perp}$	$V_2^{\parallel}$	$V_2^{\perp}$
(111)	Pt(Ag)	-26	-81	0	62
	Ag(Pt)	3	0	0	115
(100)	Pt(Ag)	-48	-102	31	44
	Ag(Pt)	75	1	115	100

TABLEAU 4.10 – Interactions de paires effectives intra et inter-plan aux premiers et seconds voisins des surfaces (111) et (100) dans les deux limites diluées.

La décomposition de l'enthalpie de permutation en trois effets des surfaces (111) et (100) est représentée dans le tableau 4.11. La comparaison entre volume et surface montre que les contributions "alliage" et "taille" vont dans le même sens, sauf dans la limite Pt(Ag) où l'effet de taille favorise la permutation du Pt en Ag, car il est énergiquement favorable de placer une impureté d'Ag (atome le plus gros) à la surface d'un cristal de Pt.

meV		$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{coh}}$	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{alloy}}$	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{size}}$	$\sum 3 \text{ effets}$	$\Delta H_{\text{perm}}^{\text{SMA}}$
(111)	Pt(Ag)	2595	213	-50	2758	2246
	Ag(Pt)	-2595	-363	37	-2921	-2775
(100)	Pt(Ag)	2515	432	-83	2864	2019
	Ag(Pt)	-2515	-864	45	-3334	-2883

TABLEAU 4.11 – Composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de permutation des surfaces (111) et (100) dans les deux limites diluées. La somme des trois effets est comparée au calcul direct fait en SMA.

Les reconstructions de l'enthalpie de permutation sont relativement bien représentatives du calcul direct d'autant plus que la surface est compacte. Bien que l'enthalpie de permutation soit la quantité de base qui contrôle la thermodynamique des alliages, l'enthalpie de ségrégation permet de discuter des forces motrices à l'origine de la ségrégation superficielle.

Le tableau 4.12 et la figure 4.13 présentent la comparaison entre décomposition et calcul direct de l'enthalpie de ségrégation. Premièrement, nous constatons que quelles que soient la limite diluée et l'indice cristallographique, l'Ag ségrège à la surface. Par contre, la reconstruction via les trois effets n'est pas reproduite de la même manière selon les cas, et ne suit

même pas les tendances observées jusque là, à savoir que la limite riche en Ag était mieux reproduite. Ici, nous trouvons le plus gros écart pour l'impureté de Pt à la surface (100), puis l'impureté d'Ag à la surface (111), qui sont vraiment mal reproduites. Dans les autres cas, la décomposition est raisonnable. Afin d'interpréter la différence entre reconstruction et calcul direct, regardons plus en détails la contribution des trois forces motrices à la ségrégation.

L'effet de cohésion, relié à la différence des énergies de surface entre Ag et Pt, favorise la ségrégation de l'espèce ayant la plus faible énergie de surface, i.e. l'argent quelle que soit la surface.

meV		$\Delta H_{\text{seg}}^{\text{coh}}$	$\Delta H_{\text{seg}}^{\text{alloy}}$	$\Delta H_{\text{seg}}^{\text{size}}$	$\sum 3 \text{ effets}$	$\Delta H_{\text{seg}}^{\text{SMA}}$	erreur (en %)
(111)	Pt(Ag)	-210	-784	-103	-1097	-563	50
	Ag(Pt)	210	334	13	557	590	5
(100)	Pt(Ag)	-290	-565	-135	-990	-790	20
	Ag(Pt)	290	-167	21	144	482	70

TABLEAU 4.12 – Composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de ségrégation des surfaces (111) et (100) dans les deux limites diluées. La somme des trois effets est comparée au calcul direct fait en SMA. Dans la limite Pt(Ag), un signe négatif indique la ségrégation d'Ag, alors que dans la limite Ag(Pt) un signe positif indique la ségrégation d'Ag.

Concernant l'effet d'alliage, nous constatons que dans la limite diluée en Ag (tendance à la démixtion) l'impureté ségrège sur les deux surfaces, ce qui représente un phénomène attendu. Par contre, la ségrégation est plus forte sur la surface la plus dense, c'est-à-dire la (111), or nous nous serions attendu à cela pour la surface (100) puisqu'elle minimise le nombre de liaisons mixtes par rapport à la surface (111). Dans la limite diluée en Pt (tendance à l'ordre), nous nous attendions à la ségrégation de l'espèce majoritaire, ce qui est effectivement le cas pour la surface (111), mais qui n'est plus vrai pour la surface (100).

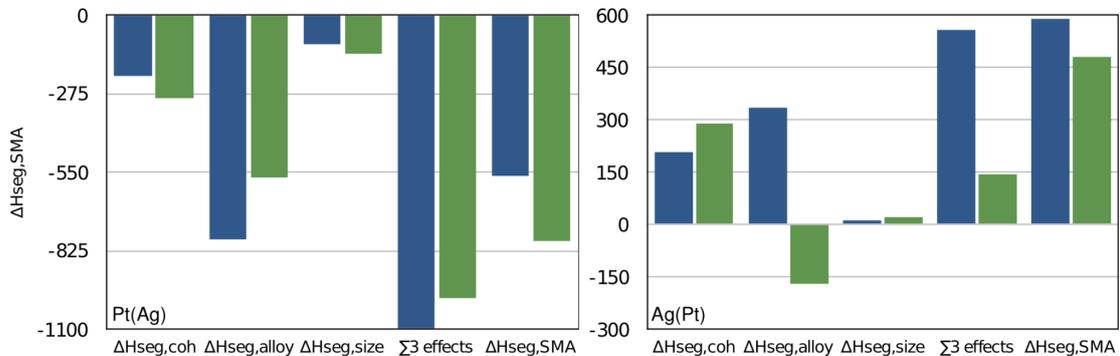


FIGURE 4.13 – Représentation des composantes de cohésion, d'alliage, et de taille de l'enthalpie de ségrégation des surfaces (111) (en bleu) et (100) (en vert), dans les deux limites diluées. La somme des trois effets est comparée au calcul direct fait en SMA. Toutes les valeurs sont exprimées en meV. Dans la limite Pt(Ag)/Ag(Pt), les permutations sont dans le sens Pt→Ag/Ag→Pt, un signe négatif/positif indique donc la ségrégation d'Ag.

L'effet de taille favorise la ségrégation de l'atome le plus gros, d'autant plus s'il est l'élément minoritaire. Ainsi l'effet de taille a plus d'impact dans la limite Pt(Ag).

L'impact des différentes forces motrices à la ségrégation agit donc différemment selon la limite diluée. Dans le cas de l'impureté d'Ag, les différents effets favorisent la ségrégation de l'impureté, avec l'effet d'alliage dominant, et l'effet de cohésion et de taille non négligeables, menant à une bonne reconstruction en forces motrices pour la surface (100). Dans le cas de l'impureté de Pt, alors que l'effet de taille est négligeable, l'effet de cohésion et l'effet d'alliage sont comparables, agissant dans le même sens pour la surface (111), favorisant une forte ségrégation de l'argent par rapport au calcul direct. En revanche, pour la surface (100), l'effet de cohésion et l'effet d'alliage s'opposent, conduisant à une compétition entre ces deux effets et à une forte différence d'amplitude entre l'enthalpie de ségrégation déduite de la somme des trois effets et de celle directement calculée. Afin de mieux prendre en compte cette compétition, il faudrait introduire un couplage cohésion/alliage.

### 4.3.2 Surfaces à basse température

Cette section propose une étude préliminaire de la compétition entre ségrégation et ordre chimique des surfaces (111) et (100) à basse température. À noter que le but est de donner une brève idée de leur comportement sur toute la gamme de concentration, mais que ces résultats sont préliminaires, et demanderaient à être approfondies en disposant de plus de temps.

#### 4.3.2.1 Surface (111)

La surface (111) est modélisée par l'intermédiaire d'un slab de vingt-cinq plans atomiques composés de trente-six atomes (6 selon la direction  $x$  et 6 selon la direction  $y$ ) chacun. La figure 4.14 représente la concentration de la surface (noir) ainsi que les trois plans sous-jacents, et l'occupation des sous-réseaux de surface et du volume. Avant toute chose, il est important d'avoir en tête que la concentration des quatre premiers plans ainsi que l'occupation des sous-réseaux de surface sont reportées en fonction de la concentration globale du slab sinon nous ne verrions pas l'effet de la ségrégation sur le plan de surface. Sachant d'une part que la concentration des premiers plans de surface n'évolue pas comme celle des plans au cœur du slab, et d'autre part que les isothermes de ségrégation sont à 400 K alors que l'occupation des sous-réseaux de volume est à 300 K, nous observons un léger décalage en concentration entre les deux premiers graphiques et le dernier.

Partant d'un système pur en Pt, la surface s'enrichit jusqu'à 18% en Ag, formant une solution solide caractérisée par une occupation des quatre sous-réseaux identique tandis que les trois plans sous-jacents restent purs en Pt. Entre 8% et 20% d'Ag, entièrement localisé à la surface, la lacune de miscibilité du slab de surface correspond à celle en volume entre 0% et 18% d'Ag. À partir de 20% d'argent en surface, celle-ci s'enrichit en argent de manière discontinue jusqu'à  $c_{\text{Ag}} = 0,4$ . Plus précisément, autour de 20% et de 35% d'Ag, nous constatons deux nuages de points correspondant à deux structures ordonnées volumiques séparées par une lacune de miscibilité. D'un côté l'ordre correspond à une alternance d'un plan d'Ag et de cinq plans de Pt (structure (a)), de l'autre côté c'est une alternance d'un plan d'Ag et deux plans de Pt (structure (b)). Dans le cas du slab (111), ces deux structures montrent des fautes d'empilement pouvant être induites par un effet de taille du slab et/ou un effet de température (400 K).

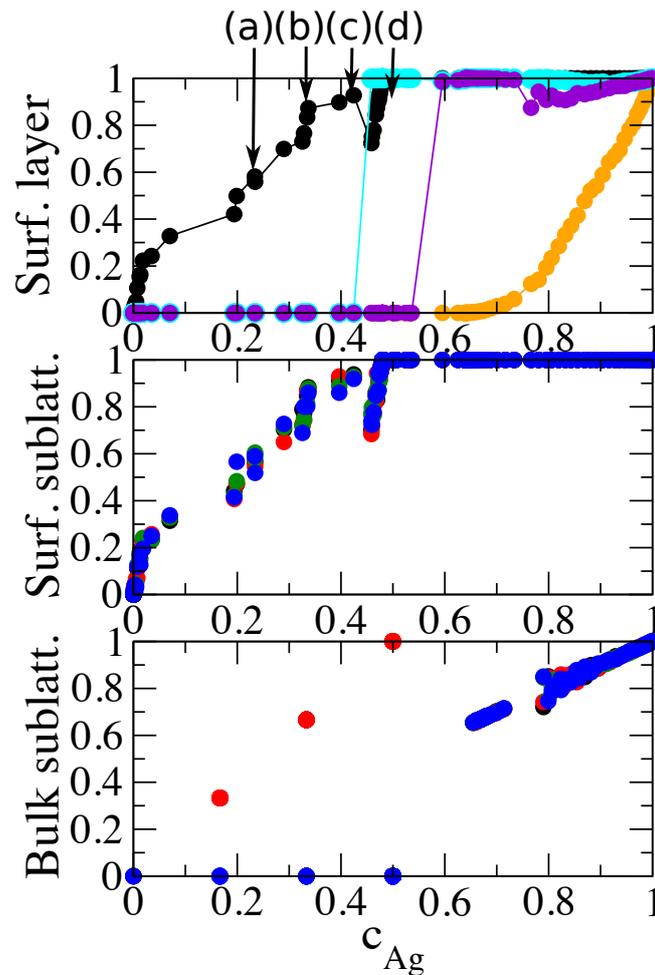


FIGURE 4.14 – Isothermes de ségrégation à 400 K de la surface (111). Le premier graphique représente la concentration en Ag de la surface  $c_0$  (noir), de la sous-surface  $c_1$  (orange), du deuxième plan  $c_2$  (cyan), et du troisième plan  $c_3$  (violet). Le graphique du milieu représente l'occupation des sous-réseaux de la surface. Ces deux graphiques sont reportés en fonction de la concentration en Ag du slab. Le graphique du bas rappelle l'occupation des sous-réseaux du volume à 300 K comme sur la figure 3.16. Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 4.15.

À 42% d'Ag, alors que la surface est presque pleine en Ag et les trois plans sous-jacents sont toujours purs en Pt (structure (c)), nous constatons une transition du troisième plan ( $c_2$ ) passant de pur platine à pur argent. En même temps, la surface se dépeuple en Ag afin d'accepter des atomes de Pt du slab pour favoriser l'alternance de plans pur en Ag et en Pt, formant ainsi une  $L1_1$  avec une surface fautée à cause de l'écart de stœchiométrie.

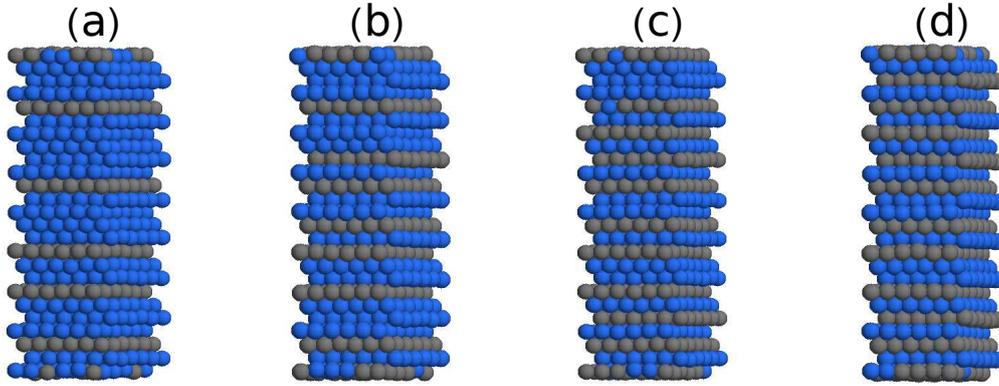


FIGURE 4.15 – Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c) et (d) du slab de la surface (111) à 400 K. Les atomes de Pt sont en bleu et ceux d'Ag en gris.

En augmentant la concentration d'argent jusqu'à l'équiconcentration, la phase  $L1_1$  se termine avec une surface totalement pleine en argent (structure (d)). Ici encore, nous observons des fautes d'empilement. À 55% d'Ag, le troisième plan sous-jacent passe de pur Pt à pur Ag et les autres plans restent à la même concentration, caractérisant ainsi une alternance de deux plans d'Ag et d'un plan de Pt (équivalent de la structure (b) mais riche en Ag). Cette structure est stabilisée jusqu'à environ 75% d'Ag, où le plan de sous-surface commence à s'enrichir en Ag.

Pour résumer, la surface s'enrichit progressivement en Ag jusqu'à l'équiconcentration tandis que les plans sous-jacents suivent le comportement volumique, mis à part que les structures ordonnées du slab de surface (111) présentent des fautes d'empilement à cause d'un effet de taille de slab et/ou d'un effet de température. Une étude plus approfondie, notamment pour caractériser les états de base, est donc nécessaire.

#### 4.3.2.2 Surface (100)

La surface (100) est modélisée par l'intermédiaire d'un slab de vingt-neuf plans atomiques composés de soixante-quatre atomes (8 selon la direction  $x$  et 8 selon la direction  $y$ ) chacun. La figure 4.16 représente la concentration de la surface (noir) ainsi que les trois plans sous-jacents, et l'occupation des sous-réseaux de surface et du volume. Avant toute chose, il est

important de mentionner que les sous-réseaux de volume ne permettent pas de caractériser la phase  $L1_1$ .

Partant d'un système pur en Pt, le plan de surface s'enrichit progressivement en argent jusqu'à atteindre un plateau à  $c_0 = 0,5$  correspondant à une structure de surface  $c(2 \times 1)$  (illustré par la structure (a) de la figure 4.17) caractérisée par deux sous-réseaux occupés en Ag ( $\alpha$  et  $\beta$ ) et deux en Pt ( $\gamma$  et  $\delta$ ). De 3% à 41% d'Ag, nous observons une grande lacune de miscibilité. À 41% d'Ag, la structure  $L1_1$  est caractérisée au coeur du slab avec une structure de surface  $c(2 \times 1)$ , et les deux plans sous-jacents purs en Pt. En augmentant légèrement la concentration d'Ag, nous observons un enrichissement du deuxième plan sous la surface jusqu'à  $c_2 = 0,5$ , correspond à une structure  $L1_1$  sur tout le slab sauf sur le plan de sous-surface qui est pur en Pt (structure (b)). À noter que la structure de surface  $c(2 \times 1)$  est la terminaison surfacique de la structure  $L1_1$ .

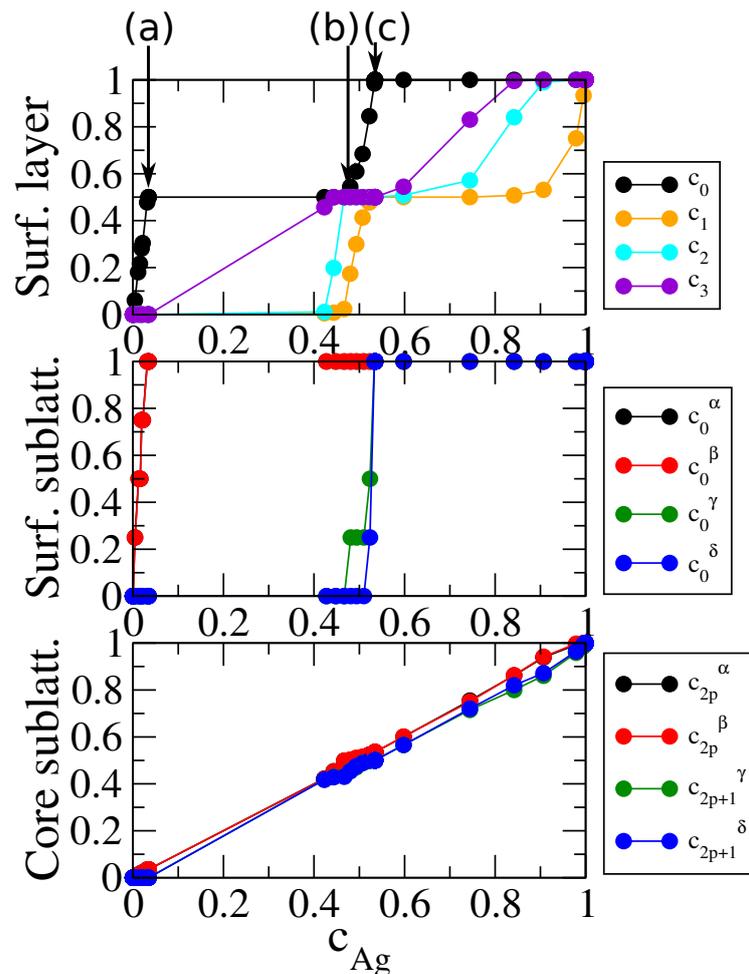


FIGURE 4.16 – Isothermes de ségrégation à 100 K de la surface (100). Même graphique que la figure 4.14. Le graphique du bas représente l'occupation des sous-réseaux des plans pairs ( $c_{2p}$ ) et impairs ( $c_{2p+1}$ ) au coeur du slab. Ces graphiques sont reportés en fonction de la concentration en Ag du slab. Les structures (a), (b) et (c) sont représentées sur la figure 4.17.

À la fin du plateau (48% d'Ag) la concentration de surface évolue continument jusqu'à devenir pur en Ag à 53% d'Ag, en ayant toujours la phase  $L1_1$  au coeur du slab (illustré par la structure (c) de la figure 4.16). Ensuite, le slab s'enrichit progressivement jusqu'à devenir pur en argent.

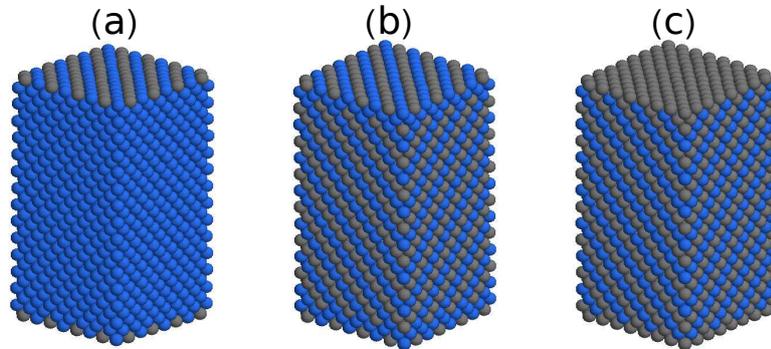


FIGURE 4.17 – Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b) et (c) du slab de la surface (100) à 100 K. Les atomes de Pt sont en bleu et ceux d'Ag en gris.

**Conclusion.** Bien que préliminaire l'étude de la surface (111) nous a permis de montrer que le plan de surface s'enrichit progressivement en argent jusqu'à devenir pur à l'équiconcentration pour former une alternance de plans purs en Pt et en Ag (structure  $L1_1$ ).

La surface (100) présente une structure  $c(2 \times 1)$  à la fois du côté riche en Pt où les plans sous-jacents sont purs en Pt, et proche de l'équiconcentration où le slab forme une phase  $L1_1$ .

# Bibliographie

- [1] F. Berthier, B. Legrand, and G. Tréglia. “How to compare superficial and intergranular segregation ? A new analysis within the mixed SMA-TBIM approach.” *Acta. Mater.*, **47** (1999), pp. 2705–2715.
- [2] J. Creuze, I. Braems, F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia, *et al.* “Model of surface segregation driving forces and their coupling.” *Phys. Rev. B*, **78** (2008).
- [3] J. M. Bugnard, Y. Gauthier, and R. Baudoing-Savois. “Segregation profile and surface structure of Pt<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>(110) : Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>(110) revisited.” *Surf. Sci.*, **344** (1995), pp. 42–50.
- [4] Y. Gauthier, R. Baudoing-Savois, J. M. Bugnard, U. Bardi, and A. Atrei. “Influence of the transition metal and of order on the composition profile of Pt<sub>80</sub>M<sub>20</sub> (M=Ni, Co, Fe) alloy surfaces : LEED study of Pt<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>(111).” *Surf. Sci.*, **276** (1992), pp. 1–11.
- [5] U. Bardi, A. Atrei, P. N. Ross, E. Zanazzi, and G. Rovida. “Study of the (001) surface of the Pt-20at%Co alloy by LEED, LEISS and XPS.” *Surf. Sci.*, **211-212** (1989), pp. 441–447.
- [6] Y. Gauthier, P. Dolle, R. Baudoing-Savois, W. Hebenstreit, E. Platzgummer, *et al.* “Chemical ordering and reconstruction of Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>(100) : an LEED/STM study.” *Surf. Sci.*, **396** (1998), pp. 137–155.
- [7] Y. Gauthier, R. Baudoing, M. Lundberg, and J. Rundgren. “Surface-sandwich segregation and multilayer relaxation on Pt<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>(110) measured by low-energy electron diffraction : An observation of face-related segregation reversal.” *Phys. Rev. B*, **35** (1987), pp. 7867–7878.
- [8] M. Lundberg. “Surface segregation and relaxation calculated by the embedded-atom method : Application to face-related segregation on platinum-nickel alloys.” *Phys. Rev. B*, **36** (1987), pp. 4692–4699.

- 
- [9] B. Legrand, G. Tréglia, and F. Ducastelle. "Phase transitions in surface segregation of  $\text{Pt}_c\text{Ni}_{1-c}$  alloys from tight-binding Ising-model calculations." *Phys. Rev. B*, **41** (1990), 4422-4434.
- [10] I. A. Abrikosov, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and B. Johansson. "Calculated orientation dependence of surface segregation in  $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{50}$ ." *Phys. Rev. B*, **50** (1994), pp. 2039–2042.
- [11] A. Lopes, G. Tréglia, C. Mottet, and B. Legrand. "Ordering and surface segregation in  $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$  nanoparticles : a theoretical study from surface alloys to nanoalloys." *Phys. Rev. B*, **91** (2015), 035407.
- [12] B. Zhu, H. Guesmi, J. Creuze, B. Legrand, and C. Mottet. "Crossover among structural motifs in Pd-Au nanoalloys." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015), pp. 28129–28136.
- [13] M. Galeotti, A. Atrei, U. Bardi, G. Rovida, and M. Torrini. "Surface alloying at the Sn-Pt(111) interface : a study by X-ray photoelectron diffraction." *Surf. Sci.*, **313** (1994), pp. 349–354.
- [14] C. Gallis, B. Legrand, and G. Tréglia. "On the "exotic" behaviour of the Pt-Sn system." *Surf. Sci.*, **377-379** (1997), pp. 1033–1037.
- [15] M. T. Paffett and R. G. Windham. "Surface modification of Pt(111) by Sn adatoms : Evidence for the formation of ordered overlayers and surface alloys." *Surf. Sci.*, **208** (1989), pp. 34–54.
- [16] S. H. Overbury, D. R. Mullins, M. T. Paffett, and B. E. Koel. "Surface structure determination of Sn deposited on Pt(111) by low energy alkali ion scattering." *Surf. Sci.*, **254** (1991), pp. 45–47.
- [17] C. Gallis. "Couplage entre ordre de volume et ségrégation de surface : des surfaces d'alliages aux alliages de surface." Ph.D. thesis, CEA/Saclay (1997).
- [18] S. de Vries, W. J. Huisman, P. Goettkindt, M. J. Zwanenburg, S. L. Bennet, *et al.* "Surface atomic structure of the  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Sb reconstruction of Ag(111) and Cu(111)." *Surf. Sci.*, **414** (1998), pp. 159–169.
- [19] R. van Gastel, D. Kaminski, E. Vlieg, and B. Poelsema. "Surface alloying and anomalous diffusion of Bi on Cu(111)." *Surf. Sci.*, **603** (2009), pp. 3292–3296.

