

Surfaces d'alliages métalliques complexes à base d'aluminium et de cobalt : structures atomique et électronique, stabilité et adsorption

Sebastian Alarcon Villaseca

▶ **To cite this version:**

Sebastian Alarcon Villaseca. Surfaces d'alliages métalliques complexes à base d'aluminium et de cobalt : structures atomique et électronique, stabilité et adsorption. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL067N . tel-01749432

HAL Id: tel-01749432
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749432

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Institut National Polytechnique de Lorraine
Institut Jean Lamour
UMR 7198 CNRS - Nancy Université - UPV Metz
Département de Chimie et Physique des Solides et des Surfaces
Équipe Métallurgie et Surfaces (203)
École Doctorale Énergie Mécanique et Matériaux

DOCTORAT

en Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

présenté et soutenu par

Sebastián Alarcón Villaseca

le 31 octobre 2011

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Surfaces d'alliages métalliques complexes à base d'aluminium et de cobalt : structures atomique et électronique, stabilité et adsorption

---

Jury

Mr. Jürgen Hafner, Professeur	**Président du jury, Examinateur**
Mr. Carlo Massobrio, Directeur de Recherche	**Rapporteur**
Mr. Joseph Morillo, Professeur	**Rapporteur**
Mr. Bertrand Lenoir, Professeur	**Examinateur**
Mr. Olivier Gröning, Directeur Scientifique	**Invité**
Mr. Jean-Marie Dubois, Directeur de Recherche	**Directeur de Thèse**
Mme. Émilie Gaudry, Maître de Conférence	**Codirectrice de Thèse**

Remerciements

Quelques semaines avant la fin de cet intense projet de recherche, je sens qu'il est venu le temps de remercier tous ceux qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à sa réalisation. D'une certaine manière cette section est celle qui a été la plus facile à écrire, mais à la fois la plus difficile. D'un côté le sentiment que j'ai à l'intérieur de moi est clair, mais il me semble difficile à exprimer dans des mots. Cette partie finale a conduit ma pensée à des souvenirs latents, mémoires de différentes couleurs, situations et expériences qui ont nourries ma voie et une sensation d'achèvement difficile à croire.

Premièrement, je voudrais remercier vivement mon directeur de thèse Jean-Marie Dubois pour avoir reposé sa confiance sur moi en acceptant d'être le directeur de cette thèse. Il représente sans doute une figure forte, rassurante et encourageante qui au cours de ces trois années de recherche a toujours eu la meilleure des dispositions en apportant son aide, ses conseils et sa vision critique à mon travail de recherche.

Je tiens à remercier tout particulièrement à ma codirectrice de thèse Émilie Gaudry pour son soutien inconditionnel tout au long de ma thèse. Elle a supervisé avec une infinie patience et gentillesse chaque détail de mon travail. Elle a aussi partagé généreusement ses savoirs toujours avec un esprit positif, pragmatique et stimulant. Son effort pour que cette thèse se déroule dans les meilleures conditions dépassera sans aucun doute les frontières du temps en devenant inoubliable dans mon esprit.
Muchas Gracias Émilie !

Je remercie également à Julian Ledieu et à Vincent Fournée, toujours de bonne humeur et de bonne disposition envers moi et mon travail, avec des commentaires pertinents capables de montrer la direction à suivre. J'espère m'avoir imprégné de l'énorme professionnalisme, la méthode, la vision profonde, ainsi que de l'esprit critique et imaginatif de ces deux hommes de sciences. L'assimilation par l'exemple est en route. Merci à tous les deux !

Je tiens à remercier les membres de l'équipe de « Métallurgie et Surfaces » pour leur accueil sympathique et me faire sentir partie intégrale d'une petite communauté qui sait partager. Merci Marie-Cécile, Sam, Thomas, Rafik, Laura, Stefania et Adnene pour les conversations, échanges et bons moments.

J'adresse aussi un grand merci à l'ensemble de techniciens et secrétaires qui ont rendue ma vie toujours belle et simple au labo. Merci à toutes et à tous !

L'Agence Nationale de la Recherche (ANR), référence No. ANR-08-Blan-0041-01, ainsi que la « Région Lorraine » sont remerciées pour son soutien économique au cours de ma thèse de doctorat. L'Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS) d'Orsay est remercié pour son support informatique (projet 99642).