- [20] Y. Girard, C. Chacon, G. de Abreu, J. Lagoute, V. Repain, *et al.* “Growth of Bi on Cu(111) : Alloying and dealloying transitions.” *Surf. Sci.*, **617** (2013), pp. 118–123.
- [21] I. M. McLeod, V. R. Dhanak, M. Lahti, A. Matilainen, K. Pussi, *et al.* “LEED I-V and DFT structure determination of the  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Pb-Ag(111) surface alloy.” *J. Phys. : Condes. Matter*, **23** (2011), 265006.
- [22] M. Lahti, A. Chaudhuri, K. Pussi, D. Hesp, I. M. McLeod, *et al.* “The structural analysis of Cu(111)-Te  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  and  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  surface phases by quantitative LEED and DFT.” *Surf. Sci.*, **622** (2014), pp. 35–43.
- [23] E. A. Soares, C. Bittencourt, E. L. Lopes, V. E. de Carvalho, and D. P. Woodruff. “LEED structure determination of the Ni(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn surface.” *Surf. Sci.*, **550** (2004), pp. 127–132.
- [24] D. Brown, P. D. Quinn, D. P. Woodruff, P. Bailey, and T. C. Q. Noakes. “Medium-energy ion scattering structural study of the Ni(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pb surface phase.” *Phys. Rev. B*, **61** (2000), pp. 7706–7715.
- [25] J. Dalmas, H. Oughaddou, C. Léandri, J.-M. Gay, G. L. Lay, *et al.* “Ordered surface alloy formation of immiscible metals : The case of Pb deposited on Ag(111).” *Phys. Rev. B*, **72** (2005), 155424.
- [26] J. Dalmas, H. Oughaddou, G. L. Lay, B. Aufray, G. Tréglia, *et al.* “Photoelectron spectroscopy study of Pb/Ag(111) in the submonolayer range.” *Surf. Sci.*, **600** (2006), pp. 1227–1230.
- [27] J. Erlewein and S. Hofman. “Segregation of tin on (111) and (100) surfaces of copper.” *Surf. Sci.*, **68** (1977), pp. 71–78.
- [28] J. Ferrante. *Acta. Met.*, **19** (1971), p. 743.
- [29] R. J. Baird, D. F. Ogletree, M. A. V. Hove, and G. A. Somorjai. “The structure of the  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  superlattice phase on (111)  $\alpha$ -Cu-16 at% Al; A LEED intensity analysis.” *Surf. Sci.*, **165** (1986), pp. 345–354.
- [30] Y. Teraoka. “ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  substitutionally ordered structure on fcc (111) surfaces of binary alloys.” *Surf. Sci.*, **235** (1990), pp. 249–258.

- [31] J.-L. Morán-Lopez and K. H. Bennemann. “Surface effects on the order-disorder phase transition of  $A_3B$  alloys.” *Phys. Rev. B*, **15** (1977), pp. 4769–4780.
- [32] F. Mejía-Lira, K. H. Bennemann, and J. L. Morán-Lopez. “Theory of surface effects in binary alloys with fcc crystal structure : A Landau approach.” *Phys. Rev. B*, **32** (1985), pp. 5925–5931.
- [33] A. Front, B. Legrand, G. Tréglia, and C. Mottet. “Bidimensional phases in Co-Pt surface alloys : a theoretical study of ordering and surface segregation.” *Surf. Sci.*, **679** (2019), pp. 128–138.
- [34] A. Dammberg, M. E. Gruner, A. Hucht, and P. Entel. “Surface energies of stoichiometric FePt and CoPt alloys and their implications for nanoparticle morphologies.” *Phys. Rev. B*, **80** (2009), 245438.
- [35] M. Chi, C. Wang, Y. Lei, and G. Wang. “Surface faceting and elemental diffusion behaviour at atomic scale for alloy nanoparticles in situ annealing.” *Nature communications*, (2015).

# Chapitre 5

## Nanoalliages

### Sommaire

---

<b>5.1 Aspects géométriques</b> . . . . .	<b>164</b>
5.1.1 Polyèdre de Wulff . . . . .	164
5.1.2 Icosaèdre de Mackay . . . . .	165
5.1.3 Décaèdre de Mackay . . . . .	166
<b>5.2 Aspects énergétiques</b> . . . . .	<b>166</b>
5.2.1 Stabilité morphologique . . . . .	166
5.2.2 Effet de composition . . . . .	168
5.2.3 Effet de ségrégation . . . . .	169
<b>5.3 Ordre chimique et ségrégation dans les TOh <math>\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c</math> de 1289 et 2951 atomes</b> . . . . .	<b>170</b>
5.3.1 Facettes (100) . . . . .	170
5.3.2 Facettes (111) . . . . .	172
5.3.3 Cœur . . . . .	173
<b>5.4 TOh de 9879 atomes : vers un comportement surfacique et volumique ?</b> . . . . .	<b>177</b>
5.4.1 Facettes (100) et (111) . . . . .	177
5.4.2 Cœur . . . . .	178
<b>5.5 Ordre chimique et ségrégation dans les Dh <math>\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c</math> de 1308 et 2802 atomes</b> . . . . .	<b>180</b>
5.5.1 Facettes (111) . . . . .	181
5.5.2 Cœur . . . . .	182
<b>5.6 Ordre chimique et ségrégation dans l'Ih <math>\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c</math> de 2869 atomes</b>	<b>186</b>
5.6.1 Facettes (111) . . . . .	186

<b>5.7</b>	<b>Ordre chimique et ségrégation dans les TOh <math>Pt_{1-c}Ag_c</math> de 1289</b>	
	<b>et 2951 atomes</b> . . . . .	<b>189</b>
5.7.1	Cœur . . . . .	191
<b>5.8</b>	<b>Stabilité de la nanophase <math>L1_1/Ag</math></b> . . . . .	<b>195</b>
5.8.1	Stabilité de la phase $L1_1/Ag$ : observation expérimentale . . . . .	196
5.8.2	Interprétation théorique de la stabilité de la phase $L1_1/Ag$ . . . . .	197

---

Une des spécificités des nanoparticules est de présenter des classes de sites inéquivalents en équilibre mutuel aussi bien à la surface qu'au cœur. Dans le cas de la surface, nous pouvons mentionner les sommets, les arêtes, les facettes (111) et (100) (dépendant de la morphologie des agrégats). Au cœur, tous les sites ne sont pas équivalents, à commencer par la couche sous la surface qui adopte un comportement forcément différent des atomes du noyau. C'est encore plus délicat puisqu'en fonction de l'orientation des facettes, les atomes peuplant les sites sous-jacents n'auront pas le même comportement. À l'instar des surfaces semi-infinies, la ségrégation n'impacte pas seulement la surface et la sous-surface mais aussi un certain nombre de couches sous-jacentes, ajoutant ainsi des classes de sites. Au-delà des différentes classes de sites, il faut également prendre en compte l'interaction mutuelle entre les sites. Aux vues de ces considérations, les nanoalliages représentent donc un concentré de métallurgie dans lesquelles les grandes questions de cette branche convergent. Ce qui rend l'étude des nanoparticules bimétalliques extrêmement complexe et par conséquent particulièrement intéressante.

- L'ordre chimique du volume est-il conservé au cœur ?
- Quelle est l'influence de la ségrégation sur la surface et sur les couches sous-jacentes ? Quels sont la composition et l'ordre chimique à la surface des nanoparticules ?
- Quel est le couplage entre ségrégation et ordre chimique ? Outre les structures dues à un éventuel ordre chimique en surface, il est possible que la ségrégation entraîne des réarrangements atomiques conduisant à une reconstruction.
- Quelle est l'influence de l'effet de taille finie sur les températures de transition ordre/désordre du cœur et des facettes par rapport au volume et aux surfaces semi-infinies ? Sont-elles identiques pour les différents sites ?

Nous développons ici une approche multi-site pour étudier l'effet de taille finie des agrégats bimétalliques. Dans ce but, nous comparerons systématiquement le comportement du cœur (dans cette étude tous les sites du cœur sont équivalents) avec celui du volume, et le comportement des facettes à celui des surfaces semi-infinies. Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire l'aspect géométrique des nanoparticules puis l'aspect énergétique. Ensuite, nous analyserons le comportement de nanoparticules Co-Pt de différentes tailles et de différentes morphologies. La dernière partie sera consacrée à l'étude de nanoparticules Pt-Ag de morphologie TOh et de différentes tailles, premièrement sur toute la gamme de concentration, deuxièmement à concentration fixe pour analyser la stabilité d'une nanophase.

## 5.1 Aspects géométriques

Pour la plupart des nanoparticules de métaux de transition ainsi que leurs alliages, la structure atomique est compacte avec une morphologie quasiment isotrope. Parmi les structures cfc, l'octaèdre a l'avantage d'avoir seulement des facettes (111) compactes. Cependant, sa forme est loin d'être sphérique, rendant le rapport surface/volume grand et donc énergétiquement instable. La forme optimale est obtenue par la construction de Wulff, déduite en minimisant les énergies des différentes facettes. Ainsi, par troncation suivant les sommets de l'octaèdre, des facettes (100) apparaissent, optimisant ainsi le rapport surface/volume; forme géométrique bien connue sous le nom d'octaèdre tronqué (TOh) ou polyèdre de Wulff. Cependant, pour de petites tailles d'agrégat, l'augmentation du nombre d'atomes en surface conduit à des changements de structure, rendant alors possibles des structures non cristallines de symétrie 5, telles que le décaèdre (Dh) et l'icosaèdre (Ih) dans la mesure où celles-ci optimisent l'énergie de surface des nanoparticules. Ces structures optimisent l'arrangement atomique compact moyennant des contraintes internes.

### 5.1.1 Polyèdre de Wulff

Le théorème de Wulff cherche à minimiser l'énergie de surface en rendant l'agrégat le plus sphérique possible tout en conservant la symétrie cfc. Pour cela, le nombre de liaisons coupées en surface est minimisé, en augmentant l'aire des facettes (111) par rapport à celle des facettes (100), et en formant un volume aussi sphérique que possible pour gommer les angles aigus. Géométriquement, cela revient à construire un octaèdre tronqué selon les directions [100], et laissant ainsi apparaître six facettes carrées (100). À cela s'ajoutent 24 sommets, 36 arêtes et 8 facettes hexagonales (111). Avant troncation, l'octaèdre est engendré par la génération successive de couches de premiers et seconds voisins. Le nombre total d'atomes d'un octaèdre  $N_{\text{tot}}^{\text{Oh}}(n)$  dépend du nombre de couche  $n$  tel que :

$$N_{\text{tot}}^{\text{Oh}}(n) = 1 + \frac{2n}{3} (8n^2 + 12n + 7) \quad (5.1)$$

Le plus petit octaèdre tronqué est obtenu pour  $n = 2$  et contient 38 atomes. Son centre est décalé par rapport au centre de l'octaèdre dont il est issu. Excepté pour cette taille, le nombre d'atomes tronqués s'exprime :

$$N_{\text{tronq}}(n) = n' [2(n')^2 + 3n' + 1] \text{ avec } n' = \left[ \frac{n}{2} \right] + 1 \quad (5.2)$$

où  $[ ]$  est la partie entière. Pour les ordres  $n = 9$  et  $n = 11$ ,  $n' = \left[ \frac{n}{2} \right] + 2$ , et pour  $n = 12$ ,  $n' = \left[ \frac{n}{2} \right]$ , de façon à obtenir la forme la plus sphérique. Le nombre total d'atomes d'un octaèdre tronqué  $N_{\text{tot}}^{\text{TOh}}(n)$  s'exprime donc :

$$\begin{aligned} N_{\text{tot}}^{\text{TOh}}(n) &= N_{\text{tot}}^{\text{Oh}}(n) - N_{\text{tronq}}(n) \\ &= 1 + \frac{2n}{3} (8n^2 + 12n + 7) - n' [2(n')^2 + 3n' + 1] \end{aligned} \quad (5.3)$$

Certaines tailles d'agrégat sont plus stables que d'autres. Les nombres magiques définissent des particules ayant un nombre d'atomes correspondant à des structures atomiques compactes. En d'autres termes, ces nombres caractérisent des agrégats qui possèdent des couches atomiques semblables à des pelures d'oignons pleines. Le tableau 5.1 illustre ce propos par le biais du nombre de sites de trois particules étudiées dans cette thèse.

	$n$	sommet	arête	(100)	(111)
405	4	24	60	24	96
1289	6	24	108	54	296
2951	8	24	156	96	600
9879	12	24	252	150	1664

TABLEAU 5.1 – Nombre d'atomes par type de sites de l'octaèdre tronqué pour différentes tailles.

### 5.1.2 Icosaèdre de Mackay

L'icosaèdre est une structure qui dérive du cuboctaèdre mais en changeant de symétrie. C'est une morphologie construite selon le réseau cfc, avec une surface possédant 6 facettes carrées (100), 8 facettes triangulaires (111), 24 arêtes et 12 sommets. Il s'obtient par superposition de couches premiers voisins qui entourent l'atome central. L'icosaèdre de Mackay est obtenu par dilatation des distances atomiques intra-couches d'environ 5% par rapport aux distances inter-couches du cuboctaèdre. Cela conduit à distordre les facettes (100) de la surface du cuboctaèdre pour ne former que des facettes de type (111) triangulaires et équilatérales. Le nombre total d'atomes d'un icosaèdre  $N_{\text{tot}}^{\text{Ih}}(n)$  d'ordre  $n$  s'exprime :

$$N_{\text{tot}}^{\text{Ih}}(n) = 1 + \frac{n}{3} (10n^2 + 15n + 11) \quad (5.4)$$

	sommet	arête	(111)
icosaèdre	12	$30(n-1)$	$10(n-2)(n-1)$

TABLEAU 5.2 – Nombre d’atomes par type de sites de Ih en fonction de l’ordre  $n$ .

### 5.1.3 Décaèdre de Mackay

Le diamant pentagonal est un décaèdre possédant deux pyramides pentagonales, soit 7 sommets, 15 arêtes, et 10 faces équilatérales. En d’autres termes, c’est une structure multimaclée de symétrie 5, où chaque macle est associée à deux facettes équilatérales (111). Le décaèdre de Mackay est obtenu par troncature du diamant pentagonal pour former des facettes (100) latérales.

**Résumé.** Le nombre de coordination des différents sites en fonction de la morphologie des agrégats est représenté dans le tableau 5.3.

	sommet	arête	(100)	(111)	cœur
Poly. de Wulff	6	7	8	9	12
Décaèdre	6	7	8	9	12
Icosaèdre	6	8	-	9	12

TABLEAU 5.3 – Nombre de coordination par type de sites en fonction de la morphologie de la nanoparticule.

## 5.2 Aspects énergétiques

Pour comparer énergétiquement les différentes morphologies, il faut garder en tête que pour une même taille, la structure optimale pour Ih, TOh, et Dh ne contient pas le même nombre d’atomes. Par exemple, pour une nanoparticule d’un diamètre de 1,5 nm, une morphologie Ih, TOh, et Dh a respectivement 147, 201, et 146 atomes.

### 5.2.1 Stabilité morphologique

La stabilité de ces structures est un équilibre subtil entre contribution surfacique et contribution volumique à l’énergie totale. Par conséquent, l’icosaèdre est supposé être le plus stable pour des petites tailles, puis le décaèdre pour des tailles intermédiaires, et l’octaèdre tronqué pour des tailles plus grandes. Le critère énergétique pour comparer les énergies de systèmes différents en tailles et en compositions est donné par le paramètre  $\Delta$  défini par :

$$\Delta = \frac{(E_N - N_A E_{\text{coh}}^A - N_B E_{\text{coh}}^B)}{N^{2/3}} \quad (5.5)$$

où  $E_N$  est l'énergie totale du système constitué de  $N$  atomes à laquelle est soustraite l'énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}^A$  de  $N_A$  atomes du métal  $A$ , et l'énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}^B$  de  $N_B$  atomes du métal  $B$ , afin de déterminer l'énergie d'excès par rapport aux volumes des éléments purs, divisée par  $N^{2/3}$ , qui varie grossièrement comme le nombre d'atomes en surface.

Une manière plus explicite d'exprimer la taille d'une nanoparticule, est de caractériser son diamètre en nm. En considérant le nombre d'atomes  $N$  "à peu près" proportionnel au volume  $V$  d'une nanoparticule de rayon  $R$ , on a  $V = (4/3)\pi R^3 \sim 4R^3$ , soit un rayon  $R \sim (\frac{N}{4})^{1/3}$ . Donc le diamètre  $D$  d'une nanoparticule est de l'ordre de :

$$D = \frac{1}{2} \left( \frac{N}{4} \right)^{1/3} \quad (5.6)$$

C'est une approximation plutôt drastique pour caractériser le diamètre d'une nanoparticule, mais en mesurant le diamètre exact, il s'avère que cette approximation permet d'avoir une bonne estimation du diamètre réelle.

La figure 5.1 représente la stabilité des différentes morphologies des métaux purs. Nous constatons que l'icosaèdre (Ih) est stable pour des tailles inférieures à 200 atomes. Dans le cas du Co, l'octaèdre tronqué (TOh) est stabilisé de 200 à 10000 atomes alors que le décaèdre (Dh) n'est jamais stabilisé. En revanche, dans la même gamme de tailles, les morphologies TOh et Dh sont dégénérées pour le métal Pt.

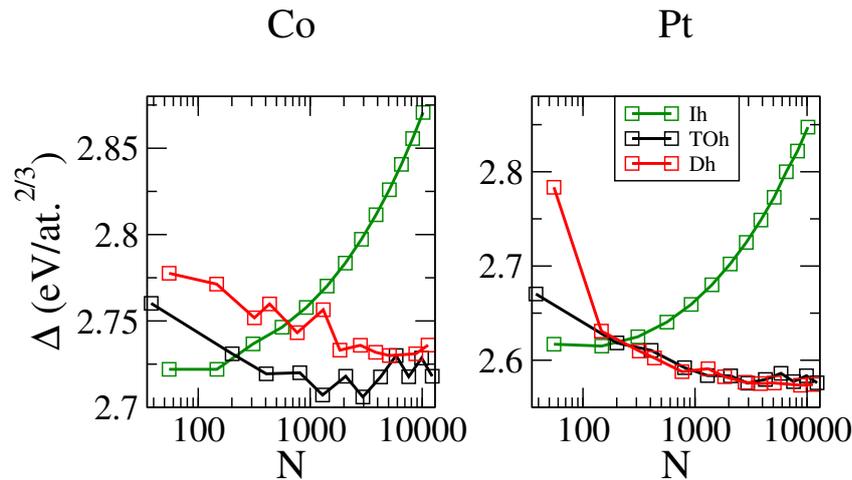


FIGURE 5.1 – Énergie à 0 K des morphologies Ih (vert), TOh (noir), et Dh (rouge), des agrégats purs Co et Pt en fonction de la taille  $N$  des nanoparticules.

### 5.2.2 Effet de composition

Concernant les alliages, nous avons comparé les différentes morphologies pour trois compositions :  $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $\text{CoPt}$ , et  $\text{CoPt}_3$ . La figure 5.2 montre que la phase  $L1_0$  est la plus stable, quelles que soient la morphologie et la taille des nanoparticules. Nous constatons également une différence de stabilité entre les deux phases  $L1_2$ , conduisant la phase à la stœchiométrie  $\text{CoPt}_3$  à être la plus stable des deux. Ces résultats sont en parfait accord avec le diagramme de phase expérimental, ou plus précisément la courbe d'enthalpie de mélange de l'alliage (cf figure 3.4 du chapitre 3).

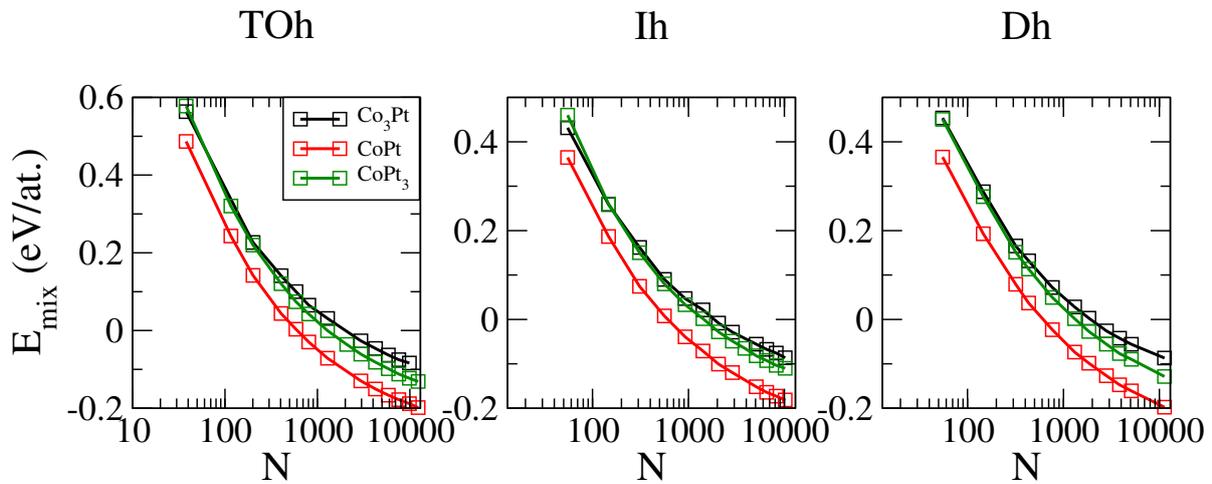


FIGURE 5.2 – Enthalpie de formation à 0 K en fonction de la taille de l'agrégat mixte pour les structures ordonnées  $L1_2$  aux stœchiométries  $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{CoPt}_3$ , et  $L1_0$  à la stœchiométrie  $\text{CoPt}$ .

## 5.2.3 Effet de ségrégation

L'effet de ségrégation est étudié à haute température afin d'éviter l'ordre chimique au cœur et à la surface. La figure 5.3 représente des isothermes de ségrégation de l'octaèdre tronqué de 2951 atomes à 800 K.

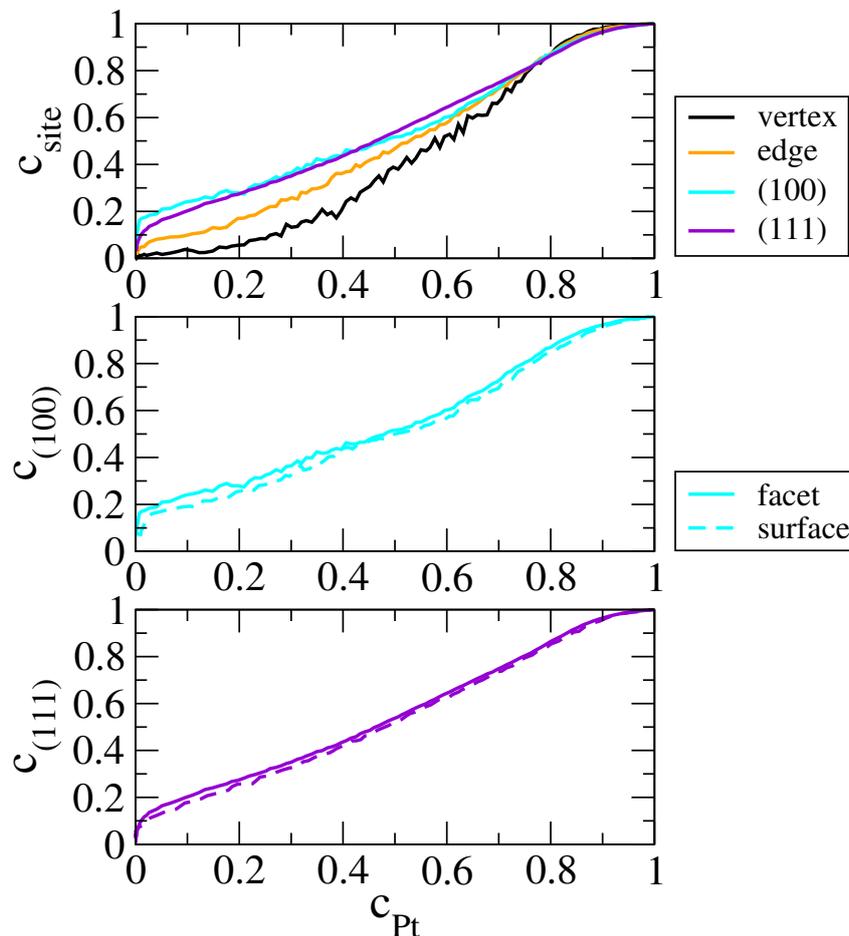


FIGURE 5.3 – Isothermes de ségrégation à 800 K de  $\text{TOh}_{2951}$ . Le graphique du haut représente la concentration en Pt des sommets (noir), des arêtes (orange), des facettes (100) (cyan) et (111) (violet). Le graphique du milieu compare la ségrégation entre facettes (100) de nanoalliages (traits pleins) et surface semi-infinie (100) (pointillés), alors que celui du bas compare la ségrégation des facettes (111) à la surface (111). Ces trois graphiques sont reportés en fonction de la concentration en Pt au cœur (de l'agrégat, ou du slab dans le cas des surfaces).

Partant du plus grand nombre de liaisons coupées (sommets :  $Z = 6$ ) au plus faible (facette (111) :  $Z = 9$ ), nous constatons une inversion de ségrégation ; c'est-à-dire que le Co ségrège sur les sommets, puis il y a une faible ségrégation du Co (faible écart par rapport à la première diagonale) sur les arêtes (ce qui rappelle la surface semi-infinie (110) qui a une coordination équivalente aux arêtes (cf figure 4.2 du chapitre 4)), et une ségrégation du Pt sur les facettes avec une intensité équivalente. En comparant les facettes aux surfaces, nous observons un très léger décalage, mais globalement, les facettes se comportent comme les surfaces semi-infinies.

### 5.3 Ordre chimique et ségrégation dans les TOh $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ de 1289 et 2951 atomes

Lorsque nous abaissons la température, des structures ordonnées se forment développant ainsi une compétition entre ordre chimique et ségrégation superficielle. Dans cette section, nous allons étudier systématiquement deux tailles d'octaèdre tronqué : 1289 et 2951 atomes, dans l'optique de caractériser un effet de taille. Dans un premier temps, nous présenterons les isothermes de ségrégation des différents sites : sommet, arête, facettes (100) et (111). Puis les facettes (100) et (111) seront étudiées en détails, en couplant ségrégation et ordre chimique. Pour finir, l'ordre chimique au cœur des agrégats sera mis en évidence.