Je voudrais remercier spécialement mes amis pour avoir fait de cette expérience de faire une thèse dans la ville de Nancy plus qu'inoubliable. Merci Val, JF, Ghassan, Paolo, René, Rocio, Ruth, Mónica, Diego, Charles, Claude, Gérard, Marie, Daniela, Clem, Salvi, Laura, Mathieu, etc., etc., etc.… Les sourires des personnes que j'ai connues, et avec lesquelles j'ai partagé du temps, défilent joyeuse et chaudement dans les ondes intimes de ma mémoire...

Enfin, je tiens à remercier singulièrement ma famille, mes parents Mariel et Alfredo et mes frères Álvaro et Alfredo, ainsi que ma copine Stefanie et sa famille pour leur formidable soutien à longue distance depuis le Chili et l'Allemagne. Dans mon cœur vous êtes avec moi ici et maintenant, toujours.

“I was like a boy playing on the sea-shore, and diverting myself now and then finding a smoother pebble or a prettier shell than ordinary, whilst the great ocean of truth lay all undiscovered before me.”

Isaac Newton

Table de Matières

Introduction générale 1

a. Introduction 2

b. Structure du mémoire de thèse 5

I – Chapitre : Les alliages métalliques complexes 8

1.1 Introduction 9

1.2 Définition des alliage métallique complexe 9

1.3 Croissance des alliages métalliques complexes 11

1.4 Propriétés des alliages métalliques complexes 11

1.4.1 Propriétés électriques 12

1.4.2 Propriétés mécaniques 12

1.4.3 Propriétés de surface 13

1.5 Les composés intermétalliques à base d'aluminium et cobalt 16

1.6 Conclusion 18

Références 19

II – Chapitre : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et application pratique 22

2.1 Introduction 23

2.2 Le problème à *N* électrons 23

2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 25

2.3.1 Méthode de l'approximation locale de la densité électronique (LDA) . 27

2.3.2 Méthode de l'approximation du gradient généralisé (GGA) 28

2.3.3 Calcul auto-cohérent 29

2.4 Code de calcul et mise au point préliminaire des calculs 31

2.4.1 Énergie de coupure E_{cut} 31

2.4.2 Maillage de l'éspace réciproque, grille de *points k* 33

2.4.3 Smearing 34

2.5 Application à la détermination des propriétés structurales et électroniques des systèmes massifs des alliages métalliques Al-Co 35

2.5.1 Structure atomique 35

2.5.2 Stabilité des systèmes massifs 38

2.5.3 Structure électronique 39

2.6 Conclusion 42

Références 43

III – Chapitre : Énergie de surface et détermination de la structure des surfaces nues 45

3.1 Introduction 46

3.2 Simulation d'une surface dans le cadre de la DFT 47

3.3 Calcul de l'énergie de surface d'un alliage simple : Surface (110) du cristal *B2*-AlCo 49

3.4 Calcul de l'énergie de surface d'un alliage métallique complexe : Surfaces (100) et (001) du cristal Al_5Co_2 51

3.5 Conclusion 56

Références 57

IV – Chapitre : Approximation de Tersoff-Hamann : élements de théorie et simulations *ab initio* d'images de microscopie à effet tunnel (STM) 59

4.1 Introduction 60

4.2 Approximation de Tersoff-Hamann 61

4.2.1 Expression du courant tunnel 61

4.2.2 Expression du courant tunnel pour un pointe strictement ponctuelle . 62

4.2.3 Expression du courant tunnel dans le cadre de l'approximation de Tersoff-Hamann 62

4.2.4 Effet de la tension tunnel 64

4.2.5 Spectroscopie à effet tunnel 65

4.3 Application : calculs *ab initio* d'images STM 65

4.3.1 Simulation des images STM de la surface (110) du cristal *B2*-AlCo . 66

4.3.2 Calcul des images STM pour les surfaces (001) et (100) du cristal Al_5Co_2 67

4.4 Conclusion 69

Références 70

V – Chapitre : Étude structurale de la surface (001) de l'alliage métallique complexe Al_9Co_2 71

5.1 Introduction 72

5.2 Résumé des résultats obtenus 73

5.3 Conclusion 75

Références 75

5.4 Article : « Stuctural investigation of the (001) surface of the Al_9Co_2 Complex Metallic Alloy » 76

VI – Chapitre : Étude de la structure de la surface (100) de l'alliage métallique complexe o-$Al_{13}Co_4$ 88

6.1 Introduction 89

6.2 Résumé des résultats obtenus 90

6.3 Conclusion 92

Références 93

6.4 Article : « Structure of the orthorhombic $Al_{13}Co_4$(100) surface using LEED, STM and *ab initio* studies » 94

VII – Chapitre : Adsorption d'atomes de plomb sur la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$ 106