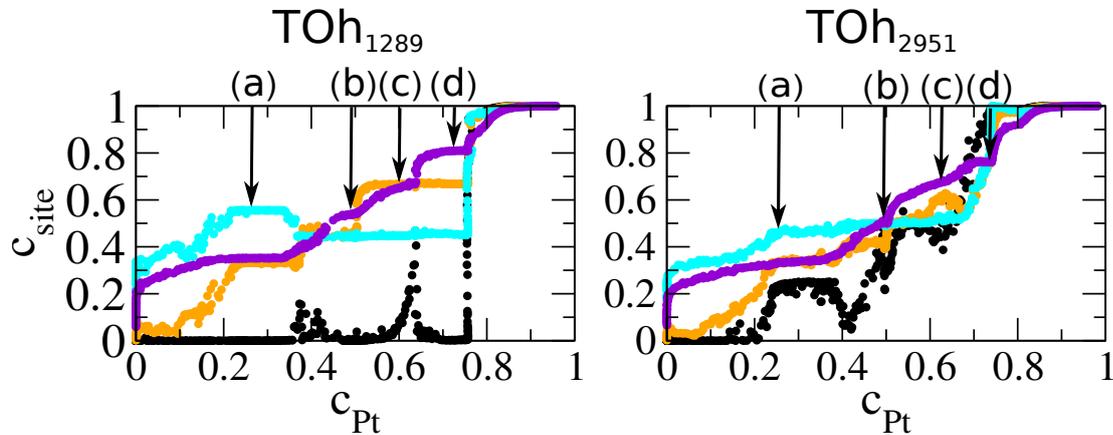


FIGURE 5.4 – Isothermes de ségrégation de  $\text{TOh}_{1289}$  (gauche) et de  $\text{TOh}_{2951}$  (droite) à 300 K : concentration en Pt des sommets (noir), des arêtes (orange), des facettes (100) (cyan) et (111) (violet). Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 5.8 pour le  $\text{TOh}_{1289}$  et la figure 5.9 pour le  $\text{TOh}_{2951}$ .

À basse température, le profil de ségrégation est plus complexe qu'à haute température. La figure 5.4 montre une ségrégation accrue (écart par rapport à la diagonale plus important), ainsi que des plateaux correspondant à des structures ordonnées en surface. En raison de la complexité de ces deux profils de ségrégation, nous allons étudier les différents sites séparément, en commençant par les facettes (100).

#### 5.3.1 Facettes (100)

Bien que nous observons un comportement similaire entre les deux tailles, de légères différences se manifestent. Dans le cas du plus petit agrégat (1289 atomes), la concentration en Pt des facettes (100) possède deux plateaux, là où il n'en existe qu'un pour la plus grande taille (2951 atomes), et le premier plateau apparaît avant celui de la surface (100) (cf figure 5.5). Il faut noter que les facettes (100) de  $\text{TOh}_{1289}$  sont de dimension  $3 \times 3$  alors que celles de

$\text{TOh}_{2951}$  sont de dimension  $4 \times 4$ . D'une manière générale, en augmentant la taille de l'agrégat, le comportement des facettes devrait tendre vers celui de la surface. Et c'est bien ce que l'on observe, mais ici il n'y a pas qu'un effet de taille finie, en fait c'est la parité de la dimension de la facette qui est responsable du double plateau dans le cas de  $\text{TOh}_{1289}$ .

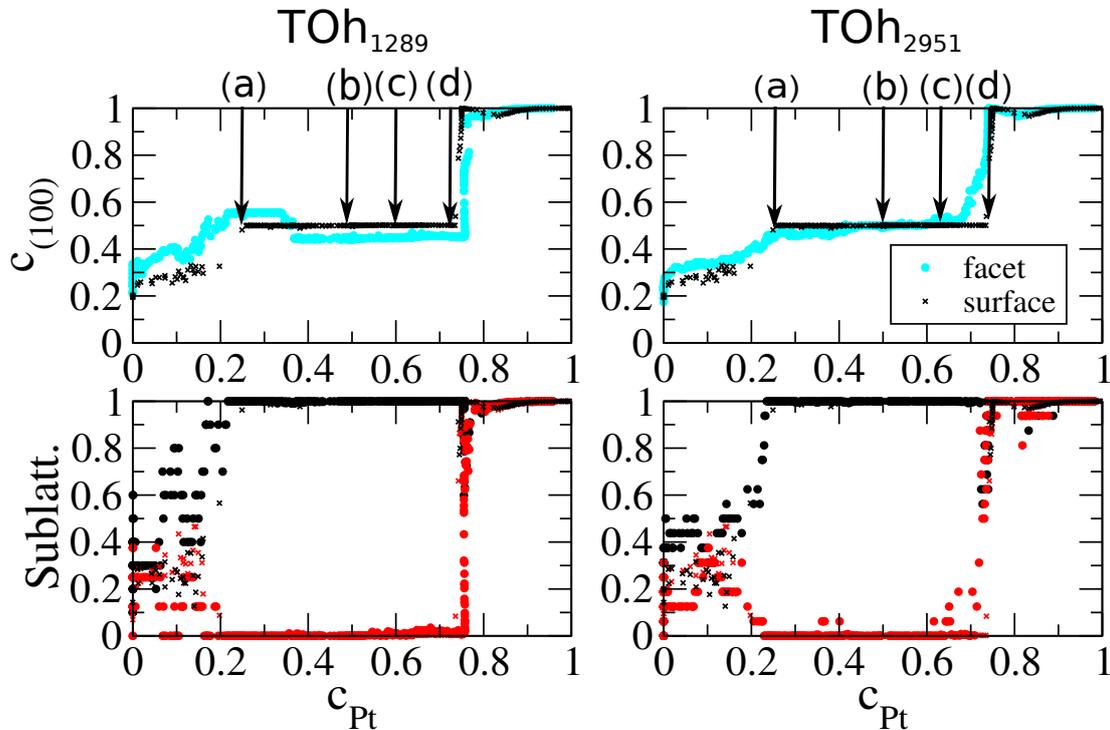


FIGURE 5.5 – Isothermes de ségrégation des facettes (100) de  $\text{TOh}_{1289}$  (gauche) et de  $\text{TOh}_{2951}$  (droite) à 300 K. Le graphique du haut représente la concentration de Pt et celui du bas l'occupation des sous-réseaux. Les points correspondent aux facettes (100), et les croix à la surface (100). Ces graphiques sont reportés en fonction de la concentration en Pt au cœur de l'agrégat. Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 5.8 pour le  $\text{TOh}_{1289}$  et la figure 5.9 pour le  $\text{TOh}_{2951}$ .

Bien que la surface (100) présente une coexistence de phase (absence de points) du côté riche en Co ( $c_{\text{Pt}} < 0,25$ ), les agrégats montrent une variation de composition continue jusqu'à atteindre un plateau à 25% de Pt, indiquant une structure ordonnée en surface. Pour caractériser cette phase ordonnée, deux sous-réseaux suffisent :  $\alpha$  (noir) occupé en Pt et  $\beta$  (rouge) en Co, correspondant à une structure  $c(2 \times 2)$ . On constate également que les sous-réseaux des facettes (100) sont parfaitement superposés aux sous-réseaux de surface. Pour une facette avec un nombre impair d'atomes de côté, le nombre d'atomes de Co et de Pt ne peut pas être strictement égal (9 sites à partager), d'où une transition à 35% de Pt entre une  $c(2 \times 2)$  riche en Pt (plateau au-dessus de celui de la surface semi-infinie) vers une  $c(2 \times 2)$  riche en Co (plateau situé en dessous du plateau de la surface semi-infinie).

À la fin du plateau, i.e.  $c_{\text{Pt}} = 0,75 + \epsilon$  et  $c_{\text{Pt}} = 0,75 - \epsilon$  ( $\epsilon$  représente un petit écart par rapport à la stœchiométrie  $\text{CoPt}_3$ ) respectivement pour le  $\text{TOh}_{1289}$  et le  $\text{TOh}_{2951}$ ,  $c_{(100)}$

évolue continûment jusqu'à l'obtention de facettes (100) purs en Pt.

### 5.3.2 Facettes (111)

La composition ainsi que l'ordre chimique des facettes (111) des agrégats décrits précédemment sont comparés à ceux de la surface (111) sur la figure 5.6. Comme pour les facettes (100), nous observons un léger décalage entre la variation de composition des facettes (111) et celle de la surface (111). Ce décalage, purement dû à l'effet de taille finie des nanoparticules, s'atténue quand le nombre d'atomes augmente, comme nous pouvons le voir pour le  $\text{TOh}_{2951}$ , où les courbes sont quasiment superposables sauf du côté riche en Co. Une fois encore, aucune coexistence de phase n'est perceptible dans cette zone pour les agrégats contrairement aux surfaces semi-infinies, où l'on observe une lacune en concentration entre 15% et 25% de Pt, mais une variation continue de la concentration  $c_{(111)}$ . Les cinq plateaux observés sont caractérisés par l'occupation de quatre sous-réseaux (cf chapitre 4 section 4.2.3.3) représentés sur la ligne du bas de la figure 5.6.

En dessous de 20% de Pt, les facettes (111) sont désordonnées (quatre sous-réseaux superposés) avec une légère ségrégation du Pt, illustrée par une concentration de facettes supérieure à la première diagonale. Nous observons également que la ségrégation est plus forte pour les agrégats que pour la surface (111). À partir de  $c_{\text{Pt}} = 0,20$  se dessine le plateau (a) caractérisé par une concentration  $c_{(111)}$  de 33% de Pt. L'occupation des sous-réseaux présente également un plateau, correspondant à la structure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ . Dans l'étude de la surface semi-infinie (111) (cf chapitre 4 section 4.2.3.3), nous avons prouvé que cette phase est caractérisée par neuf sous-réseaux (maille  $3 \times 3$ ) : 6 occupés en Co et 3 en Pt. De plus nous avons mis en évidence la correspondance entre les neuf et les quatre sous-réseaux, à savoir qu'un plateau où les quatre sous-réseaux sont superposés correspond à une phase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ . À noter la différence entre le plateau des sous-réseaux des facettes (111) de  $\text{TOh}_{1289}$  et celui de la surface (111) à cause de fautes de structures dues à l'interaction entre les arêtes et les facettes (100).

À partir de 35%, et de 40% de Pt respectivement pour le  $\text{TOh}_{1289}$  et le  $\text{TOh}_{2951}$  les facettes (111) s'enrichissent en Pt jusqu'à atteindre le plateau (b) à l'équiconcentration, caractérisé par deux sous-réseaux occupés en Pt et deux en Co, montrant ainsi une structure de surface  $p(2 \times 1)$ . À 55% de Pt, le plateau (c) est caractérisé par une ségrégation de 66% de Pt. L'occupation des sous-réseaux présente également un plateau typique de la structure purement bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ .

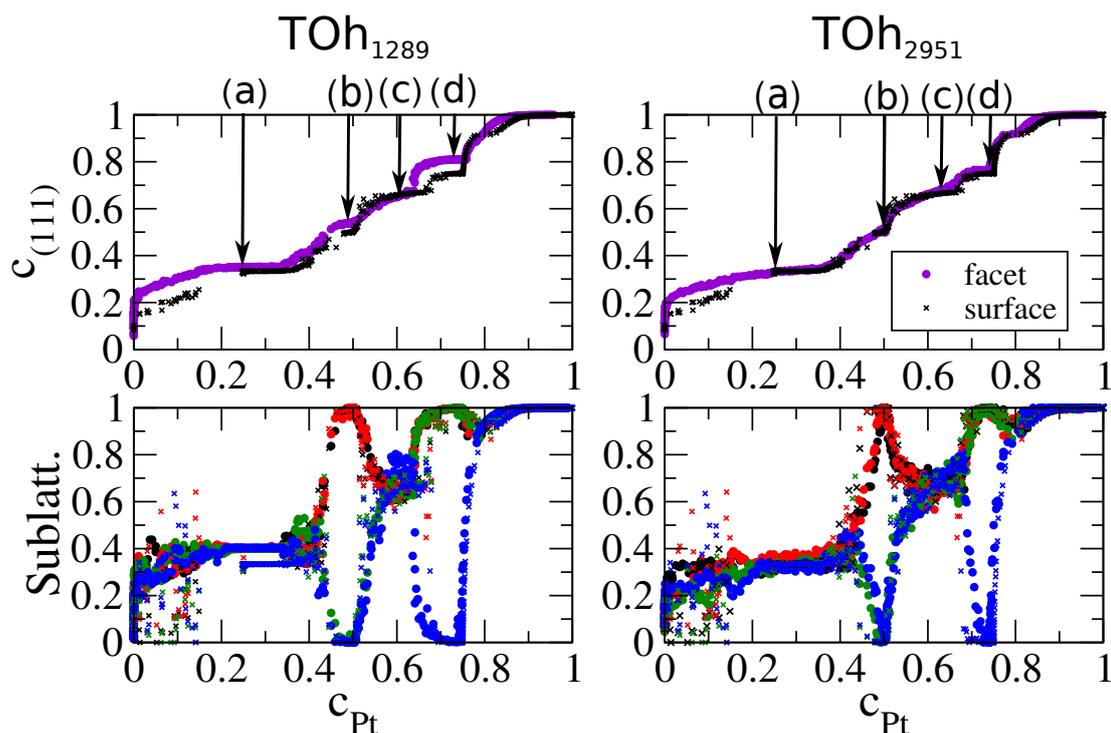


FIGURE 5.6 – Isothermes de ségrégation des facettes (111) de TOh<sub>1289</sub> (gauche) et de TOh<sub>2951</sub> (droite) à 300 K. Les graphiques du haut représentent la concentration de Pt et ceux du bas l'occupation des sous-réseaux. Les points correspondent aux facettes (111), et les croix à la surface (111). Ces graphiques sont reportés en fonction de la concentration en Pt au cœur de l'agrégat. Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 5.8 pour le TOh<sub>1289</sub> et la figure 5.9 pour le TOh<sub>2951</sub>.

Autour de 65% de Pt, apparaît une structure de surface  $p(2 \times 2)$  caractérisée par trois sous-réseaux occupés en Pt et un en Co, correspondant au plateau (d). Puis,  $c_{(111)}$  évolue continûment jusqu'au dernier plateau (85% de Pt), correspondant à des facettes (111) totalement occupées en Pt.

Nous observons systématiquement que le domaine de stabilité de la phase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  a tendance à augmenter en fonction de la taille de la nanoparticule réduisant ainsi le domaine de stabilité de la phase suivante. En effet, les domaines de stabilité de la phase  $p(2 \times 1)$  et de la phase  $p(2 \times 2)$  sont réduits au profit de la phase purement bidimensionnelle dans le cas de l'octaèdre tronqué de 2951 atomes. À contrario nous observons l'inverse pour la petite particule, menant à des domaines de stabilité de la  $p(2 \times 1)$  et de la  $p(2 \times 2)$  plus grands que dans le cas de la surface (111).

### 5.3.3 Cœur

La figure 5.7 compare les sous-réseaux de cœur des deux octaèdres tronqués de 1289 et de 2951 atomes entre eux, ainsi qu'à ceux du volume. Si l'allure des sous-réseaux des deux tailles de particules semble identique, nous observons certaines différences qui soulignent bien

un effet de taille. Comme dans le cas des facettes (100) et (111), en augmentant le nombre d'atomes, le comportement du cœur de l'agrégat se rapproche de celui du volume. Regardons plus en détails l'effet de taille finie des nanoparticules de Co-Pt.

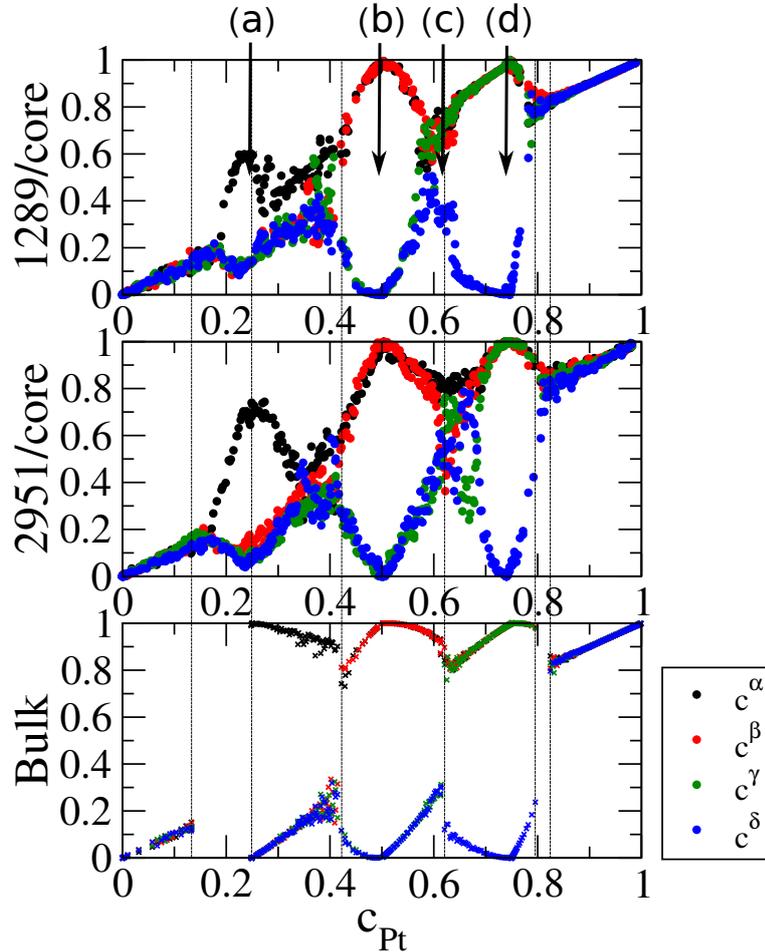


FIGURE 5.7 – Occupation des sous-réseaux de cœur de  $\text{TOh}_{1289}$  (haut), de  $\text{TOh}_{2951}$  (milieu), et du volume (bas) à 300 K. Tous ces graphiques sont reportés en fonction de la concentration en Pt au cœur de l'agrégat. Les traits en pointillés mettent en évidence les transitions de phase du volume. Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 5.8 pour le  $\text{TOh}_{1289}$  et la figure 5.9 pour le  $\text{TOh}_{2951}$ .

Partant d'un système pur en Co, le cœur est désordonné jusqu'à  $20 \pm \epsilon\%$  de Pt dépendant de la taille de l'agrégat, alors que le volume est désordonné jusqu'à seulement 13% de Pt. En effet la solution solide persiste plus dans l'octaèdre tronqué de 1289 atomes car la phase  $L1_2$  est plus difficilement stabilisée à cause de la structure bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  des facettes (111) (le nombre d'atomes en surface par rapport au volume est plus important pour l'agrégat de 1289 que celui de 2951 atomes). Tandis que le volume possède une coexistence de phase entre 13 et 25% de Pt, les agrégats, après la solution solide, évoluent continûment vers une phase  $L1_2$ .

À 25% de Pt pour le  $\text{TOh}_{1289}$ , le sous-réseau  $\alpha$  est partiellement occupé en Pt ( $c_{Pt}^\alpha \approx 0,60$ )

tandis que les trois autres sont occupés en Co. Comparée aux sous-réseaux de volume, la phase (a) se présente comme une  $L1_2$  fautée. En effet, la figure 5.8 (a) montre que le cœur de l'agrégat est partiellement ordonné, c'est-à-dire que seules les couches proches du noyau forment une structure  $L1_2$ . Du fait de la structure purement bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , qui ne correspond pas à la terminaison de la phase volumique  $L1_2$ , quelques couches sous les facettes (111), entre la surface et le cœur ordonné, sont désordonnées. Augmenter la taille de la particule permettra donc d'avoir un nombre de couches ordonnées plus important par rapport au nombre de couches tampons ; ce que nous constatons pour le  $TOh_{2951}$  où l'occupation du sous-réseau  $\alpha$  est de l'ordre de 75% de Pt, également illustré sur la figure 5.9 (a). Cet effet tampon a également été constaté dans le cas de la surface (111). Par ailleurs les atomes sous les facettes (100) sont parfaitement ordonnés du fait de la structure de surface  $c(2 \times 2)$  qui, elle, est la terminaison surfacique de la phase volumique  $L1_2$ . Ainsi, il y a d'un côté les atomes sous les facettes (111) qui forment une solution solide sur quelques couches, et de l'autre côté les atomes sous les facettes (100) qui forment une structure respectant la phase  $L1_2$ .

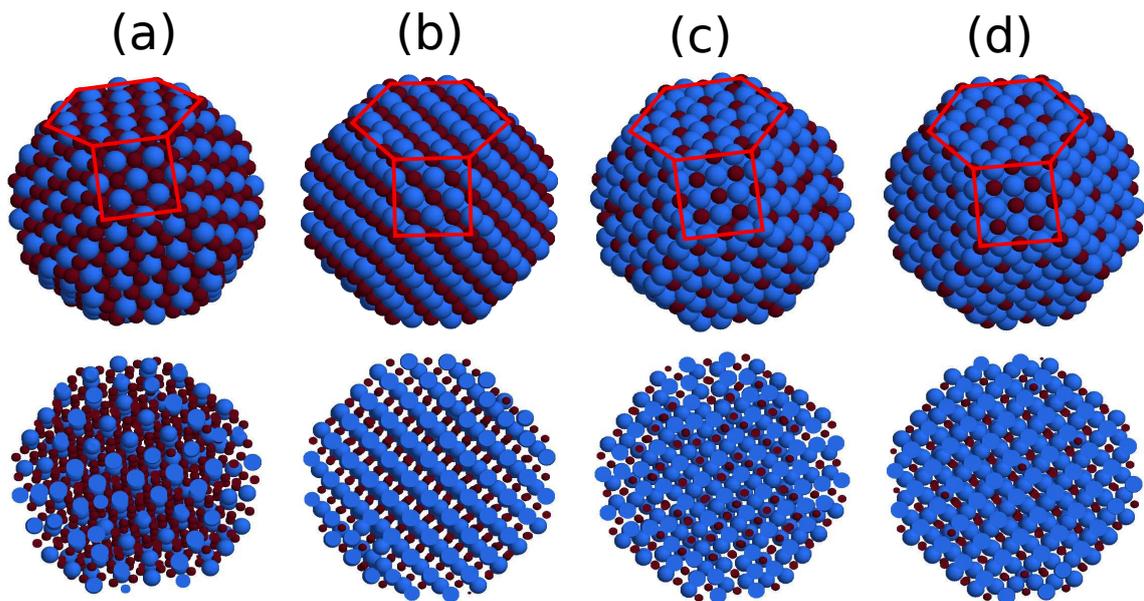


FIGURE 5.8 – Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) de  $TOh_{1289}$  à 300 K. La première ligne représente une vue de face alors que la deuxième ligne représente une vue en coupe. Le carré et l'hexagone rouges indiquent respectivement une facette (100) et (111). Les atomes de Co sont en rouge et ceux de Pt en bleu.

À  $c_{Pt} = 0,33$ , tandis que le sous-réseau  $\alpha$  se dépeuple en Pt, les trois autres sous-réseaux se peuplent en Pt suivant l'évolution de la concentration en Pt au cœur de l'agrégat, pour former une structure désordonnée alors qu'en volume la phase  $L1_2$  est toujours stabilisée. Une fois de plus, cela montre l'importance de la phase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  sur l'ordre chimique au cœur de la particule.

À 40% de Pt, le domaine de stabilité de la phase  $L1_0$  commence, pour arriver à la structure (b) à l'équiconcentration. Dans ce cas la terminaison surfacique,  $c(2 \times 2)$  pour les facettes (100) et  $p(2 \times 1)$  pour les facettes (111), est la continuité de la phase  $L1_0$  au cœur, excepté pour les deux facettes dans la direction d'alternance des plans purs, qui devraient être pures si on respectait strictement la phase  $L1_0$ . L'accord entre le cœur et le volume est tout de même bon. En augmentant la concentration de platine, la phase  $L1_0$  devient une phase  $L1_2$  en passant par la transition (c), où la structure bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  apparaît sur les facettes (111), et la structure de surface  $c(2 \times 2)$  sur les facettes (100) reste inchangée. Le cœur présente une transition continue entre la phases  $L1_0$  et la phase  $L1_2$ , illustrée par la structure (c), alors que le volume montre une transition discontinue.

Ensuite vient la phase  $L1_2$  riche en Pt, caractérisée par trois sous-réseaux occupés en Pt et un en Co. Nous remarquons que le domaine de stabilité de cette phase est proche de celui du volume. En effet, les structures de surfaces, i.e. la  $p(2 \times 1)$  pour les facettes (111) et la  $c(2 \times 2)$  pour les facettes (100), respectent la continuité de la phase  $L1_2$  au cœur des deux agrégats. Enfin, autour de 80% de Pt, les quatre sous-réseaux sont identiquement occupés caractérisant une solution solide jusqu'au système pur en Pt.

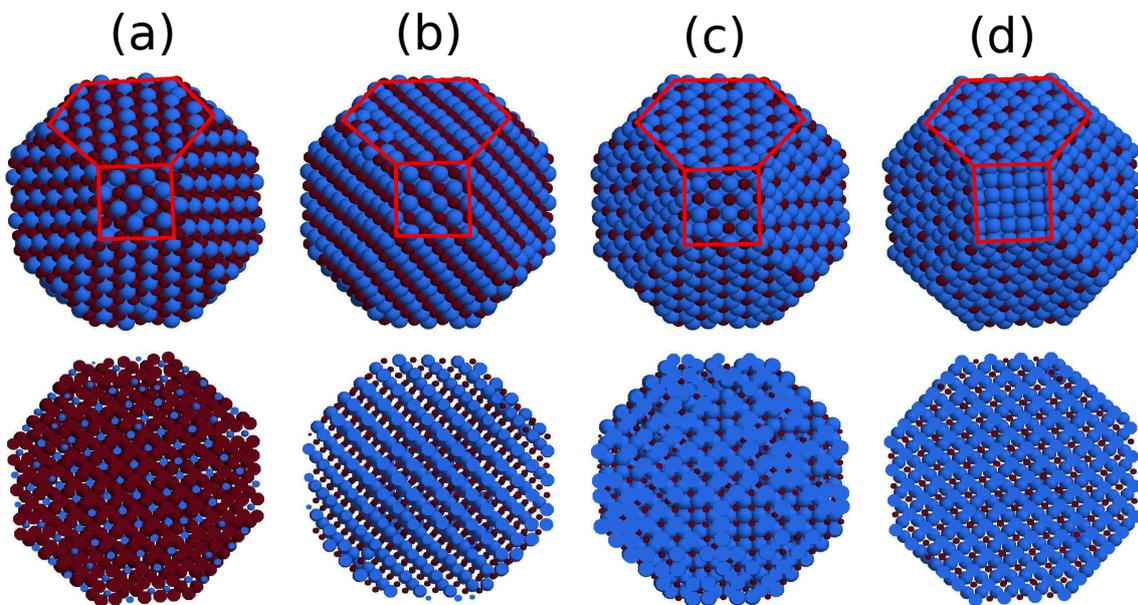


FIGURE 5.9 – Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) de  $\text{TOh}_{2951}$  à 300 K. Même représentation que la figure 5.8.

## 5.4 TOh de 9879 atomes : vers un comportement surfacique et volumique ?

En augmentant la taille des agrégats, le comportement du cœur devrait tendre vers celui du volume. Dans cette section, on se propose d'étudier un octaèdre tronqué de 9879 atomes, soit environ trois fois plus gros que le TOh<sub>2951</sub>.

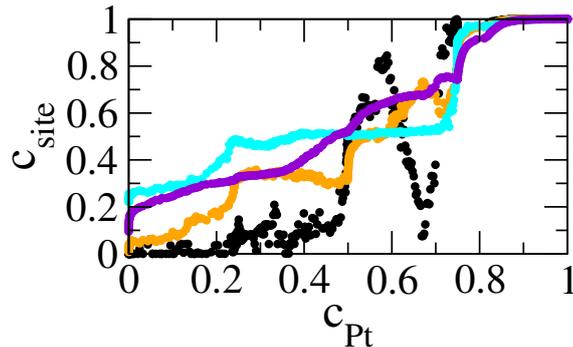


FIGURE 5.10 – Isothermes de ségrégation de TOh<sub>9879</sub> à 300 K. Même graphique que la figure 5.4.

La figure 5.10 représente les isothermes de ségrégation des différents sites de TOh<sub>9879</sub>. Comparés à des agrégats de plus petites tailles, i.e 1289 et 2951 atomes (étudiés dans la section précédente), les sites des facettes (100) et (111) adoptent un comportement similaire. En revanche, les sites des sommets et des arêtes évoluent différemment en fonction de la taille de l'agrégat puisqu'ils s'adaptent aux structures de facettes afin d'éviter une éventuelle frustration géométrique. À présent, nous allons regarder de plus près le comportement des facettes.

### 5.4.1 Facettes (100) et (111)

En comparant la concentration des facettes et des surfaces semi-infinies, nous observons sur la figure 5.11 un comportement quasiment identique. Dans le cas des facettes (100), les deux courbes sont totalement superposables, excepté au niveau du gap de miscibilité. Même en augmentant considérablement la taille de l'agrégat, la coexistence de phase qui existe pour la surface semi-infinie (100) du côté riche en Co et du côté riche en Pt (autour de 80% de Pt), ne se manifeste pas pour les facettes (100). Au contraire, la concentration  $c_{(100)}$  évolue continûment jusqu'à atteindre un plateau à 25% de Pt, caractérisé par l'occupation des sous-réseaux des facettes (100), révélant une structure  $c(2 \times 2)$  (comme pour les agrégats de 1289 et 2951 atomes), stable sur une large plage de concentration. Puis, à 75% de Pt, nous observons une transition continue de la structure de surface  $c(2 \times 2)$  à des facettes (100) totalement

pleines en Pt. La superposition des sous-réseaux des facettes (100) avec les sous-réseaux de surface (100) est parfaite.

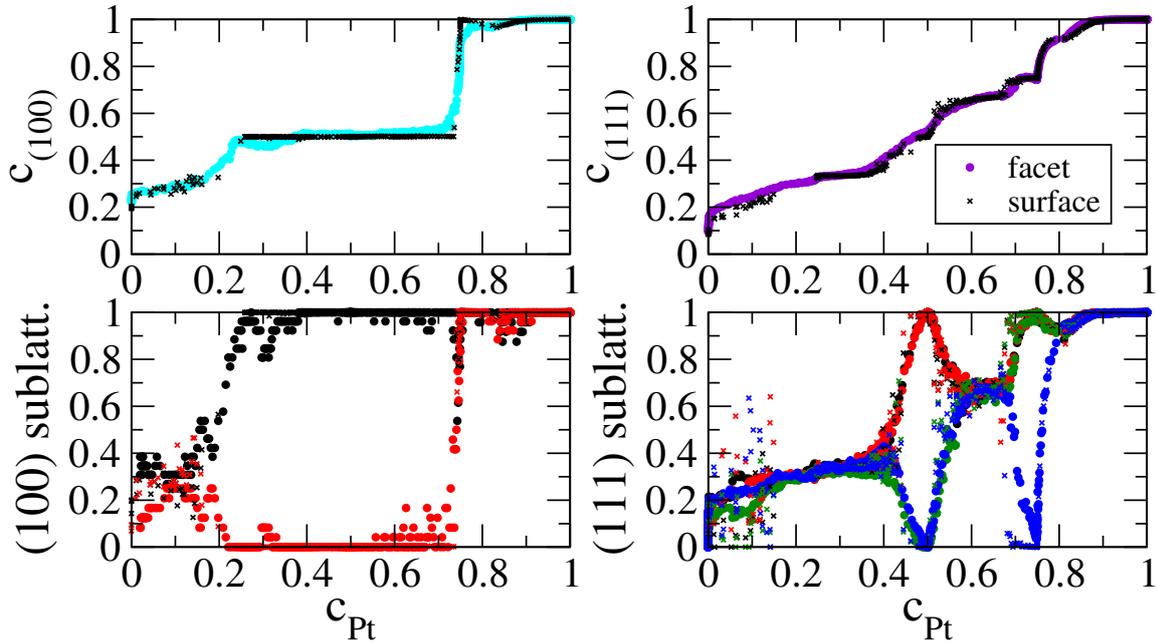


FIGURE 5.11 – Isothermes de ségrégation des facettes (100) et (111) de  $\text{TOh}_{9879}$  à 300 K. La concentration par site (points), i.e (100) (en cyan) et (111) (en violet) est représentée en haut et comparée à la concentration des surface semi-infinies (croix). L'occupation des sous-réseaux des facettes (100) et (111) est représentée en bas. Ces graphiques sont reportés en fonction de la concentration en Pt au cœur de l'agrégat.

La variation de concentration des facettes (111) se révèle également très proche de celle de la surface semi-infinie (111), sauf du côté riche en Co, où les facettes manifestent une ségrégation de Pt légèrement plus forte que celle de la surface. Dans ce cas, nous constatons également une évolution continue de la concentration  $c_{(111)}$  (pas de coexistences de phases comme pour la surface), avec les cinq plateaux définis pour les agrégats de 1289 et 2951 atomes. En superposant les sous-réseaux des facettes et ceux de la surface, plusieurs remarques sont à expliciter. Premièrement, le domaine de stabilité de la  $p(2 \times 1)$  des facettes est comparable à celui de la surface. Par rapport aux deux autres tailles, il s'est élargi. Le domaine de stabilité de la phase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , caractérisé par un plateau, est également plus large au détriment de réduire le domaine de stabilité de la  $p(2 \times 2)$ , du moins dans sa limite basse. Par contre, dans la limite haute, les sous-réseaux des deux types de système sont parfaitement superposables.

#### 5.4.2 Cœur

La figure 5.12 compare les sous-réseaux du cœur aux sous-réseaux du volume. À première vue le comportement du cœur est très proche de celui du volume, sauf du côté riche en Co. En effet, alors que le volume présente une solution solide jusqu'à environ 13% de Pt suivie

d'une coexistence de phase jusqu'à  $c_{\text{Pt}} = 0,25$ , le cœur manifeste une solution solide jusqu'à 15% de Pt, puis un peuplement continu du sous-réseau  $\alpha$  pour former une phase  $L1_2$  fautive à 25% de Pt due à la structure bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , comme c'est le cas pour les agrégats étudiés précédemment. En revanche, contrairement à  $\text{TOh}_{1289}$  et à  $\text{TOh}_{2951}$ , le sous-réseau  $\alpha$  ne se dépeuple que très légèrement pour former une phase désordonnée, mais contribue plutôt à augmenter le domaine de stabilité de la phase  $L1_2$ , pour ressembler à celle du volume.

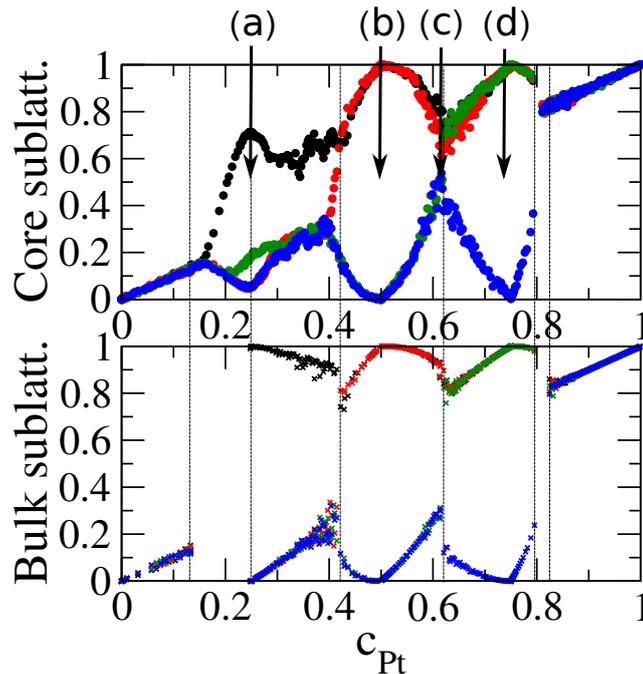


FIGURE 5.12 – Occupation des sous-réseaux de cœur de  $\text{TOh}_{9879}$  (haut), et du volume (bas) à 300 K. Les traits en pointillés indiquent les transitions de phase du volume.

À 40% de Pt, les sous-réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  évoluent continûment pour se peupler totalement en Pt, caractérisant une phase  $L1_0$ . Son domaine de stabilité est identique à celui de la phase volumique. Puis à 62% de Pt, le sous-réseau  $\gamma$  vient à son tour se peupler en Pt pour former à 75% de Pt, une phase  $L1_2$  parfaite, avec un domaine de stabilité identique à celui du volume.

Ensuite, nous observons une transition discontinue, signature d'un biphasage entre la phase  $L1_2$  et la solution solide  $A1$ , mais moins large qu'en volume.

Pour résumer, en augmentant considérablement la taille de l'agrégat, le comportement des facettes tend vers celui des surfaces semi-infinies, bien qu'aucune coexistence de phase ou discontinuité ne soit encore caractérisée. Quant au cœur de l'agrégat, les domaines de stabilité des différentes phases sont identiques à ceux du volume, du moins pour les structures  $L1_0$  et  $L1_2$  riche en Pt. Nous observons même une légère coexistence de phase du côté riche

en Pt. Par contre, du côté riche en Co, la phase  $L1_2$  est toujours fautée à cause de la phase bidimensionnelle. Mis à part cela, le comportement du cœur est très proche de celui du volume. En augmentant davantage la taille de l'agrégat, les courbes des différents sites devraient être totalement superposables avec celles des surfaces et du volume, mais cela dépasse le cadre de cette étude car les simulations seraient beaucoup trop longues !

## 5.5 Ordre chimique et ségrégation dans les Dh $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ de 1308 et 2802 atomes

En augmentant la taille des agrégats, nous avons constaté que les énergies des octaèdres tronqués et des décaèdres purs sont dégénérées, du moins pour le platine (figure 5.1). Nous allons donc nous intéresser à cette structure et analyser la compétition entre ordre chimique et ségrégation superficielle. Toujours dans l'optique de caractériser un effet de taille, les décaèdres de 1308 et 2802 atomes, proches en nombre d'atomes des octaèdres tronqués de 1289 et 2951 atomes, seront étudiés à 300 K sur toute la gamme de concentration. Dans un premier temps, nous présenterons les isothermes de ségrégation des différents sites : sommet, arête, facettes (100) et (111). Puis les facettes (111) seront analysées en détails, en couplant ségrégation et ordre chimique. Enfin, l'ordre chimique au cœur des agrégats sera mis en évidence.

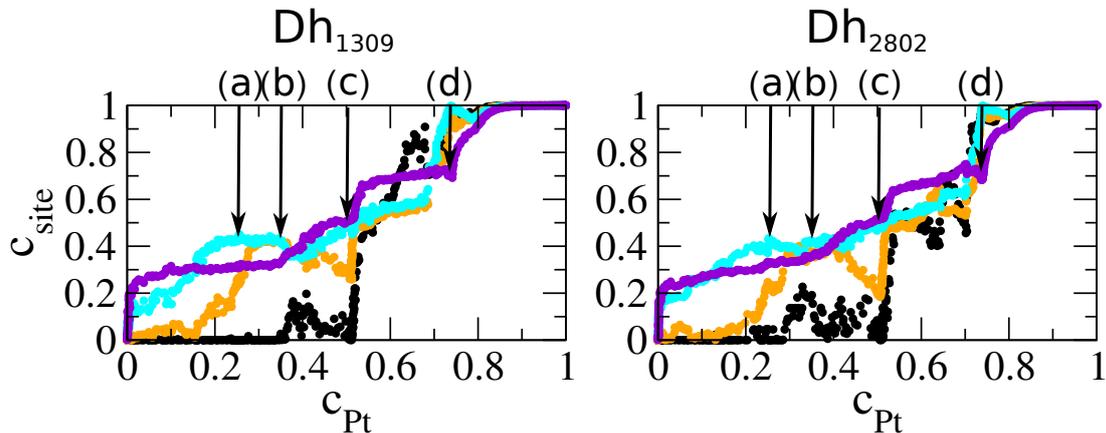


FIGURE 5.13 – Isothermes de ségrégation du  $\text{Dh}_{1308}$  (gauche) et du  $\text{Dh}_{2802}$  (droite) à 300 K : concentration en Pt des sommets (noir), des arêtes (orange), des facettes (100) (cyan) et (111) (violet). Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 5.16 pour le  $\text{Dh}_{1308}$  et la figure 5.17 pour le  $\text{Dh}_{2802}$ .

La figure 5.13 montre que le profil de ségrégation du  $\text{Dh}_{1308}$  (gauche) et du  $\text{Dh}_{2802}$  (droite) sont très similaires. La concentration des facettes (100) et (111) présentent des plateaux proches de ceux étudiés dans le cas de l'octaèdre tronqué, du moins pour les sites (111) où les cinq plateaux sont bien présents (section 5.5.1). En revanche l'évolution de la concentration

$c_{(100)}$  du Dh diffère sensiblement de TOh. Du côté riche en Co, le plateau caractéristique de la  $c(2 \times 2)$  est atteint pour 40% de Pt alors que du côté riche en Pt il est atteint pour 60% de Pt, avec une évolution continue entre les deux plateaux, en passant par  $c_{(100)} = 0,5$  à l'équiconcentration. Ces structures de facette  $c(2 \times 2)$  sont fautées à cause de l'interaction avec les arêtes, sauf à l'équiconcentration où elle est parfaite. Le dernier plateau à 75% de Pt correspond à des facettes (100) pleines en Pt. Les sommets et les arêtes adoptent un comportement privilégiant l'ordre chimique, en continuité de l'ordre des facettes, tout en évitant une frustration géométrique.

### 5.5.1 Facettes (111)

La composition ainsi que l'ordre chimique des facettes (111) des agrégats décrits précédemment sont comparés à ceux de la surface (111) sur la figure 5.14.

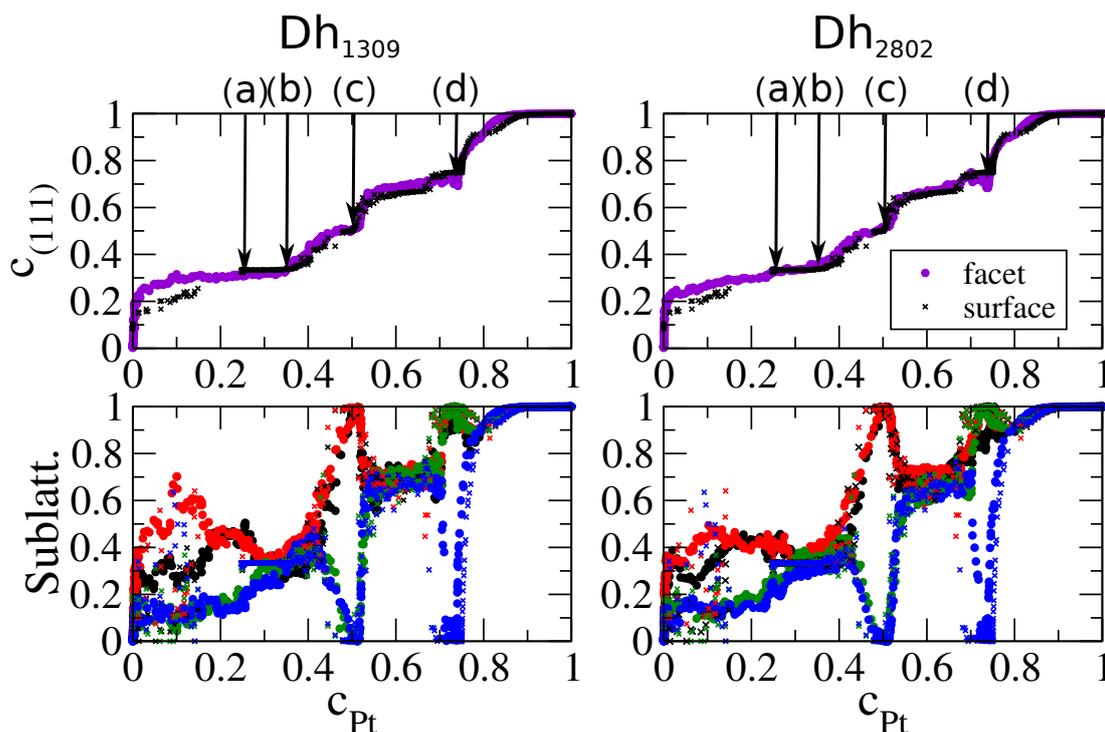


FIGURE 5.14 – Isothermes de ségrégation des facettes (111) du Dh<sub>1308</sub> (gauche) et du Dh<sub>2802</sub> (droite) à 300 K. Le graphique du haut représente la concentration de Pt et celui du bas l'occupation des sous-réseaux. Les points correspondent aux facettes (111), et les croix à la surface (111). Ces graphiques sont reportés en fonction de la concentration en Pt au cœur de l'agrégat. Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 5.16 pour le Dh<sub>1308</sub> et la figure 5.17 pour le Dh<sub>2802</sub>.

Une fois encore, le constat établi pour les TOh de différentes tailles s'applique aux cas des décaèdres : le décalage entre la variation de composition des facettes (111) et celle de la surface (111) s'atténue quand le nombre d'atomes augmente, menant à une superposition des deux courbes quasiment parfaite, sauf du côté riche en Co où la ségrégation du Pt est légèrement

plus forte sur les facettes (111). Les cinq plateaux observés pour les octaèdres tronqués et la surface (111) sont également présents pour cette morphologie. Regardons en détails l'ordre chimique des facettes (111) caractérisé par l'occupation des sous-réseaux.

Du côté riche en Co, la ségrégation du Pt sur les facettes (111) provoque la formation de la structure bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , d'abord avec des fautes de stœchiométrie jusqu'à 25% de Pt (plateau (a)), puis parfaite jusqu'à 40% de Pt (plateau (b)). Ensuite, les sous-réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  se peuplent en Pt et les sous-réseaux  $\gamma$  et  $\delta$  se peuplent en Co caractérisant ainsi une structure de surface  $p(2 \times 1)$ , illustrée par la structure (c). En augmentant la concentration au cœur de l'agrégat jusqu'à  $c_{Pt} = 0,55$ , les sous-réseaux atteignent un second plateau, caractéristique de la phase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  riche en Pt. À 70% de Pt, alors que le sous-réseau  $\delta$  se peuple en Co, les trois autres s'enrichissent en Pt pour former une structure  $p(2 \times 2)$  à la stœchiométrie  $CoPt_3$  (plateau (d)). Puis  $c_{(111)}$  évolue continûment jusqu'au dernier plateau (85% de Pt), correspondant à des facettes (111) totalement occupées en Pt.

Contrairement aux TOh, l'effet de taille entre le  $Dh_{1308}$  et le  $Dh_{2802}$  est peu visible, sauf du côté riche en Co. En effet, la ségrégation du Pt est plus forte pour le petit décaèdre. De plus, le domaine de stabilité de la structure  $p(2 \times 1)$  est légèrement plus grand pour le décaèdre de 2802 atomes. En résumé, les structures caractérisées par les sous-réseaux du Dh sont identiques à celles de TOh, bien que les domaines de stabilité soient différents. Afin d'analyser ces divergences, regardons l'ordre chimique au cœur de ces deux agrégats.

### 5.5.2 Cœur

La figure 5.15 compare les sous-réseaux de cœur du décaèdre de 1308 atomes, ainsi que ceux du  $Dh_{2802}$ , à ceux du volume. À première vue, il existe un effet de taille, plus marqué que pour les facettes (111). En effet, en augmentant le nombre d'atomes, les domaines de stabilité du  $Dh_{2802}$  tendent vers ceux du volume.

Par rapport à l'octaèdre tronqué, le décaèdre présente un ordre chimique semblable, sauf du côté riche en Co puisque la phase  $L1_2$  ressort mieux, bien que la phase bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  reste présente, comme on peut le voir sur la structure (a). La phase  $L1_2$  étant une alternance de plans purs et mixtes selon la direction [100], les facettes (100) en sont donc les précurseurs. Pour une taille comparable, la morphologie du décaèdre présente des facettes (100) plus grandes que celles de l'octaèdre tronqué, menant à une structure ordonnée  $L1_2$

plus marquée. De plus, la structure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  des facettes (111) étant fautée, l'épaisseur de la couche tampon entre structure de surface et structure ordonnée au cœur s'en trouve amoindrie.

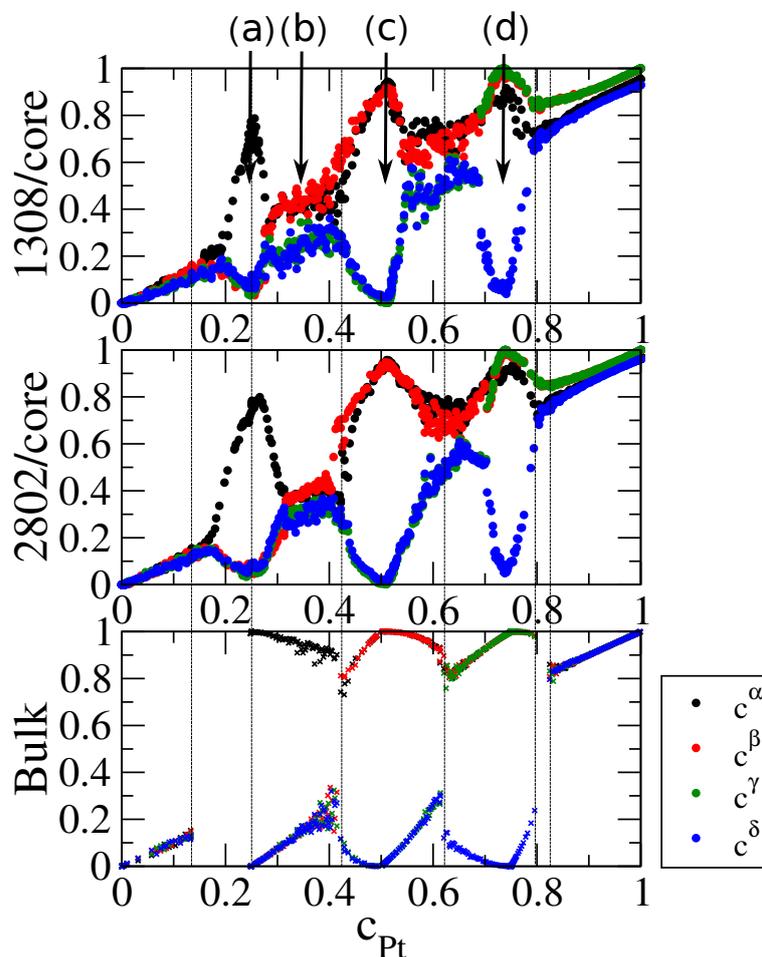


FIGURE 5.15 – Occupation des sous-réseaux de cœur du  $Dh_{1308}$  (haut), du  $Dh_{2951}$  (milieu), et du volume (bas) à 300 K. Tous ces graphiques sont reportés en fonction de la concentration en Pt au cœur de l'agrégat. Les traits en pointillés mettent en évidence les transitions de phase du volume. Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 5.16 pour le  $Dh_{1308}$  et la figure 5.17 pour le  $Dh_{2802}$ .

Après 25% de Pt, au maximum d'occupation du sous-réseau  $\alpha$ , celui-ci commence à se dépeupler en Pt tandis que les trois autres s'enrichissent en Pt, formant ainsi une solution solide à 31% de Pt, composition propice à la phase bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , qui est à présent parfaite, comme on peut le voir sur la structure (b).

À 40% de Pt, les sous-réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  varient continûment jusqu'à être totalement occupés en Pt à l'équiconcentration, alors que les sous-réseaux  $\gamma$  et  $\delta$  évoluent vers une occupation de Co, caractérisant ainsi au cœur une structure  $L1_0$ , illustrée par la structure (c). Le faible écart par rapport à une structure parfaitement ordonnée indique des fautes de structure. Alors que le sous-réseau  $\delta$  se peuple en Pt, les trois autres sous-réseaux s'appauvrissent en Pt

pour former un cœur désordonné, qui à 66% de Pt, est propice à la phase bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  riche en Pt.

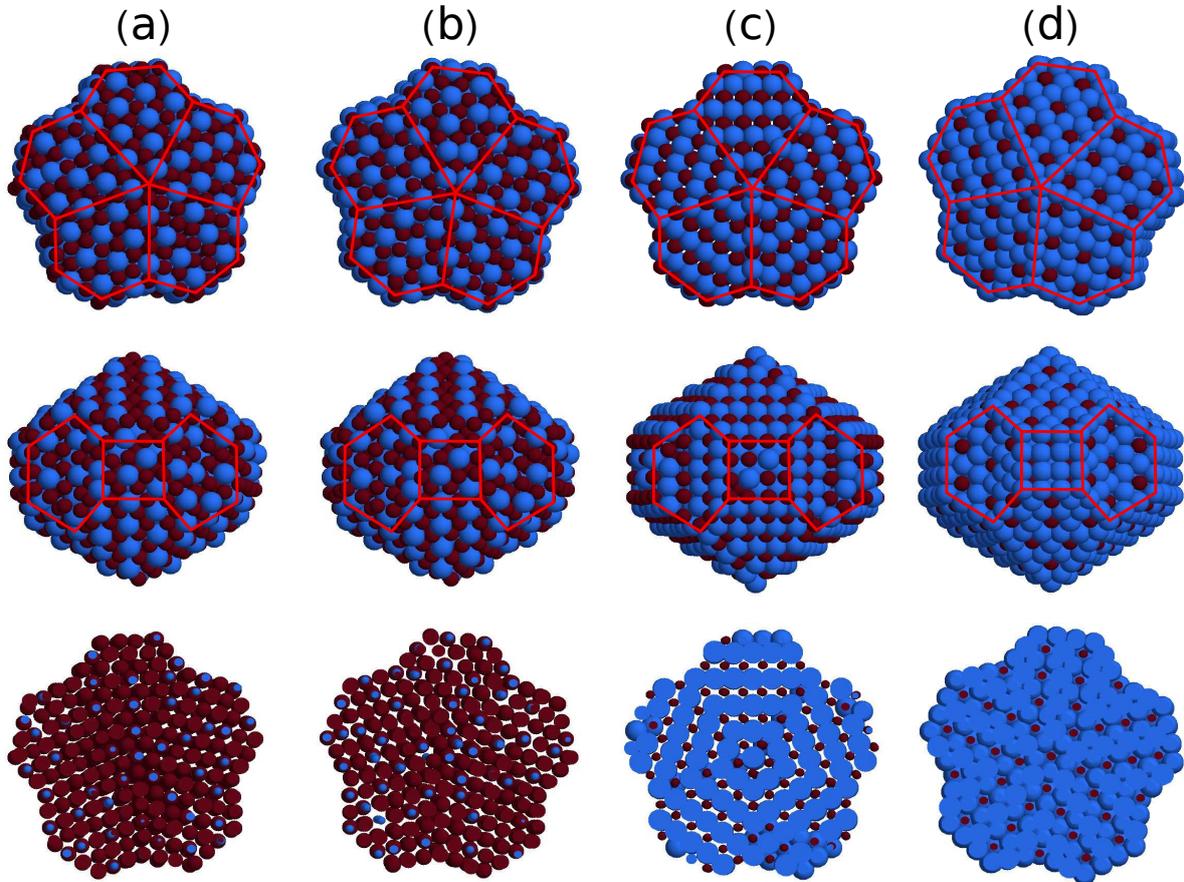


FIGURE 5.16 – Captures d’écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) du  $D_{h1308}$  à 300 K. La ligne du haut représente une vue de dessus, où les pentagones rouges indiquent les facettes (111) ; celle du milieu une vue de côté, où les hexagones et le carré rouges indiquent respectivement des facettes (111) et (100) ; celle du bas une vue en coupe. Les atomes de Co sont en rouge et ceux de Pt en bleu.

Puis à 70% de Pt, les sous-réseaux évoluent continûment jusqu’à 75% de Pt, caractérisant ainsi un cœur  $L1_2$ . Finalement, à environ 83% de Pt, les sous-réseaux sont également occupés, formant une solution solide.

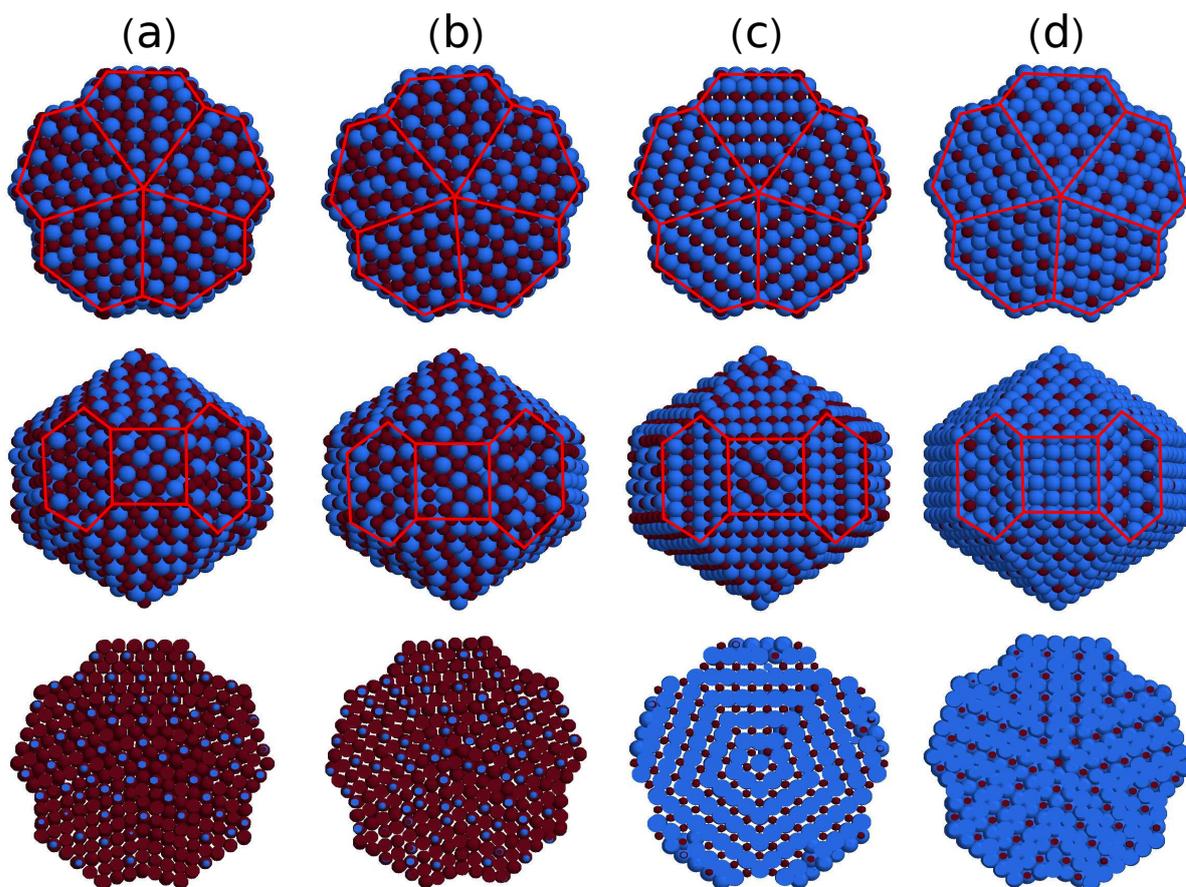


FIGURE 5.17 – Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) du  $Dh_{2802}$  à 300 K. Même représentation que la figure 5.16.

## 5.6 Ordre chimique et ségrégation dans l'Ih $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ de 2869 atomes

Bien que les icosaèdres soient seulement stabilisés pour de petites tailles, nous allons analyser la compétition entre ordre chimique et ségrégation superficielle d'un agrégat de 2869 atomes (comparable à  $\text{TOh}_{2951}$  et à  $\text{Dh}_{2802}$ ). Dans un premier temps, nous présenterons les isothermes de ségrégation des différents sites : sommet, arête, et facette (111). Puis les facettes (111) seront analysées en détails, en couplant ségrégation et ordre chimique.

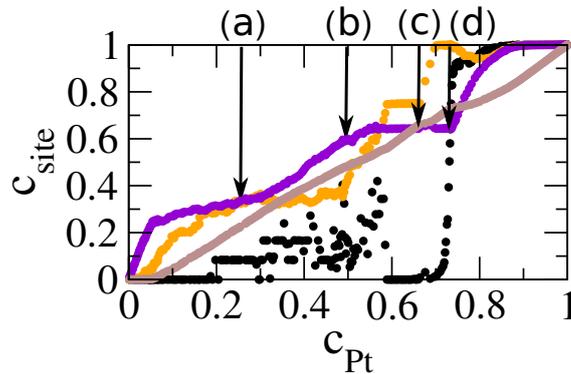


FIGURE 5.18 – Isothermes de ségrégation à 300 K de l'Ih<sub>2869</sub> : concentration de Pt des sommets (noir), des arêtes (orange), des facettes (111) (violet) et du cœur (marron) en fonction de la concentration globale en Pt. Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 5.20.

La figure 5.18 montre le profil de ségrégation de l'Ih<sub>2869</sub>. La concentration des facettes (111) présente des plateaux proches de ceux étudiés dans le cas de l'octaèdre tronqué et du décaèdre. Cependant, le plateau caractéristique de la phase bidimensionnelle ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° riche en Pt et celui de la structure  $p(2 \times 2)$  semblent confondus puisque pour cette taille d'agrégat, la concentration  $c_{(111)}$  caractéristique est la même, à savoir 10 atomes de Co et 18 atomes de Pt, comme on peut le voir sur les structures (c) et (d) de la figure 5.20. Une fois encore, les sommets et les arêtes s'adaptent à l'ordre chimique des facettes (111), tout en évitant une quelconque frustration.

### 5.6.1 Facettes (111)

Contrairement aux deux autres morphologies, l'icosaèdre présente seulement des facettes (111), conduisant à stabiliser la phase bidimensionnelle ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° ainsi que les autres surstructures remarquables de la surface (111), comme la  $p(2 \times 1)$  et la  $p(2 \times 2)$ . En raison de la symétrie d'ordre cinq de l'icosaèdre, les facettes (111) possèdent des orientations différentes délimitées par des joints de macles et des parois d'antiphases. Cela se manifeste à travers

l'occupation des sous-réseaux de la figure 5.19, où à 50% de Pt,  $\alpha$  et  $\beta$  sont partiellement enrichis en Pt tandis que  $\gamma$  et  $\delta$  sont partiellement enrichis en Co. Cet ordre à courte portée se propage au cœur de l'agrégat, avec une alternance de plans purs selon la direction  $[100]$  partant de la surface pour arriver au noyau, où se crée un désordre local à cause d'une frustration géométrique due à la rencontre des différentes pyramides (macles). L'ordre chimique à courte portée est illustré par la structure (b) de la figure 5.20.

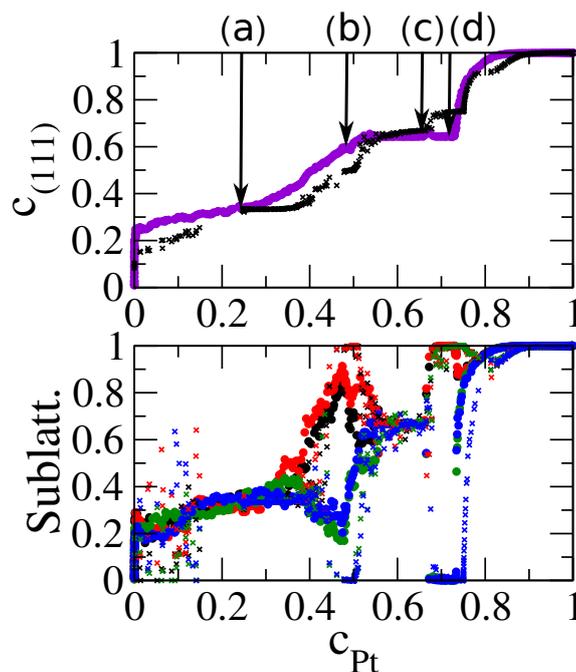


FIGURE 5.19 – Isothermes de ségrégation des facettes (111) de l'Ih<sub>2869</sub> à 300 K. Le graphique du haut représente la concentration de Pt et celui du bas l'occupation des sous-réseaux. Les points correspondent aux facettes (111), et les croix à la surface (111). Ces graphiques sont reportés en fonction de la concentration en Pt au cœur de l'agrégat. Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 5.20.

En augmentant la concentration au cœur de l'agrégat, la concentration des facettes (111) atteint un plateau à 66% de Pt, correspondant à deux occupations des sous-réseaux différentes. Premièrement de 55% à 65% de Pt, les quatre sous-réseaux sont confondus et forment un plateau à 66% de Pt sur les facettes, caractérisant la phase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  riche en Pt. Puis, le sous-réseau  $\delta$  devient totalement occupé en Co alors que les trois autres sont enrichis en Pt formant ainsi une structure de surface  $p(2 \times 2)$  à la stœchiométrie  $\text{CoPt}_3$ . Cette phase de surface, parfaitement ordonnée, est propice à la formation de la structure  $L1_2$  au cœur de l'icosaèdre, illustrée par la structure (d) de la figure 5.20. Cette structure possède un ordre à courte portée, c'est-à-dire, au sein de chaque pyramide.

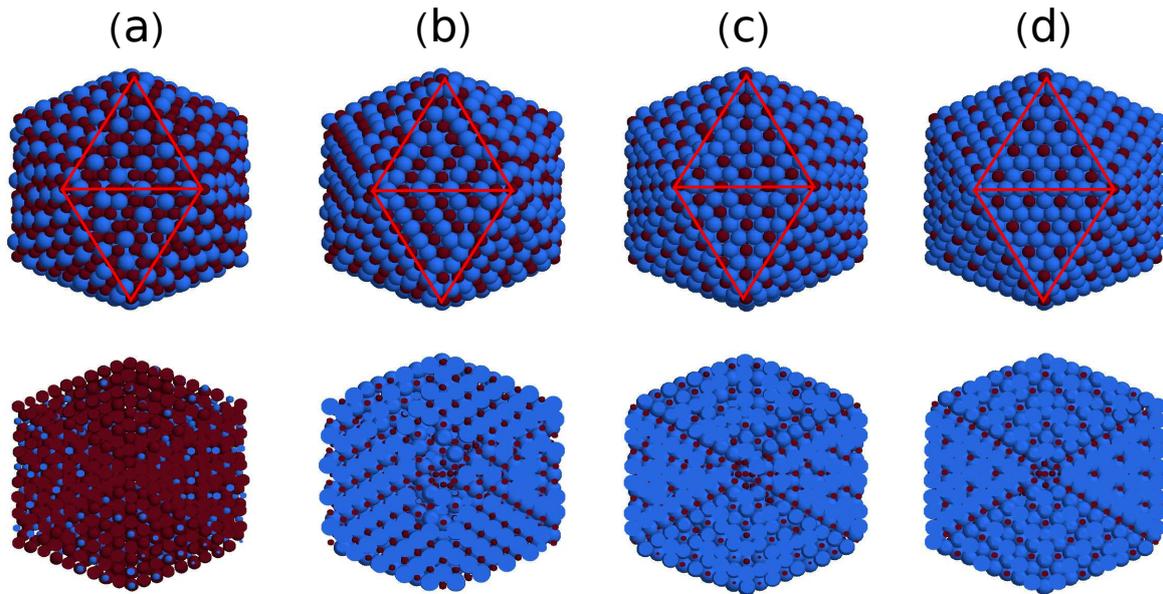


FIGURE 5.20 – Captures d’écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) de l’ $I_{h2869}$  à 300 K. La première ligne représente une vue de face, où les triangles rouges indiquent des facettes (111), la deuxième ligne représente une vue en coupe. Les atomes de Co sont en rouge et ceux de Pt en bleu.

**Conclusion.** Les nanoalliages de Co-Pt présentent un comportement complexe, mêlant ségrégation et ordre chimique, qui dépendent à la fois de la taille et de la morphologie. La symétrie cfc des nanoparticules, connue sous le nom d’octaèdre tronqué, présente des aspects remarquables, via le couplage entre ordres chimiques à la surface et au cœur. En raison de la présence d’une phase bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  sur les facettes (111), l’ordre chimique au cœur se trouve perturbé, puisque cette phase ne correspond pas à la terminaison surfacique de la  $L1_2$ . Mais en même temps, la structure  $c(2 \times 2)$  des facettes (100) se présente comme un "moteur" favorable au maintien de l’ordre au cœur. Ainsi se crée une épaisseur de couches tampons entre la surface et le cœur ordonné. Cet effet est d’autant moins visible que la taille de la nanoparticule est grande. Par ailleurs, aux stœchiométries CoPt et CoPt<sub>3</sub> l’ordre surfacique est le prolongement de l’ordre au cœur assurant une grande stabilité. En effet pour la phase  $L1_0$ , les facettes (100) et (111) présentent respectivement une structure  $c(2 \times 2)$  et  $p(2 \times 1)$ ; pour la phase  $L1_2$  riche en Pt, les facettes (100) possèdent une structure  $c(2 \times 2)$  ou bien sont pures en Pt selon l’écart à la stœchiométrie CoPt<sub>3</sub>, et les facettes (111) présentent une phase  $p(2 \times 2)$ . Nous observons également la phase bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  riche en Pt sur les facettes (111), quand le cœur passe d’une phase  $L1_0$  à une phase  $L1_2$ . En augmentant considérablement la taille des agrégats (9879 atomes), le comportement des facettes tend vers celui des surfaces, et le cœur vers celui du volume.

Bien que le décaèdre présente une symétrie d’ordre 5, cette morphologie est stabilisée sur

la même échelle de taille que la symétrie cfc. Le comportement des facettes et du cœur sont très proches de ceux du polyèdre de Wulff, sauf du côté riche en Co. La phase  $L1_2$  au cœur apparaît plus facilement car les facettes (100) sont plus grandes. Ici encore, en augmentant la taille de l'agrégat, son comportement tend vers celui des surfaces et du volume.

L'icosaèdre présente également une symétrie d'ordre 5. Contrairement aux deux morphologies précédentes, ce type d'agrégat n'est stabilisé que pour les petites tailles. De plus, il ne comporte que des facettes (111), ce qui rend la formation d'une phase  $L1_2$  riche en Co impossible, à cause de la structure de surface  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Par ailleurs, nous observons au cœur une  $L1_0$  à la fois multi-domaine et désordonnée localement au centre à cause d'une frustration géométrique due à la rencontre des différentes pyramides. En surface, la structure  $p(2 \times 1)$  des facettes (111) présente également des orientations différentes délimitées par des parois d'antiphases. Aux vues de ces dernières remarques, la phase  $L1_2$  riche en Pt est donc, tout naturellement, parfaitement ordonnée localement, puisque les facettes (111) présentent une structure  $p(2 \times 2)$  (terminaison de la phase volumique  $L1_2$ ).

## 5.7 Ordre chimique et ségrégation dans les TOh $Pt_{1-c}Ag_c$ de 1289 et 2951 atomes

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous étudierons des nanoalliages du système Pt-Ag en considérant la compétition entre ordre chimique et ségrégation. Premièrement, sur toute la gamme de concentration pour deux tailles d'octaèdres tronqués : 1289 et 2951 atomes. Deuxièmement, à concentration fixe, nous analyserons la stabilité de la structure  $L1_1$  en fonction de la taille des agrégats, en se basant sur des travaux expérimentaux réalisés au sein d'une équipe d'Orléans.

Du fait de la forte différence d'énergie de surface (et de cohésion) entre les deux métaux, la ségrégation en argent est très forte. La figure 5.21 représente les isothermes de ségrégation à 300 K de TOh<sub>1289</sub> (gauche) et de TOh<sub>2951</sub> (droite) des différents sites en fonction de la concentration globale (haut) et de la concentration au cœur de l'agrégat (bas). En comparant les deux tailles d'agrégats, nous constatons un comportement similaire, avec une ségrégation légèrement plus forte pour le TOh<sub>2951</sub>.

En analysant les différents sites, nous constatons une forte ségrégation d'Ag sur les som-

mets, puis sur les arêtes, suivies des facettes (100) jusqu'à atteindre un large plateau correspondant à une alternance de rangées de Pt et d'Ag, illustrée par la structure (a) de la figure 5.25 pour le  $\text{TOh}_{1289}$  et de la figure 5.26 pour le  $\text{TOh}_{2951}$ . En parallèle de ce plateau, les arêtes s'enrichissent en Ag jusqu'à  $c_{\text{arête}} = 0,80$ , correspondant à la structure (b). À partir de ce seuil, alors que l'enrichissement des arêtes s'atténue, les facettes (111) commencent à se remplir d'argent jusqu'à 30% d'Ag, seuil où les arêtes sont totalement occupées en Ag. L'enrichissement des sites (111) s'atténue, et le cœur de l'agrégat commence à s'enrichir en argent. À 55% d'Ag, les facettes (111) sont totalement occupées en Ag, et les facettes (100) s'enrichissent progressivement jusqu'à 65% d'Ag conduisant à une structure cœur/coquille.

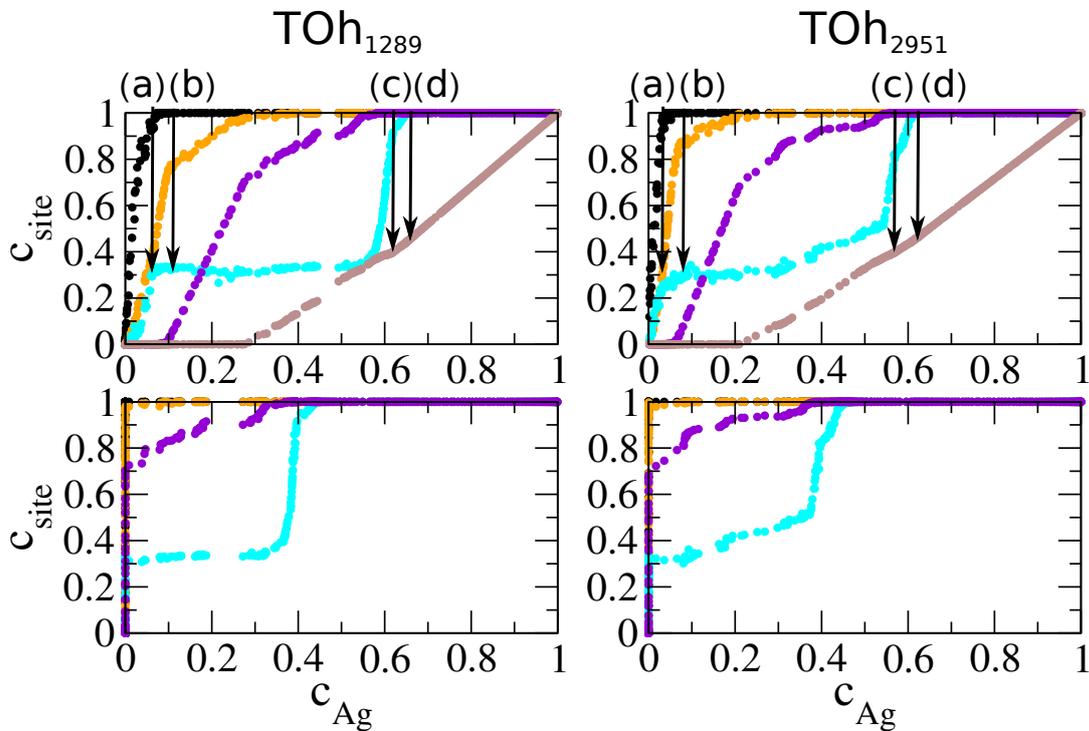


FIGURE 5.21 – Isothermes de ségrégation de  $\text{TOh}_{1289}$  (gauche) et de  $\text{TOh}_{2951}$  (droite) à 300 K : concentration en Ag des sommets (noir), des arêtes (orange), des facettes (100) (cyan) et (111) (violet), et du cœur (marron). Les graphiques du haut sont reportés en fonction de la concentration globale en argent, tandis que ceux du bas en fonction de la concentration au cœur de l'agrégat. Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 5.25 pour le  $\text{TOh}_{1289}$  et la figure 5.26 pour le  $\text{TOh}_{2951}$ .

Il est important de mentionner que ce type de ségrégation n'est pas commun. En effet en absence d'effet d'ordre, les sites s'enrichissent habituellement par ordre croissant de liaisons coupées, c'est-à-dire sommet, arête, facettes (100) puis (111). À cause de la grande stabilité de la structure en rangées (surstructure  $c(2 \times 1)$ ) des facettes (100) (liée à des interactions d'ordre chimiques ou élastiques à la surface), ce type de site est le dernier à être totalement occupé en Ag. À noter également le couplage entre les différents sites. Une fois la ségrégation analysée, regardons l'ordre chimique au cœur de ces deux agrégats.

## 5.7.1 Cœur

La figure 5.22 compare les sous-réseaux de cœur de trois octaèdres tronqués de 405, 1289, et 2951 atomes entre eux, ainsi qu'à ceux du volume. À première vue, il y a clairement un effet de taille : différence entre ordre chimique du cœur des trois TOh.

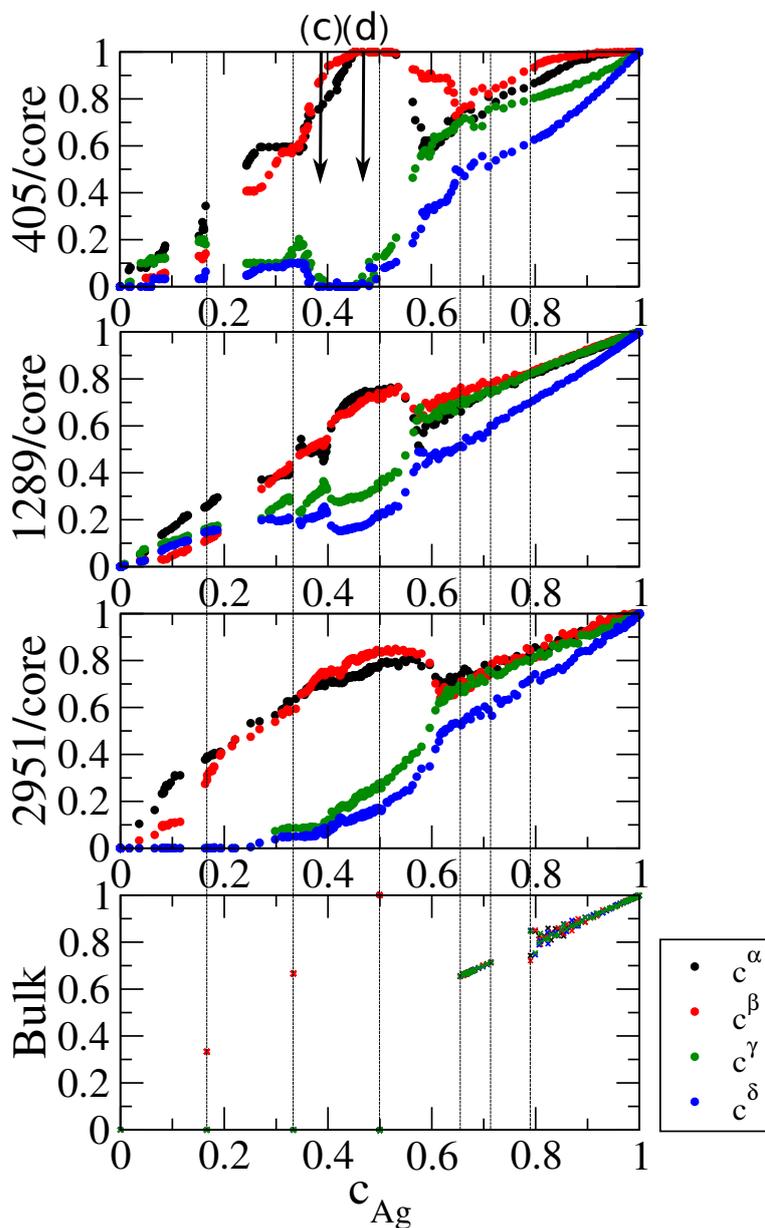


FIGURE 5.22 – Occupation des sous-réseaux de cœur ; de haut en bas : TOh<sub>405</sub>, TOh<sub>1289</sub>, TOh<sub>2951</sub>, et volume à 300 K. Tous ces graphiques sont reportés en fonction de la concentration en Ag au cœur de l'agrégat. Les traits en pointillés mettent en évidence les transitions de phase du volume. Les structures (c) et (d) sont représentées sur la figure 5.24 pour le TOh<sub>405</sub>, la figure 5.25 pour le TOh<sub>1289</sub> et la figure 5.26 pour le TOh<sub>2951</sub>.

Partant d'un système pur en Pt, les sous-réseaux évoluent de manière discontinue, caractéristique d'une tendance à la démixtion mais où des phases stables sont trouvées, quelle que soit la taille de l'agrégat, jusqu'à 18% d'Ag, alors qu'en volume il n'y a pas de points.

De 18% à 20% d'Ag, le petit amas de points présent dans l'occupation des sous-réseaux des agrégats correspond à des plans d'Ag dans un cœur de Pt. Puis entre 20% et 28% d'Ag, nous constatons que l'absence de points est plus marquée pour les agrégats de 405 et 1289 atomes, se rapprochant ainsi du comportement volumique. En effet, il existe une lacune de miscibilité dans les deux plus petits octaèdres tronqués, alors que ce n'est pas le cas pour l'autre taille.

À partir de  $25 \pm \epsilon\%$  d'Ag (dépendant de la taille de la nanoparticule), les sous-réseaux évoluent continûment, i.e  $\alpha$  et  $\beta$  s'enrichissent en Ag,  $\gamma$  et  $\delta$  se peuplent en Pt jusqu'à respectivement 55% et 60% d'Ag pour les agrégats de 405 et 1289 atomes, et pour le TOh<sub>2951</sub>. Comparée à l'occupation des sous-réseaux de volume, cette zone caractérise une structure L<sub>1</sub>. En fonction de la taille des agrégats, on distingue deux cas. Premièrement, pour la nanoparticule de 405 atomes, les sous-réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  sont entièrement occupés en Ag et les deux autres sont occupés en Pt, caractérisant ainsi une phase L<sub>1</sub> identique à celle du volume. Deuxièmement, dans le cas des agrégats de 1289 et 2951 atomes, les sous-réseaux sont partiellement occupés, caractéristique d'une structure ordonnée au cœur non parfaite. Dans le but d'interpréter ces fautes, une analyse en couche de ces deux agrégats est représentée sur la figure suivante.

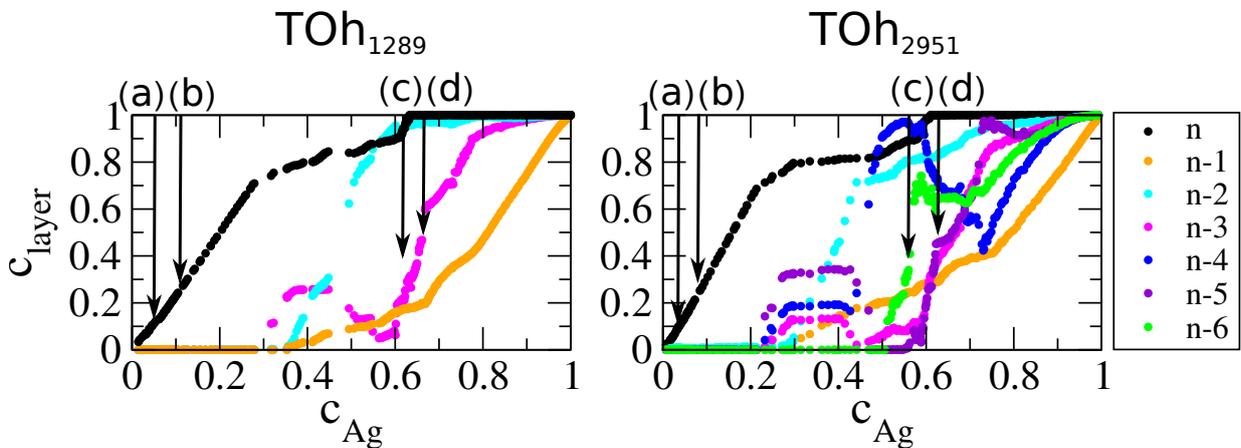


FIGURE 5.23 – Occupation des couches concentriques de TOh<sub>1289</sub> et de TOh<sub>2951</sub> à 300 K, en partant de la surface  $n$  jusqu'au centre, en fonction de la concentration globale en argent. Les structures (a), (b), (c), et (d) sont représentées sur la figure 5.25 pour le TOh<sub>1289</sub> et la figure 5.26 pour le TOh<sub>2951</sub>.

Le nombre de couches  $n$  dépend évidemment de la taille de l'agrégat, ainsi l'octaèdre tronqué de 1289 atomes possède 6 couches alors que celui de 2951 a 8 couches. La figure 5.23 représente les quatre premières couches de TOh<sub>1289</sub> et sept couches de TOh<sub>2951</sub>, où  $n$  correspond à la couche de surface. Dans le cas de l'octaèdre tronqué le plus gros, la dernière couche ( $n - 6$ ) représente le noyau de l'agrégat, soit 85 atomes.

Partant d'un système pur en Pt (concentration globale), la surface s'enrichit rapidement en

Ag jusqu'à respectivement 30% et 20% d'Ag pour le TOh<sub>1289</sub> et le TOh<sub>2951</sub>, ce qui correspond simplement au rapport surface/volume des deux tailles. À partir de ce seuil, les couches internes commencent à s'enrichir en argent, sauf les deux couches sous la surface et le noyau, jusqu'à atteindre un palier, caractérisant des plans d'Ag dans un cœur de Pt. À partir de 35% d'Ag pour le TOh<sub>1289</sub> et 30% d'Ag pour le TOh<sub>2951</sub>, la couche  $n - 2$  (cyan) s'enrichit rapidement en Ag, alors que la couche  $n - 1$  (orange) reste principalement composée de platine.

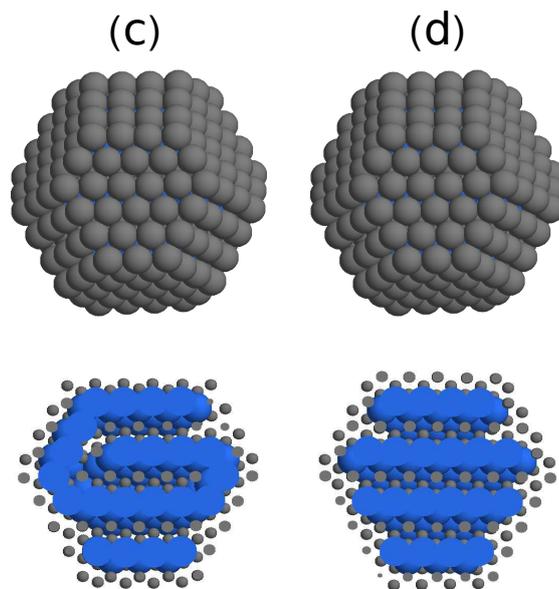


FIGURE 5.24 – Captures d'écran des structures ordonnées (c) et (d) de TOh<sub>405</sub> à 300 K. La première ligne représente une vue de face alors que la deuxième ligne représente une vue en coupe. Les atomes de Pt sont en bleu et ceux d'Ag en gris.

À partir de 45% et 40% d'Ag respectivement pour le petit et le gros agrégat, alors que les couches  $n - 3$  et  $n - 5$  s'appauvrissent en Ag, les couches  $n - 2$  et  $n - 4$  s'enrichissent en Ag, pour former une structure en pelures d'oignon, représentée par (c) sur la figure 5.25 pour le TOh<sub>1289</sub> et la figure 5.26 pour le TOh<sub>2951</sub>.

À partir de 60% d'Ag, les couches  $n - 3$  et  $n - 5$  proches du noyau se peuplent en Ag, légèrement en retard par rapport au noyau du gros agrégat qui a commencé à se peupler en Ag dès 50% d'argent, et en même temps, la couche  $n - 4$  s'appauvrit en Ag. La dernière couche à se peupler en Ag, est la sous-surface ( $n - 1$ ), dont on verra par la suite qu'elle est stabilisée (riche en Pt) pour relaxer les contraintes liées à la ségrégation de l'Ag en surface. La structure (d) n'est pas discernable aisément par l'occupation des sous-couches, mais se remarque davantage par l'occupation des sous-réseaux comparable aux volumes (cf figure 5.22). Ainsi, cette structure est caractérisée par un cœur L1<sub>1</sub> (les sous-réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  sont partiellement occupés en Ag et les sous-réseaux  $\gamma$  et  $\delta$  partiellement occupés en Pt), entouré

d'une couche riche en Ag ( $n - 2$ ), d'une sous-surface ( $n - 1$ ) riche en Pt et d'une surface d'Ag, notée  $L1_1/Ag/Pt/Ag$ ; ce qui explique la différence entre l'occupation des sous-réseaux au cœur des deux agrégats et ceux du volume.

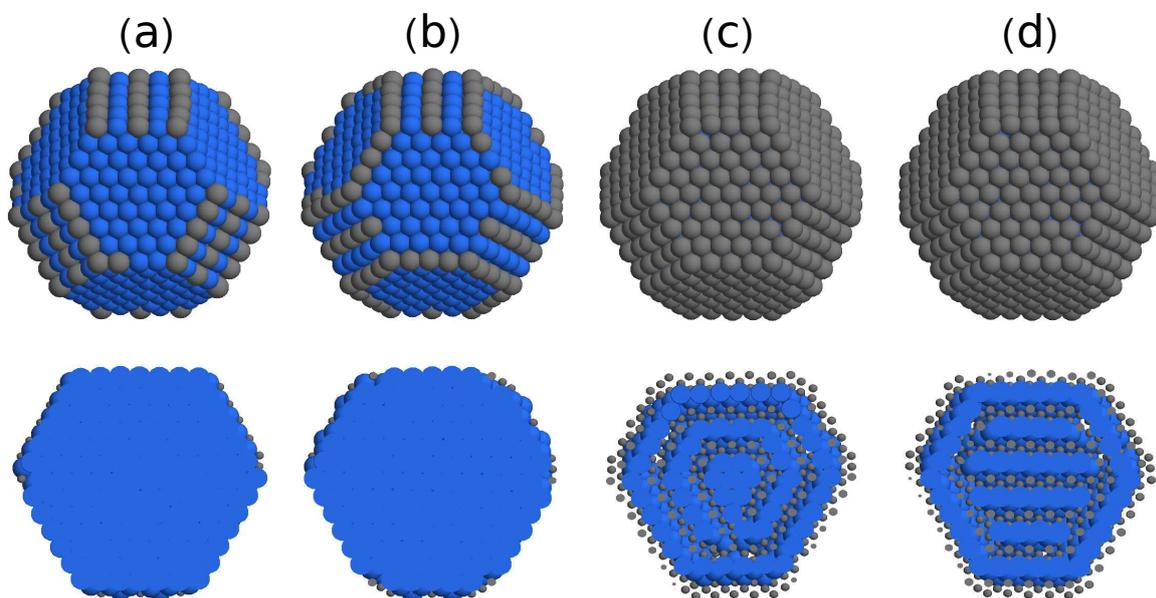


FIGURE 5.25 – Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) de  $TOh_{1289}$  à 300 K. Même représentation que la figure 5.24.

Par l'étude de trois octaèdres tronqués de différentes tailles, 405, 1289 et 2951 atomes, nous avons mis en évidence une forte ségrégation d'Ag et un ordre au cœur dépendant du nombre d'atomes. Quelle que soit la taille de l'agrégat, la ségrégation d'argent sur les différents sites est très forte (cf figure 5.21), sauf sur les facettes (100) à cause de la surstructure  $p(2 \times 1)$ .

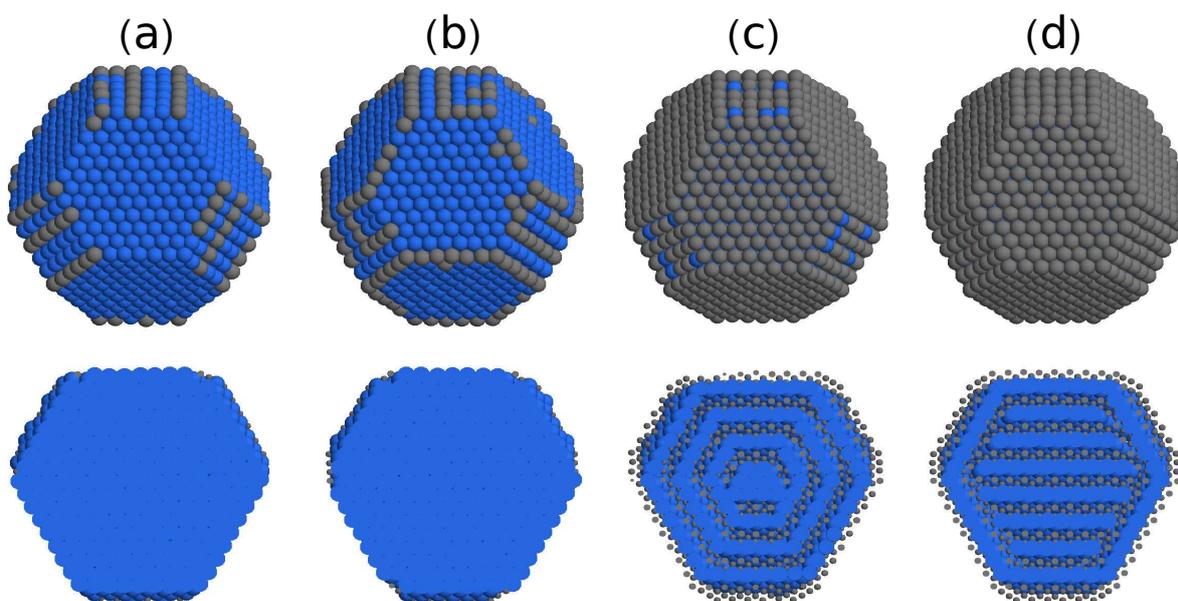


FIGURE 5.26 – Captures d'écran des structures ordonnées (a), (b), (c), et (d) de  $TOh_{2951}$  à 300K. Même représentation que la figure 5.24.

L'analyse couplée entre l'occupation des sous-réseaux de cœur et l'occupation des couches concentriques nous a permis de démontrer un effet de taille, allant à contre-sens des systèmes à tendance à l'ordre ! En effet, le comportement au cœur des agrégats tend vers celui du volume quand la taille diminue. Premièrement, la tendance à la démixtion présente dans l'alliage volumique est plus marquée pour la particule de 405 atomes. Deuxièmement, la phase  $L1_1$  à la stoechiométrie PtAg du volume apparaît également pour le  $TOh_{405}$  avec une coquille d'argent en surface (notée  $L1_1/Ag$ ). Par contre, pour les deux autres tailles, cette phase apparaît fautée. Elle se compose d'un cœur  $L1_1$ , entouré d'une couche riche en Ag, d'une sous-surface riche en Pt, et d'une surface d'Ag (notée  $L1_1/Ag/Pt/Ag$ ). L'objet de la section suivante est d'analyser la stabilité de ces deux structures en fonction de la taille des nanoparticules. Il est important de mentionner qu'à une concentration plus riche en Pt, une structure en pelures d'oignons apparaît au cœur des agrégats de 1289 et 2951 atomes, qui peut également être interprétée comme une phase  $L1_1$  multi-domaine.

## 5.8 Stabilité de la nanophase $L1_1/Ag$

Il est admis qu'augmenter la taille des nanoparticules amplifie le domaine de stabilité des phases ordonnées à l'équilibre. Par exemple, nous pouvons mentionner l'augmentation de la température de fusion [1], l'élargissement des domaines de stabilité des phases ordonnées tel que nous l'avons montré dans la section 5.3 traitant du Co-Pt, ou bien l'augmentation de la température de transition ordre/désordre pour tendre vers celle du volume [2, 3]. Dans le cas des nanoalliages de Pt-Ag, nous faisons face à une inversion de stabilité des grandes tailles vers les petites tailles. Pour des agrégats allant jusqu'à 3 nm, la structure ordonnée  $L1_1$  est stabilisée, mais, au-delà de cette taille, la phase ordonnée se brise en multi-domaine, ou bien des fautes d'arrangements chimiques apparaissent. Quelle que soit la taille de la nanoparticule, la surface est entièrement composée d'argent.

Dans cette section, nous présenterons les résultats expérimentaux établis lors de la thèse de J. Pirart sous la direction de C. et P. Andreazza [4], montrant clairement une coquille d'argent et un cœur  $L1_1$  mono-domaine pour des tailles allant jusqu'à 3 nm, et un cœur multi-domaine pour de plus grandes tailles. Puis, via un modèle atomistique, nous étudierons la stabilité de la structure  $L1_1/Ag$  (cœur/surface) en fonction de la taille, à l'aide d'une analyse des contraintes.

### 5.8.1 Stabilité de la phase $L1_1$ /Ag : observation expérimentale

Les nanoparticules de Pt-Ag sont obtenues à température ambiante par co-déposition d'atomes de Pt et d'atomes d'Ag sur une grille de carbone amorphe jusqu'à l'obtention d'une concentration moyenne proche de l'équiconcentration. Ces nanoparticules présentent une structure cfc avec un paramètre de maille  $a = 0,402 \pm 0,005$  nm, plus proche du paramètre de maille de l'Ag ( $a = 0,4086$  nm) que de celui du Pt ( $a = 0,392$  nm). Cependant, aucun ordre chimique n'est observé à cause d'un éventuel piégeage cinétique dans un état désordonné métastable.

En chauffant l'échantillon à 400 °C, la forme et la taille des nanoparticules évoluent grâce à la diffusion et à la coalescence, menant à des octaèdres tronqués avec des fautes d'empilements et des macles. Plus important encore, des images STEM-HAADF montrent un contraste non homogène (figure 5.27 (a)). Les particules orientées selon un axe  $[01\bar{1}]$  (ou équivalent) montrent un contraste périodique de franges sombres et claires selon la direction  $[111]$ , illustré par la figure 5.27 (b). La simulation d'images STEM-HAADF de nanoparticules orientées selon un axe  $[01\bar{1}]$  d'une structure  $L1_1$  (c) et d'une solution solide aléatoire (d) confirme la présence d'une phase  $L1_1$ , où les franges sombres et claires correspondent respectivement à des plans purs d'Ag et de Pt, avec un paramètre de maille  $a = 0,400 \pm 0,005$  nm.

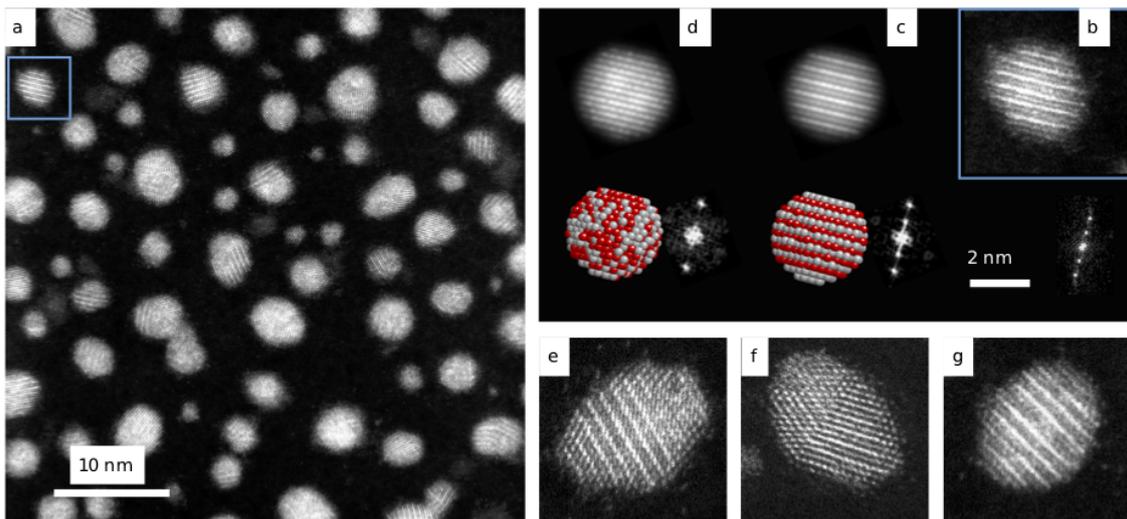


FIGURE 5.27 – Nanoparticules de Pt-Ag chauffées à 400 °C [5]. (a) STEM-HAADF image; (b) zoom d'une nanoparticule orientée selon l'axe  $[01\bar{1}]$ , montrant une alternance de plans purs d'Ag et de Pt, caractéristique de la phase  $L1_1$ . (c) et (d) images STEM-HAADF simulées selon l'axe  $[01\bar{1}]$  respectivement pour la structure  $L1_1$  et une solution solide aléatoire; les atomes de Pt sont en rouge et ceux d'Ag en gris. (e), (f), et (g) représentent des nanoparticules ayant un cœur  $L1_1$  non parfait : multi-domaine, macle et faute d'empilement. L'échelle est la même pour (b), (c), (d), (e), (f), et (g).

Compte tenu de la difficulté d’observer des phases  $L1_1$ , une population de 500 nanoparticules présentes dans l’échantillon chauffé à 400 °C est analysée dans le but de déterminer un éventuel effet de taille :

- Les petites particules ( $D < 3$  nm, soit environ 860 atomes) sont principalement mono-domaine et les grosses particules ( $D > 3$  nm) sont majoritairement multi-domaine, c’est-à-dire, avec des parois d’antiphases ou des macles. Ces différents domaines sont illustrés par la figure 5.27 (e) et (f). La taille du domaine de la phase  $L1_1$  est comprise entre 2 et 3 nm.
- Les grosses nanoparticules ayant un mono-domaine  $L1_1$  présentent systématiquement au moins une faute d’empilement de deux plans d’argent consécutifs, comme on peut le voir sur la figure 5.27 (g).

Il y a donc clairement un effet de taille puisque l’alternance de plans purs d’Ag et de Pt est seulement observée pour de petites particules ou dans de petits domaines ( $< 3$  nm) à l’intérieur de grosses particules. Toutes ces structures sont composées d’une surface d’argent, mise en évidence par à un profil d’intensité selon les plans  $(1\bar{1}\bar{1})$  et  $(100)$  [4]. Afin d’interpréter cette brisure de symétrie, une étude théorique de la stabilité de la structure  $L1_1/Ag$  est présentée dans la section suivante.

### 5.8.2 Interprétation théorique de la stabilité de la phase $L1_1/Ag$

Nous proposons d’étudier des agrégats possédant la structure cfc à une composition respectant l’ordre chimique d’une phase  $L1_1$  parfaite au cœur, et d’une coquille d’argent en surface, notée  $L1_1/Ag$ . Afin de mettre en lumière les différentes configurations possibles, nous choisissons trois tailles d’agrégats. Premièrement, les nanoparticules de 1289 et 2951 atomes, contenant un nombre de plans impair, sont comparées pour mettre en avant un éventuel effet de taille. Deuxièmement, nous considérons un octaèdre tronqué de 976 atomes, caractérisé par un nombre de plans pair, menant à de possibles fautes d’empilements. Comme illustrées sur les figures 5.29 ( $N = 1289$ ), 5.30 ( $N = 2951$ ), et 5.31 ( $N = 976$ ), quatre configurations possédant une coquille d’argent sont caractérisées : un cœur  $L1_1$  avec une paroi d’antiphase correspondant à une macle ( $L1_1^t/Ag$ ), un cœur  $L1_1$  multi-domaine entouré d’une couche riche en Ag et une sous-surface riche en Pt ( $L1_1^b/Ag/Pt/Ag$ ), un cœur  $L1_1$  parfait ( $L1_1/Ag$ ), un cœur  $L1_1$  entouré d’une couche d’Ag et d’une sous-surface de Pt ( $L1_1/Ag/Pt/Ag$ ). Dans le cas d’un nombre de plans pair ( $TOh_{976}$ ), une  $L1_1$  fautée ( $L1_1^{st}/Ag$ ) peut apparaître intrinsèquement à cause du nombre de couches imposées.

Partant d'une structure  $L1_1/Ag$  (figure 5.28) et  $L1_1^t/Ag$  dans l'ensemble canonique, nous effectuons une rampe ascendante en température pour vérifier la stabilité de ces structures. Dans le cas de l'octaèdre tronqué de 405 atomes, nous constatons que la structure  $L1_1/Ag$  est stable jusqu'à 320 K, alors que pour  $TOh_{1289}$ , cette phase n'est pas stable. Au contraire la configuration  $L1_1/Ag/Pt/Ag$  est stabilisée jusqu'à 720 K, après quoi le cœur est désordonné. Afin de trouver d'éventuelles structures respectant la concentration de la structure  $L1_1/Ag$ , qui correspondent à un minimum local, nous balayons toute la gamme de concentration dans l'ensemble pseudo-grand canonique, partant d'un agrégat pur en Pt ou en Ag.

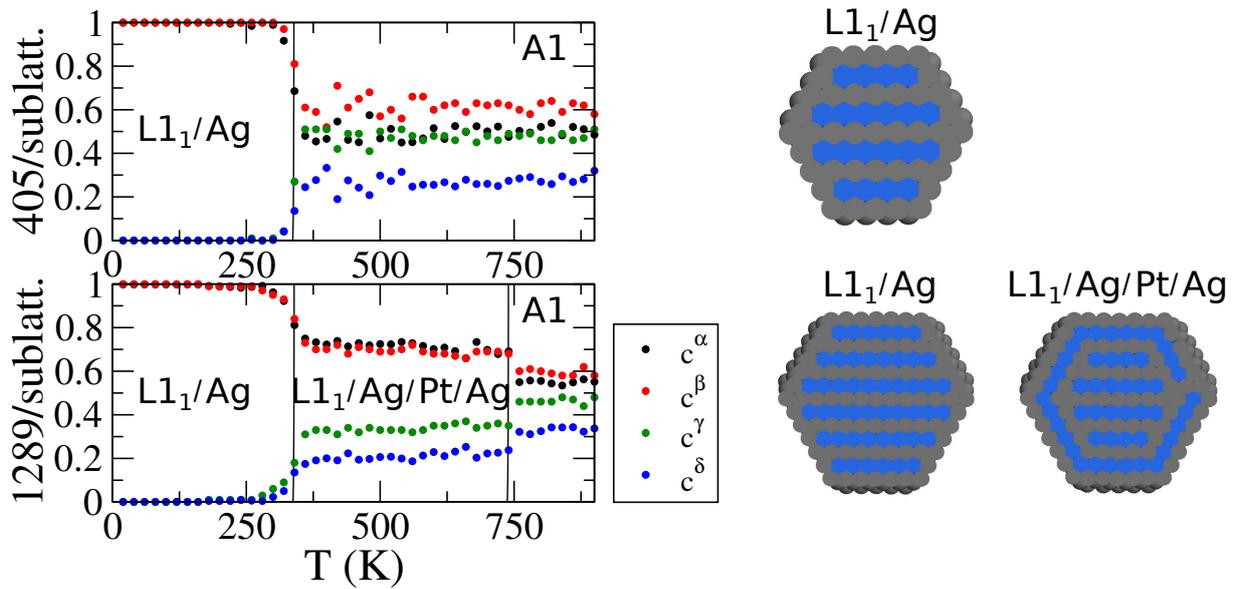


FIGURE 5.28 – Stabilité de la phase  $L1_1/Ag$  de  $TOh_{405}$  (haut) et de  $TOh_{1289}$  (bas) dans l'ensemble canonique. Les traits noirs indiquent les transitions de phase. Les atomes bleus représentent le Pt et les gris l'Ag.

Pour déterminer la structure la plus stable, nous trempions à 0 K les configurations précédemment décrites. Ensuite, l'énergie d'une structure  $i$  ( $i \equiv L1_1^t/Ag, L1_1^b/Ag/Pt/Ag, L1_1/Ag/Pt/Ag, L1_1^{st}/Ag$ ) est comparée à l'énergie de la configuration  $L1_1/Ag$  (utilisée comme référence), soit  $\Delta E(i) = E(i) - E(L1_1/Ag)$ . Un signe négatif indique donc que la structure  $i$  est plus stable que la structure de référence. Enfin, nous effectuons une analyse des contraintes afin d'interpréter les différences de stabilité entre les configurations.

#### Nombre de plans impair : $TOh_{1289}$ et $TOh_{2951}$

En comparant les énergies du tableau 5.4, nous constatons qu'il est énergétiquement plus coûteux de créer une seule paroi d'antiphase que plusieurs, favorisant ainsi un cœur  $L1_1$  multi-domaine. Cependant, dans cette gamme de taille, la structure  $L1_1/Ag/Pt/Ag$  est la plus stable, au détriment de la  $L1_1/Ag$ , qui, elle n'est stable que pour les plus petites tailles.

Afin de comprendre cette inversion de stabilité, nous allons analyser la pression locale des nanoparticules.

$N$	$c_{\text{Ag}}$	$\Delta E(\text{L1}_1^{\text{t}}/\text{Ag})$	$\Delta E(\text{L1}_1^{\text{b}}/\text{Ag}/\text{Pt}/\text{Ag})$	$\Delta E(\text{L1}_1/\text{Ag})$	$\Delta E(\text{L1}_1/\text{Ag}/\text{Pt}/\text{Ag})$
1289	0,673	5,77	0,51	0	-1,38
2951	0,633	4,87	1,65	0	-0,93

TABLEAU 5.4 – Différence d'énergie  $\Delta E(i)$  (en meV/at.) entre une structure  $i$  et la structure  $\text{L1}_1/\text{Ag}$  trempées à 0 K. Un signe négatif indique que la structure  $i$  est plus stable que la structure  $\text{L1}_1/\text{Ag}$ . Les différentes configurations sont représentées sur la figure 5.29 pour le  $\text{TOh}_{1289}$  et la figure 5.30 pour le  $\text{TOh}_{2951}$ . La configuration la plus stable est en rouge.

Augmenter la taille des agrégats implique une accumulation de contraintes ; le cœur  $\text{L1}_1$  devient de plus en plus contraint à cause de la différence de paramètre de maille entre le cœur ordonné et la coquille pure en argent. En effet, nous pouvons voir sur la figure 5.29 que la structure  $\text{L1}_1/\text{Ag}$  présente une alternance de plans en compression et en tension dans le cœur  $\text{L1}_1$  selon la direction  $[111]$ . Au contraire, une sous-surface enrichie en Pt avec un enrichissement en Ag de la troisième couche permet de relâcher l'inhomogénéité des contraintes, menant ainsi à un gain énergétique.

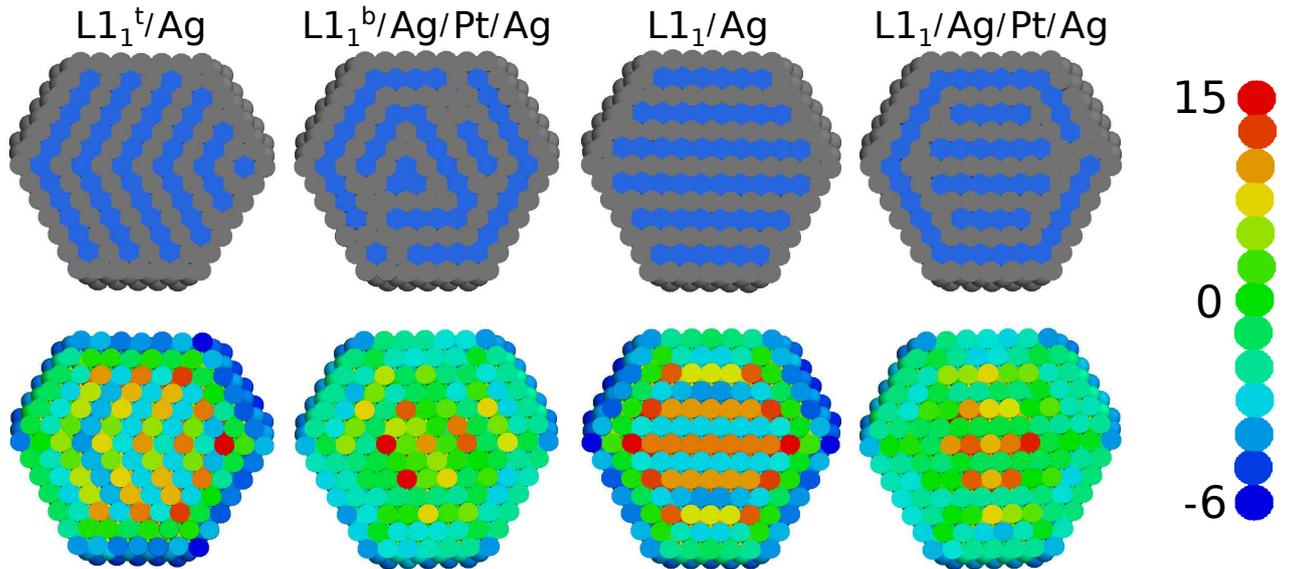


FIGURE 5.29 –  $\text{TOh}_{1289}$  : Captures d'écran des différentes configurations trempées à 0 K à  $c_{\text{Ag}} = 0,673$ . Les atomes de Pt sont en bleu et les atomes d'Ag en gris. La ligne du bas représente la carte des contraintes correspondant aux structures du dessus, avec une échelle couleur allant de -6 GPa en tension à 15 GPa en compression.

Malgré la sous-surface partiellement occupée en Pt et la troisième couche enrichie en Ag permettant de libérer les contraintes du cœur  $\text{L1}_1$ , nous constatons tout de même une alternance de plans en tension et en compression lorsque la taille de l'agrégat augmente, illustrée par la figure 5.30 représentant l'octaèdre tronqué de 2951 atomes. Ainsi en augmentant davantage la taille, une compétition entre la configuration  $\text{L1}_1^{\text{b}}/\text{Ag}/\text{Pt}/\text{Ag}$  et  $\text{L1}_1/\text{Ag}/\text{Pt}/\text{Ag}$

peut se produire.

Pour aller plus loin dans l'analyse, nous pouvons regarder un agrégat possédant un nombre de plans pair. En fait, ce type de nanoparticule ne peut pas avoir de phase  $L1_1$  parfaite au cœur. En revanche, une possible configuration  $L1_1$  fautée peut apparaître intrinsèquement à cause du nombre de plans imposés.

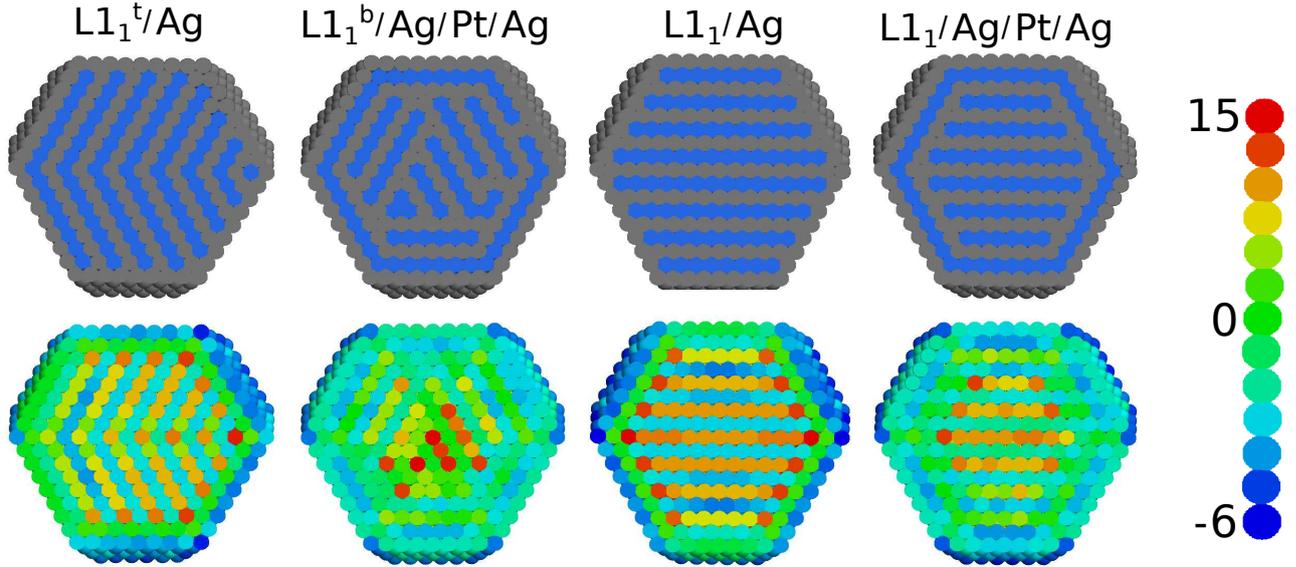


FIGURE 5.30 – Même graphique que la figure 5.29 pour le  $TOh_{2951}$  trempées à 0 K à  $c_{Ag} = 0,633$ .

#### Nombre de plans pair : $TOh_{976}$

$\Delta E(L1_1^t/Ag)$	$\Delta E(L1_1/Ag)$	$\Delta E(L1_1^b/Ag/Pt/Ag)$	$\Delta E(L1_1^{st}/Ag)$	$\Delta E(L1_1^{st}/Ag/Pt/Ag)$
4,58	0	-4,82	-3,83	-5,98

TABLEAU 5.5 – Différence d'énergie  $\Delta E(i)$  (en meV/at.) entre une structure  $i$  et la structure  $L1_1/Ag$  trempées à 0 K à  $c_{Ag} = 0,70$ . Un signe négatif indique que la structure  $i$  est plus stable que la structure  $L1_1/Ag$ . Les différentes configurations sont représentées sur la figure 5.31. La configuration la plus stable est en rouge.

Dans ce cas, la configuration  $L1_1/Ag$  terminant avec un plan d'Ag en sous-surface est vraiment défavorable. En effet, il a été montré par optimisation globale et par calculs DFT sur un octaèdre tronqué de 79 atomes que les atomes de Pt vont préférentiellement sur les sites de sous-surface afin de minimiser l'énergie du système [5]. Par conséquent, la structure  $L1_1^{st}/Ag$  est plus stable puisqu'un plan de Pt situé à la sous-surface termine le cœur  $L1_1$ , mais cela crée une faute d'empilement de deux plans d'Ag consécutifs. Comme pour les deux agrégats précédents, une sous-surface riche en Pt avec un cœur  $L1_1$  est plus stable que les autres configurations. Mais, le nombre de plans pair implique une faute d'empilement de deux plans d'Ag consécutifs.

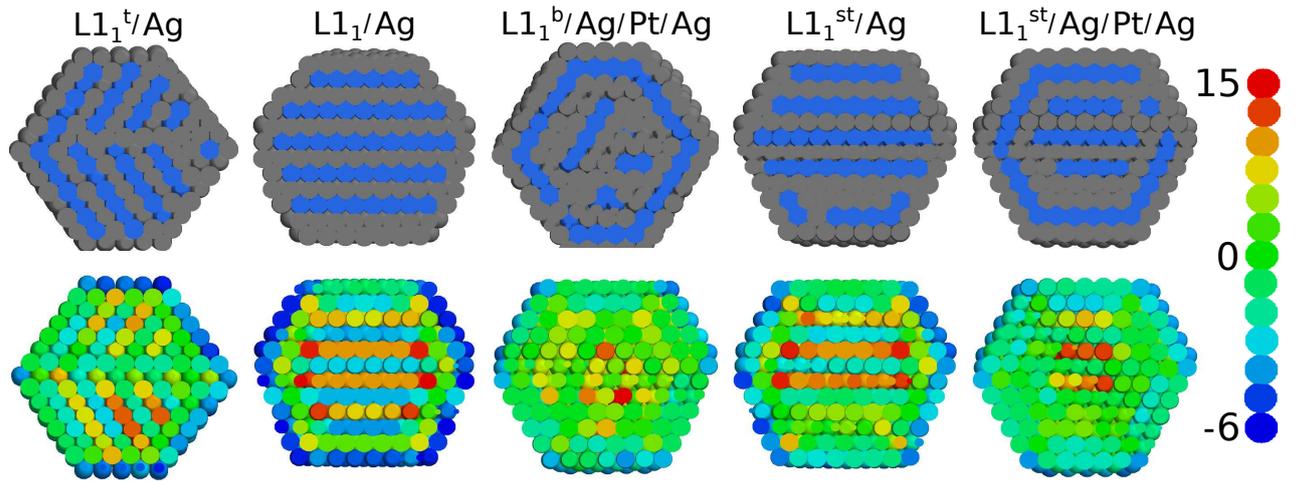


FIGURE 5.31 – Même graphique que la figure 5.29 pour  $\text{TOh}_{976}$  trempées à 0 K à  $c_{\text{Ag}} = 0,700$ .

Une fois encore, la ségrégation du Pt sur la couche de sous-surface permet de libérer les contraintes au cœur de l'agrégat, permettant ainsi une distribution homogène pour les configurations  $\text{L1}_1^{\text{b}}/\text{Ag}/\text{Pt}/\text{Ag}$  et  $\text{L1}_1^{\text{st}}/\text{Ag}/\text{Pt}/\text{Ag}$ . À noter, que lorsque nous comparons les structures  $\text{L1}_1^{\text{st}}/\text{Ag}$  et  $\text{L1}_1/\text{Ag}$ , nous constatons qu'une faute d'empilement permet également de relâcher les contraintes.

À travers cette analyse de stabilité émergent plusieurs remarques. Quelle que soit la taille de la nanoparticule, la structure  $\text{L1}_1^{\text{b}}/\text{Ag}/\text{Pt}/\text{Ag}$  est la plus stable, car la sous-surface riche en Pt ainsi que la couche du dessous riche en Ag permettent de libérer les contraintes accumulées à cause de la différence du paramètre de maille entre la surface et le cœur. Dans le cas d'un nombre de plans pair ( $N = 976$ ), une faute d'empilement est créée pour assurer un cœur  $\text{L1}_1$  accompagné de la sous-surface riche en Pt et de la troisième couche riche en Ag.

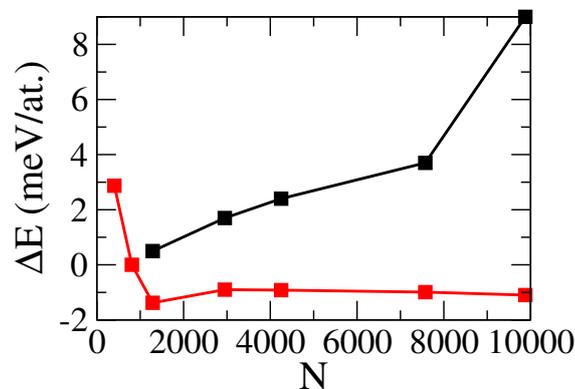


FIGURE 5.32 – Stabilité d'un cœur  $\text{L1}_1$  mono-domaine (en rouge), définie par  $\Delta E = E(\text{L1}_1/\text{Ag}/\text{Pt}/\text{Ag}) - E(\text{L1}_1/\text{Ag})$ , et d'un cœur multi-domaine (en noir), définie par  $\Delta E = E(\text{L1}_1^{\text{b}}/\text{Ag}/\text{Pt}/\text{Ag}) - E(\text{L1}_1/\text{Ag}/\text{Pt}/\text{Ag})$  en fonction de la taille  $N$  des agrégats.

Quand la taille augmente (passant de 1289 à 2951 atomes), nous remarquons une accumu-

lation de contraintes même si la sous-surface est enrichie en Pt. Ainsi, une compétition entre un cœur  $L1_1$  multi-domaine et une configuration  $L1_1^b/Ag/Pt/Ag$  est envisageable. La figure 5.32 représente la stabilité d'un cœur mono-domaine  $L1_1/Ag/Pt/Ag$  (en rouge), et d'un cœur multi-domaine  $L1_1^b/Ag/Pt/Ag$  (en noir) par rapport à une configuration  $L1_1/Ag$  parfaite. Cette étude permet d'en déduire trois points :

- La phase  $L1_1/Ag$  est stable pour  $N < 807$ , soit  $D \sim 3$  nm.
- La configuration  $L1_1/Ag/Pt/Ag$  est stable pour  $N > 807$ . À partir de 2951 atomes, le gain d'énergie de cette phase par rapport à la configuration  $L1_1/Ag$  reste constant.
- La phase  $L1_1^b/Ag/Pt/Ag$  n'est jamais stabilisée. Bien au contraire, elle devient de plus en plus défavorable avec l'augmentation du nombre d'atomes.

**Conclusion.** Alors que les nanoparticules de Co-Pt présentent une forte tendance à l'ordre, quoique nuancée du côté riche en Co, couplé à une faible ségrégation, les nanoparticules de Pt-Ag sont caractérisées par une forte ségrégation d'Ag menant à une structure cœur/coquille, qui proche de l'équiconcentration, révèle une alternance de plans purs d'Ag et de Pt selon la direction  $[111]$  (nanophase  $L1_1$ ). La deuxième différence majeure entre les deux systèmes est l'évolution de l'effet de taille finie. D'un côté, le comportement des facettes et du cœur des nanoalliages de Co-Pt tendent vers ceux des surfaces semi-infinies et du volume quand la taille des nanoparticules augmente. D'un autre côté, le comportement du cœur des agrégats de Pt-Ag tend vers celui du volume quand la taille des nanoparticules diminue, conduisant à une inversion de stabilité [5].

# Bibliographie

- [1] P. Buffat and J.-P. Borel. “Size effect on the melting temperature of gold particles.” *Phys. Rev. A*, **13** (1976), pp. 2287–2298.
- [2] D. Alloyeau, C. Ricolleau, C. Mottet, T. Oikawa, C. Langlois, *et al.* “Size and shape effects on the order-disorder phase transition in CoPt nanoparticles.” *Nature Materials*, **8** (2009), pp. 940–946.
- [3] P. Andreazza, V. Pierron-Bohnes, F. Tournus, C. Andreazza-Vignolle, and V. Dupuis. “Structure and order in cobalt/platinum-type nanoalloys : from thin films to supported clusters.” *Surf. Sci. Rep.*, **70** (2015), pp. 188–258.
- [4] J. Pirart. “Nanoalliages à base de platine et d’argent : transitions de phases, effets cinétiques et réactivité.” Ph.D. thesis, Université d’Orléans (2018).
- [5] J. Pirart, A. Front, D. Rapetti, C. Andreazza, P. Andreazza, *et al.* “Reversed size-dependent stabilization of ordered nanophases.” *Nature Materials (soumis)*, (2018).



# Conclusions et perspectives

À l'instar des métaux massifs et de leurs alliages en partie responsables de l'évolution des civilisations à travers les âges, les nanoalliages pourraient bien être la pierre angulaire d'une révolution écologique et technologique. D'un point de vue fondamental, il est indispensable de déterminer les structures à l'équilibre thermodynamique en raison de la corrélation entre arrangements atomiques et propriétés physico-chimiques. Cette thèse, d'une contribution modeste, s'inscrit dans le projet de plus grande envergure de modéliser des diagrammes de phase de nanoparticules bimétalliques à tendance à l'ordre, notamment du système Co-Pt et Pt-Ag. L'objectif principal étant d'étudier la compétition entre ségrégation et ordre chimique des nanoalliages, nous avons développé une approche multi-site couplée à une analyse en sous-réseaux. L'interaction entre les atomes est modélisée par un potentiel semi-empirique à  $N$ -corps dans l'approximation du second moment de la densité d'états ajusté sur des calculs DFT afin de reproduire les observations expérimentales. Les propriétés thermodynamiques sont caractérisées par des simulations Monte Carlo dans l'ensemble pseudo-grand canonique et canonique, ainsi que par la dynamique moléculaire trempée.

Un soin important a été porté à la paramétrisation de potentiels semi-empiriques réalistes, reproduisant un certain nombre de propriétés du volume (métaux purs et alliages) et des surfaces pures ainsi que des surfaces d'alliages. C'est ainsi que pour le système Co-Pt, le potentiel est à même de reproduire les phases ordonnées du diagramme de phase de l'alliage, ainsi que l'anisotropie des températures critiques ordre/désordre entre les phases  $L1_2$  riche en Co et riche en Pt. De même, concernant les surfaces d'alliages, le potentiel reproduit l'inversion de ségrégation entre les surfaces les plus denses (111) et (100) où le Pt ségrège légèrement, et la surface (110), où les expériences mettent en évidence un plan pur de Co à la surface suivi d'un plan pur de Pt et à nouveau un plan pur de Co ("sandwich"), pour une composition autour de 35% en Pt. Concernant le système Pt-Ag, nous avons ajouté un terme gaussien au potentiel SMA, afin de renforcer les interactions mixtes aux seconds voisins qui sont responsables de la stabilisation de la phase  $L1_1$  à l'équiconcentration. Celle-ci n'est

stable que sur une gamme de concentration étroite, et notre potentiel reproduit également la lacune de miscibilité entre la phase riche en Pt et cette phase ordonnée  $L1_1$ . Pour ces deux systèmes, nous avons pu constater cependant que le modèle SMA ne permet pas d'ajuster à la fois les enthalpies de mélange des phases ordonnées dans leur état fondamental et les températures de transition ordre/désordre. Nous avons systématiquement choisi de surestimer les premières afin d'ajuster au mieux les secondes. Il se trouve que nous avons pu ajuster presque parfaitement la température ordre/désordre pour la phase  $L1_1$  de PtAg mais pas celles des composés ordonnés du système Co-Pt qui demeurent sous-estimées de 50% par rapport aux données expérimentales.

L'étude préliminaire des surfaces d'alliages s'est révélée riche d'enseignements. Pour le système Co-Pt, en ne considérant que le phénomène de ségrégation (i.e. à haute température), les surfaces denses (111) et (100) sont caractérisées par une faible ségrégation du Pt sur toute la gamme de concentration. Au contraire, la surface la plus ouverte (110) présente une inversion de ségrégation entre 20% et 75% de Pt, ce qui est une des caractéristiques du système Co-Pt. En abaissant la température, le couplage entre ségrégation et ordre chimique est à l'origine de deux types de structure :

- Structures de surface correspondant à la terminaison de phases volumiques ordonnées.
- Structures purement bidimensionnelles ne correspondant à aucune phase ordonnée en volume.

La surface (100) est caractérisée par une structure de surface  $c(2 \times 2)$  stable sur une large gamme de concentration, correspondant à la terminaison surfacique des phases volumiques ordonnées  $L1_2$  riche en Co,  $L1_0$ , et  $L1_2$  riche en Pt. Puis à exactement 75% de Pt, il y a une transition abrupte passant d'une surface mixte à une surface pure en Pt.

La surface (110) présente un plan pur en Co jusqu'à l'équiconcentration correspondant ainsi à la terminaison surfacique de la structure ordonnée  $L1_2$  riche en Co et  $L1_0$  dans la limite basse du domaine de stabilité. Juste après l'équiconcentration, la phase bidimensionnelle  $c(2 \times 2)$  ne correspondant à aucune structure ordonnée en volume est en coexistence avec la phase  $L1_0$  dans la limite haute du domaine de stabilité et la phase  $L1_2$  dans la limite basse. S'en suit une structure de surface  $p(2 \times 1)$ , signature de la terminaison surfacique de la structure ordonnée  $L1_2$ .

La surface (111) se révèle encore plus complexe. Du côté riche en Co, la phase purement bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  coexiste avec la phase volumique  $L1_2$ . Plus surprenant, du

côté riche en Pt, cette phase 2D coexiste à la fois avec la  $L1_0$  dans sa partie haute par rapport à la stœchiométrie CoPt et avec la  $L1_2$  dans sa partie basse. Ces deux phases ne correspondant nullement à une structure ordonnée en volume, une épaisseur tampon de quelques plans désordonnés fait le lien entre la phase bidimensionnelle et l'ordre chimique au cœur du slab. Les structures  $p(2 \times 1)$  et  $p(2 \times 2)$  sont respectivement la terminaison surfacique des phases  $L1_0$  et  $L1_2$  aux stœchiométries CoPt et  $CoPt_3$ .

Les surfaces d'alliages Pt-Ag ont été abordées rapidement laissant voir pour l'orientation (111) un enrichissement en argent jusqu'à devenir complètement pure à l'équiconcentration, et pour l'orientation (100) une surstructure  $c(2 \times 1)$  qui préfigure la terminaison de la  $L1_1$  en surface, avant de former un plan pur d'Ag en surface de la  $L1_1$ .

Le chapitre 5 consacré aux nanoalliages constitue la partie la plus innovante de cette thèse. Les nanoalliages sont des objets d'une grande complexité composés de classes de sites inéquivalents, mêlant ségrégation et ordre chimique, deux phénomènes qui dépendent à la fois de la taille et de la morphologie. Dans le cas des systèmes à base de Co-Pt de symétrie cfc et de forme en octaèdre tronqué, le cœur de la particule s'ordonne partiellement selon la phase  $L1_2$  riche en Co, à cause de la perturbation engendrée par la phase bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  sur les facettes (111), et d'autre part, la structure  $c(2 \times 2)$  des facettes (100) se présente comme un moteur favorable au maintien de l'ordre chimique au cœur. Cet effet est d'autant moins visible que la taille de la nanoparticule est grande. Par ailleurs, aux stœchiométries CoPt et  $CoPt_3$ , l'ordre surfacique est le prolongement de l'ordre au cœur, à peu de chose près pour la phase  $L1_0$ . En effet pour un cœur  $L1_0$ , les facettes (100) et (111) présentent respectivement une structure  $c(2 \times 2)$  et  $p(2 \times 1)$  en partie compatibles avec l'ordre  $L1_0$ , sauf dans la direction de l'axe  $c$  où l'ordre  $L1_0$  conduirait à des facettes (100) pures. Le modèle SMA conduit à favoriser le variant mixte à la surface (100) et c'est ce que l'on retrouve sur les nanoparticules où les facettes (100) sont mixtes dans toutes les directions, conduisant à une légère frustration au niveau de l'ordre au cœur (principalement sous les facettes (100)). Pour un cœur  $L1_2$  riche en Pt, les facettes (100) possèdent une structure  $c(2 \times 2)$  ou bien sont pures, dépendant de l'écart par rapport à la stœchiométrie  $CoPt_3$ , et les facettes (111) présentent une phase  $p(2 \times 2)$ . La phase bidimensionnelle  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  est également présente sur les facettes (111) du côté riche en Pt, lors de la transition d'une phase  $L1_0$  à une phase  $L1_2$ . En augmentant la taille des agrégats jusqu'à 9879 atomes, le comportement des facettes tend vers celui des surfaces, et le cœur vers celui du volume.

Bien que le décaèdre ait une symétrie d'ordre 5, cette morphologie est stabilisée sur la même échelle de taille que la symétrie cfc. Par conséquent, le comportement des facettes et du cœur sont très proches de ceux du polyèdre de Wulff, sauf du côté riche en Co où la phase L1<sub>2</sub> apparaît moins perturbée. Ici encore, en augmentant la taille de l'agrégat, son comportement tend vers celui des surfaces et du volume.

L'icosaèdre, avec une symétrie 5 encore plus marquée, est seulement stable pour les petites tailles. Composé uniquement de facettes (111) à la surface, la phase 2D ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° rend impossible la formation d'une structure ordonnée L1<sub>2</sub>, sans compter le coût énergétique des parois d'antiphase localisées au niveau des plans de macle de la structure (aussi appelée "multi-twinned"). À l'équiconcentration, la phase L1<sub>0</sub> du cœur est à la fois multi-domaine et désordonnée localement au centre à cause d'une frustration géométrique due à la rencontre des différentes pyramides. En surface, la structure p(2 × 1) des facettes (111) présente également des orientations différentes délimitées par des parois d'antiphases. Par contre, la phase L1<sub>2</sub> riche en Pt est parfaitement ordonnée au niveau de chaque tétraèdre, du fait que les facettes (111) présentent une structure p(2 × 2) compatible avec l'ordre au cœur.

Les agrégats Pt-Ag, de symétrie cfc, présentent une forte ségrégation d'Ag sur les différents sites de surface, sauf sur les facettes (100) à cause de la surstructure c(2 × 2). Le comportement au cœur dépend du nombre d'atomes. Premièrement, la tendance à la démixtion présente dans l'alliage volumique est plus marquée pour la particule de 405 atomes. Deuxièmement, la phase L1<sub>1</sub> à la stœchiométrie PtAg du volume apparaît également pour le TOh<sub>405</sub> avec une coquille d'argent en surface (L1<sub>1</sub>/Ag). Par contre, pour 1289 et 2951 atomes, cette phase apparaît fautive. Elle se compose d'un cœur L1<sub>1</sub>, entourée d'une couche riche en Ag, d'une sous-surface riche en Pt, et d'une surface d'Ag (L1<sub>1</sub>/Ag/Pt/Ag). À l'aide d'une analyse des contraintes, il s'avère que la phase L1<sub>1</sub>/Ag est stable pour des particules plus petites que 807 atomes, et la phase L1<sub>1</sub>/Ag/Pt/Ag est stable pour les plus grandes tailles. En augmentant le nombre d'atomes, les contraintes liées à la différence de paramètre de maille entre la coquille et le cœur deviennent de plus en plus importantes. Une sous-surface riche en Pt ainsi qu'une couche sous-jacente riche en Ag permettent de libérer les contraintes et de stabiliser la phase L1<sub>1</sub>/Ag/Pt/Ag au détriment de la configuration L1<sub>1</sub>/Ag.

Alors que les nanoparticules de Co-Pt présentent une forte tendance à l'ordre, quoique nuancée du côté riche en Co, couplée à une faible ségrégation, les nanoparticules de Pt-Ag sont caractérisées par une forte ségrégation d'Ag menant à une structure cœur/coquille, qui

proche de l'équiconcentration révèle une alternance de plans purs d'Ag et de Pt selon la direction [111] (nanophase  $L1_1$ ). La deuxième différence majeure entre les deux systèmes est l'évolution de l'effet de taille finie. D'un côté, le comportement des facettes et du cœur des nanoalliages de Co-Pt tendent vers ceux des surfaces semi-infinies et du volume quand la taille des nanoparticules augmente. D'un autre côté, le comportement du cœur des agrégats de Pt-Ag tend vers celui du volume quand la taille des nanoparticules diminue, conduisant à une inversion de stabilité.

À court terme, la suite logique de cette étude est de déterminer les températures de transition ordre/désordre aussi bien des structures ordonnées du cœur que celle des facettes. À titre d'illustration, la figure 5.33 représente l'évolution de la température de transition  $L1_0/A1$  pour le système Co-Pt et  $L1_1/A1$  pour le système Pt-Ag en fonction de la taille des agrégats de symétrie cfc comparé au volume.

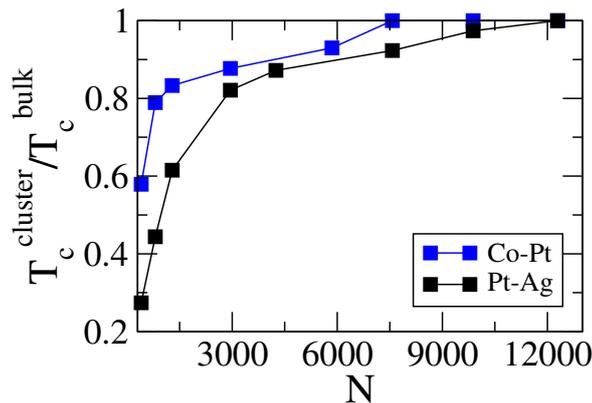


FIGURE 5.33 – Température de transition  $L1_0/A1$  pour le système Co-Pt (bleu) et  $L1_1/A1$  pour le système Pt-Ag (noir) en fonction de la taille des agrégats de symétrie cfc. Ces températures sont comparées directement aux températures de transition ordre/désordre volumique par le rapport  $T_c^{\text{cluster}}/T_c^{\text{bulk}}$ .

Nous constatons que la température de transition ordre/désordre du cœur tend vers celle du volume quand la taille augmente. Cette tendance est-elle reproductible pour les autres structures ordonnées du cœur du système Co-Pt ? À l'instar des surfaces (100) où la température de transition  $c(2 \times 2)/A1$  à l'équiconcentration est plus élevée que celle du volume, ce phénomène existe-t-il également pour les facettes (100) des nanoparticules ? Et pour les autres structures de facettes ? Les phases bidimensionnelles se comportent-elles différemment ? Les réponses à ces questions sont fondamentales dans l'optique de caractériser le diagramme de phase du cœur et des facettes des nanoparticules.

À long terme se pose la question de la transition entre les différentes morphologies. Comme

nous l'avons mentionné pour les agrégats monométalliques, la séquence  $I_h \rightarrow D_h \rightarrow T O_h$  caractérise les transitions morphologiques, du moins pour le platine. Quelles sont les conséquences de l'ordre chimique sur cette séquence ? Les effets de température peuvent-ils modifier cette séquence de stabilité ?

# Annexe A

## Températures de transition ordre/désordre en champ moyen

L'énergie libre dans l'ensemble canonique est définie :

$$F = U - TS \tag{A.1}$$

D'après la théorie de Landau des transitions de phases, l'étude de l'énergie libre en fonction d'un paramètre d'ordre permet de les caractériser :

- Transition du premier ordre si le paramètre est discontinu à la transition.
- Transition du second ordre si le paramètre est continu à la transition.

Ainsi, pour obtenir la température de transition  $T_c$ , il faut déterminer la pente maximale de l'énergie libre par rapport à un paramètre défini en fonction du problème traité, qui se traduit mathématiquement par :

$$T_c = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} \tag{A.2}$$

### A.1 Une approche simplifiée : température de transition L1<sub>0</sub>/A1 aux premiers voisins

La phase L1<sub>0</sub> est caractérisée par une alternance de plans purs selon une direction [100]. Ainsi, on définit la concentration par plans pairs  $c_\alpha$  et par plans impairs  $c_\beta$  (représentée sur la figure A.1). En résulte un paramètre d'ordre  $\eta$  intrinsèque au problème :

$$\begin{cases} \eta = c_\alpha - c_\beta \\ c = \frac{1}{2}(c_\alpha + c_\beta) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} c_\alpha = c + \frac{\eta}{2} \\ c_\beta = c - \frac{\eta}{2} \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

À l'équiconcentration, la concentration des plans pairs et impairs en fonction du paramètre d'ordre est :

$$\begin{cases} c_\alpha = \frac{1}{2}(1 + \eta) \\ c_\beta = \frac{1}{2}(1 - \eta) \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

À présent, il faut exprimer l'énergie libre  $F$ , c'est-à-dire les contributions énergétique et entropique, en fonction du paramètre d'ordre  $\eta$ .

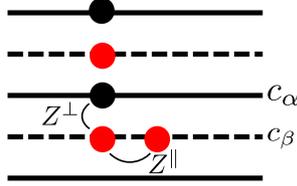


FIGURE A.1 – Schéma de l'alternance de plans pairs  $\alpha$  et de plans impairs  $\beta$ , avec le nombre de coordination intra-plan  $Z^\parallel$  et inter-plan  $Z^\perp$ .

**Énergie interne.** Dans le modèle TBIM (cf section 2.1.3), l'énergie interne peut s'écrire à partir de l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} p_i p_j V_{ij} \quad (\text{A.5})$$

L'approximation de champ moyen consiste à considérer :

$$c_\alpha = \langle p_i \rangle \quad \text{et} \quad \langle p_i p_j \rangle = \langle p_i \rangle \langle p_j \rangle = \langle c_\alpha \rangle \langle c_\beta \rangle \quad (\text{A.6})$$

En ne tenant compte que des interactions premiers voisins ( $V_{ij} = V$ ), l'énergie interne s'exprime :

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{\alpha,\beta} c_\alpha c_\beta V \quad (\text{A.7})$$

Soit pour  $N$  atomes :

$$U = \frac{N}{2} \left[ c_\alpha c_\alpha Z^\parallel V + 2c_\alpha c_\beta Z^\perp V + c_\beta c_\beta Z^\parallel V + 2c_\alpha c_\beta Z^\perp V \right] \quad (\text{A.8})$$

En remplaçant  $c_\alpha$  et  $c_\beta$  par le système d'équation (A.4), on obtient :

$$U = \frac{NV}{2} \left[ \frac{Z^\parallel}{2} (1 + \eta^2) + Z^\perp (1 - \eta^2) \right] \quad (\text{A.9})$$

**Entropie configurationnelle.** Définie par la formule de Boltzmann  $S = k_B \ln \Omega$ , où  $\Omega$  est le nombre de micro-états possibles. À l'équicontrentation, on a :

$$\Omega = C_{N_A}^N = C_{N_B}^N = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (\text{A.10})$$

où  $N = N_A + N_B$ ,  $N_A$ , et  $N_B$  sont, respectivement, le nombre total d'atomes  $A$  et d'atomes  $B$ , d'atomes  $A$ , et d'atomes  $B$ . D'après la formule de Stirling ( $\ln(N!) \approx N \ln N - N$ ), l'expression (A.10) devient :

$$S = -k_B N [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)] \quad (\text{A.11})$$

Si nous considérons  $n$  plans de concentration  $c_n$  par plan, alors :

$$S = -k_B \sum_n [c_n \ln c_n + (1 - c_n) \ln (1 - c_n)] \quad (\text{A.12})$$

Ici, nous avons une alternance de plan de concentration  $c_\alpha$  et de concentration  $c_\beta$ , donc :

$$S = -\frac{k_B N}{2} [c_\alpha \ln c_\alpha + (1 - c_\alpha) \ln (1 - c_\alpha) + c_\beta \ln c_\beta + (1 - c_\beta) \ln (1 - c_\beta)] \quad (\text{A.13})$$

En utilisant (A.4), nous obtenons un résultat en fonction du paramètre d'ordre  $\eta$ , soit :

$$S = -\frac{k_B N}{2} [(1 + \eta) \ln (1 + \eta) + (1 - \eta) \ln (1 - \eta) - 2 \ln 2] \quad (\text{A.14})$$

**Énergie libre.** Les contributions énergétique et entropique sont totalement explicitées en fonction du paramètre d'ordre. La température de transition L1<sub>0</sub>/A1 est donc déterminée en dérivant ces deux contributions deux fois par rapport au paramètre d'ordre, soit :

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} = 0 \Leftrightarrow \frac{NV}{2} (Z^\parallel - 2Z^\perp) + T_c k_B N = 0 \quad (\text{A.15})$$

Dans le cas d'une alternance de plans (100),  $Z^\parallel = 4$  et  $Z^\perp = 4$ . Donc :

$$k_{\text{B}}T_{\text{c}} = 2V \quad (\text{A.16})$$

Dans le cas d'une alternance de plans (111),  $Z^{\parallel} = 6$  et  $Z^{\perp} = 3$ . Donc :

$$k_{\text{B}}T_{\text{c}} = 0 \quad (\text{A.17})$$

Il est donc indispensable d'aller jusqu'aux seconds voisins !

## A.2 Généralisations aux seconds voisins

En effectuant le même développement mais en prenant en compte les seconds voisins, on obtient pour la phase L1<sub>0</sub> (alternance de plans  $\alpha$  et  $\beta$  selon une direction [100]) :

$$k_{\text{B}}T_{\text{c}}^{\text{L1}_0} = 2V_1 - 3V_2 \quad (\text{A.18})$$

De même, pour la phase L1<sub>1</sub> (alternance de plans  $\alpha$  et  $\beta$  selon une direction [111]) :

$$k_{\text{B}}T_{\text{c}}^{\text{L1}_1} = 3V_2 \quad (\text{A.19})$$

	$Z_1^{\parallel}$	$Z_1^{\perp 1}$	$Z_1^{\perp 2}$	$Z_2^{\parallel}$	$Z_2^{\perp 1}$	$Z_2^{\perp 2}$
plan (100)	4	4	0	4	0	1
plan (111)	6	3	0	0	3	0

TABLEAU A.1 – Nombre de coordination intra-plan  $Z_n^{\parallel}$  et inter-plan  $Z_n^{\perp i}$  dans le premier plan adjacent ( $i = 1$ ), dans le second plan adjacent ( $i = 2$ ), aux premiers ( $n = 1$ ) et aux seconds voisins ( $n = 2$ ), en utilisant un sous-réseau par plan (100) et (111).

## Annexe B

# Constantes élastiques

Les constantes élastiques sont définies comme les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux déformations  $\epsilon$ . Soit :

$$c_{\alpha\beta} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 E_i}{\partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta} \right) \quad (\text{B.1})$$

où  $V_0$  est le volume initial. La dérivée seconde de l'énergie s'exprime :

$$\frac{\partial^2 E_i}{\partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta} = \frac{\partial^2 E_i}{\partial r_{ij}^2} \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial \epsilon_\alpha} \right) \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial \epsilon_\beta} \right) + \frac{\partial E_i}{\partial r_{ij}} \left( \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta} \right) \quad (\text{B.2})$$

Nous remarquons que l'équation (B.2) dépend explicitement des dérivées des distances inter-atomiques par rapport aux déformations. En symétrie cubique, les constantes élastiques usuelles sont définies en fonction de trois déformations caractéristiques : le module de compressibilité  $B$  correspond à une déformation isotrope, le module de cisaillement  $c_{44}$  à un cisaillement, et la constante  $c'$  à une déformation tétragonale. La loi de Hooke généralisée permet de relier le tenseur des contraintes  $\sigma_\alpha$  au tenseur des déformations  $\epsilon_\alpha$  via le tenseur des constantes élastiques  $c_{\alpha\beta}$ , qui en symétrie cubique dépend de  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ , et  $c_{44}$ . Soit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ 2\epsilon_4 \\ 2\epsilon_5 \\ 2\epsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

D'après la loi de Hooke, l'énergie interne d'un solide sous contrainte est donnée par :

$$E(\epsilon) = E_0 + V_0 \sum_{\alpha=1}^6 \sigma_{\alpha}^0 \epsilon_{\alpha} + \frac{V_0}{2} \sum_{\alpha=1}^6 \sum_{\beta=1}^6 c_{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha} \epsilon_{\beta} \quad (\text{B.4})$$

où  $V_0$ ,  $E_0$ , et  $\sigma_{\alpha}^0$  sont le volume, l'énergie, et les contraintes du cristal non déformé.

Appliquons la loi de Hooke à une déformation isotrope, à un cisaillement, et à une déformation tétragonale pour déterminer les constantes élastiques usuelles  $B$ ,  $c_{44}$ , et  $c'$ .

- Le module de compressibilité  $B$  correspond à une déformation isotrope telle que :

$$\begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

où l'énergie interne s'exprime :

$$E(\epsilon) = \frac{V_0}{2} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon \\ \epsilon \\ \epsilon \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon \\ \epsilon \\ \epsilon \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

qui, en développant le produit matriciel se réduit à :

$$E(\epsilon) = \frac{3V_0\epsilon^2}{2} (c_{11} + 2c_{12}) \quad (\text{B.7})$$

D'après l'équation (B.1), les constantes élastiques sont proportionnelles à la dérivée seconde de l'énergie par rapport à une déformation, soit :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} = 3V_0 (c_{11} + 2c_{12}) \quad (\text{B.8})$$

Par convention,  $B = \frac{1}{3} (c_{11} + 2c_{12})$ , on en déduit donc :

$$B = \frac{1}{9V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \quad (\text{B.9})$$

- La constante  $c_{44}$  correspond à un cisaillement tel que :

$$\begin{pmatrix} 0 & \epsilon & 0 \\ \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

En procédant comme pour le module de compressibilité, on obtient la constante  $c_{44}$  :

$$c_{44} = \frac{1}{4V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \quad (\text{B.11})$$

- La constante  $c'$  correspond à une déformation tétragonale à volume constant :

$$\begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.12})$$

Sachant que  $c' = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12})$ , on a :

$$c' = \frac{1}{4V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \quad (\text{B.13})$$

Nous avons ainsi trois équations<sup>1</sup> dépendant des paramètres  $A$ ,  $\xi$ ,  $p$ , et  $q$ .

---

1. Le détail des calculs menant à  $B$ ,  $c_{44}$  et  $c'$  ainsi que leurs expressions explicites sont donnés dans [1].



# Bibliographie

- [1] C. Mottet, “Modélisation de nanoparticules métalliques : effet de taille, d’environnement et d’alliage.” HDR, 2009.

# Résumé

En raison de la forte corrélation entre ordre chimique et propriétés physiques, les nanoalliages à tendance à l'ordre sont particulièrement intéressants dans le domaine de la catalyse, du magnétisme, ou bien de l'optique. En réduisant la taille du système, c'est-à-dire, passant d'un alliage massif à un nanoalliage, de nombreuses questions émergent : l'ordre chimique est-il conservé ? Quelle est la morphologie des nanoparticules ? Quels sont la composition et l'ordre chimique en surface ? Quelle est l'évolution des propriétés avec la taille ? Cette thèse est consacrée à l'étude de deux systèmes, à la fois proches et différents par leur comportement : Co-Pt, système emblématique de l'ordre chimique, et Pt-Ag, système hybride présentant à la fois un ordre chimique et une tendance à la démixtion, ainsi qu'une forte tendance à la ségrégation. Afin de répondre à ces diverses questions, nous adoptons une approche semi-empirique à travers un potentiel à  $N$ -corps, permettant les relaxations atomiques, dans l'approximation du second moment de la densité d'états (SMA), couplé à des simulations Monte Carlo dans différents ensembles. Le potentiel SMA est ajusté, de manière à reproduire les propriétés volumiques et surfaciques, sur des calculs dérivants de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou bien sur des données expérimentales. Dans un premier temps, le diagramme de phase en volume des deux systèmes est déterminé par le modèle et comparé à l'expérience. Puis les surfaces de bas indices (111), (100) et (110) sont étudiées afin de vérifier l'inversion de ségrégation observée pour le système Co-Pt, où le Pt ségrège faiblement sur les surfaces denses (111) et (100) mais où nous observons un plan pur de Co sur la surface (110). Au contraire, le système Pt-Ag présente une forte ségrégation d'Ag sur les surfaces (111) et (100). Dans un second temps, des agrégats de différentes tailles (allant de 1000 à 10000 atomes) et de différentes morphologies (octaèdre tronqué, décaèdre, ou icosaèdre) sont analysés en terme de composition chimique sur les différents sites inéquivalents (sommet, arête, facettes (100) et (111) et cœur) puis comparés aux systèmes de référence (surfaces, volume) sur toute la gamme de concentration. Pour le système Co-Pt, nous observons des structures ordonnées similaires à celles du volume pour le cœur et similaires à celles des surfaces pour les facettes. L'impact de la phase bidimensionnelle ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° propre à la surface, est d'autant plus important sur l'ordre chimique au cœur que la nanoparticule est de petite taille. Pour le système Pt-Ag, nous observons une importante ségrégation de l'Ag en surface, ainsi qu'un enrichissement de Pt en sous-surface, et la stabilisation de la phase ordonnée L1<sub>1</sub> au cœur. Cette structure peut apparaître en un seul variant ou bien en adoptant tous les variants possibles, conduisant ainsi à une structure en pelures d'oignon.

Mots clés : Nanoalliages, Monte Carlo, Ordre chimique, Potentiel semi-empirique, Ségrégation.

---

## Abstract

Due to the correlation between atomic arrangement and physical properties, ordered nanoalloys are particularly interesting in the field of catalysis, magnetism, or optics. By reducing the system size, from alloy to nanoalloy, a lot of questions arise : Is chemical ordering conserved ? What is the morphology of nanoalloys ? What is the properties evolution as a size function ? Is there a coupling between segregation and core ordering ? This thesis is dedicated to two systems : Co-Pt, a typical example of ordering and Pt-Ag, hybrid system between ordering and demixion. To answer these questions, we performed Monte Carlo simulations in different ensembles with semi-empirical many-body potential within the Second Moment Approximation (SMA) of the density of states which allows atomic relaxations. This potential has been fitted to *ab initio* calculations within the density functional theory or to experimental data, according to bulk ordering and surface segregation of each system. Firstly, the bulk phase diagram of these systems is characterized by our model and compared to the experimental ones. Then (111), (100), and (110) surfaces are studied to check the segregation inversion observed for Co-Pt system, where Pt slightly segregates on compact (111) and (100) surfaces, but we observe a pure Co layer on the (110) surface. At the contrary, Pt-Ag system shows a strong Ag segregation on (111) and (100) surfaces. Secondly, nanoparticles of different sizes (from 1000 to 10000 atoms) and shapes (truncated octahedra, decahedra, or icosahedra) are analyzed considering chemical composition on each site (vertex, edge, (111) and (100) facets and core) and compared to reference systems (surfaces and bulk) on the whole range of composition. For Co-Pt, we get ordered structures similar to the bulk ones and similar to surfaces for facets. The bidimensional phase ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°, purely due to surface effect, impacts core ordering, even more for small clusters. For Pt-Ag, we get a strong Ag segregation on surface coupled with a Pt sub-surface enrichment, and a stable L1<sub>1</sub> phase in the core. This ordered structure may appear with a single variant or with multiple variants, leading to an onion-like structure.

Keywords : Nanoalloys, Monte Carlo, Chemical ordering, Semi-empirical potential, Segregation.