7.1 Introduction 107

7.2 Modèles de surface utilisés 108

7.3 Mise au point des slabs pour l'adsorption des atomes de plomb 110

7.4 Résultats de l'adsorption des atomes de Pb sur les différents sites d'adsorption des modèles de surface (100)o-$Al_{13}Co_4$ 112

7.5 Première étape de la formation d'un film pseudomorphique : colonnes des atomes de Pb sur la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$ 116

7.6 Conclusion 119

Références 121

VIII – Chapitre : Étude de l'adsorption d'oxygène atomique sur la surface (001)Al_9Co_2 122

8.1 Introduction 123

8.2 Adsorption d'oxygène sur les surfaces métalliques : bibliographie 124

8.2.1 Adsorption d'oxygène sur la surface (111) d'aluminium 124

8.2.2 Adsorption d'oxygène atomique sur les surfaces métalliques 125

8.3 Adsorption d'oxygène sur la surface (001)Al_9Co_2 127

8.3.1 Mise au point des slabs pour l'adsorption des atomes d'oxygène . . . 128

8.3.2 Identification des sites d'adsorption préférentiels 130

8.3.3 Structure électronique du système substrat-adsorbat : site B_3 132

8.3.4 Images STM enregistrées après dépôt d'oxygène sur la surface (001)Al_9Co_2 134

8.4 Influence de la complexité de la structure de surface sur l'adsorption d'oxygène atomique 137

8.5 Conclusion 140

Références 141

Conclusion et perspectives 143
a. Conclusion 144
b. Perspectives 145
Références 146

Liste de publications 147
a. Articles publiés et par publier dans des journaux scientifiques 147
b. Présentations orales dans des conférences scientifiques 147
c. Posters présentés dans des conférences scientifiques 148

Résumés en français et anglais 151

Introduction générale

a. Introduction

Dans la deuxième partie du XX siècle, notre société a vécu des changements vertigineux du point de vue technologique. Les années 50 furent l'essor des États-Unis d'Amérique, grand vainqueur de la Seconde Guerre Mondiale, suivi par le passage progressif de la plupart des pays membres de l'OCDE[1], en particulier de l'Europe d'après-guerre, au modèle de la société de consommation. Cette époque est historiquement appelée les « trente glorieuses ». Dans le contexte de la guerre froide, les programmes spatiaux pour la conquête de la Lune, la micro-électronique et l'informatique, les réseaux de communications, l'industrie des tubes à vide pour l'électronique et la télévision, entre autres, ont vu le jour… Du côté scientifique, les années 50 furent aussi un scénario d'effort, où la physique de la matière condensée avait déjà commencé à donner les bases pour la compréhension de l'interaction entre les rayonnements et la matière [1]. Avec l'utilisation conjointe de systèmes d'ultra-vide fiables (UHV, de l'anglais : « Ultra High Vacuum »), de spectroscopies pour la caractérisation des surfaces et d'échantillons monocristallins, ce nouveau champ de la science appelé « Science des Surfaces » est né.

La science des surfaces a grandi parallèlement avec l'industrie de la micro-électronique et des semi-conducteurs en utilisant leur puissant arsenal d'outils au service de l'analyse et de la caractérisation des dispositifs et processus de croissance cristalline [1]. Les aboutissements majeurs d'un tel développement ont été : (i) la réduction de la taille de puces électroniques simultanément avec l'augmentation de leurs performances pour le calcul et le traitement de l'information, et (ii) la multiplication des réactions chimiques de surface dans différents systèmes solides [1]. Du côté scientifique, la science des surfaces a donc élargi l'horizon de la science elle-même en termes de recherche, du coté technique, la science des surfaces a amplifié de façon exponentielle le nombre d'applications technologiques, qui sont devenues des éléments vitaux dans notre vie quotidienne. L'importance de ce champ de la science a été mise en valeur par la communauté scientifique l'année 2007, quand le prix Nobel de chimie a été attribué au professeur Gerhard Ertl pour ses études des réactions chimiques sur les surfaces solides.

La science des surfaces est le résultat du croisement des concepts et théories issues de la physique de la matière condensée, de la physico-chimie et des innovations technologiques [1]. Cette interdisciplinarité a permis d'améliorer rapidement les techniques expérimentales avec des outils d'applications pour (i) l'étude de la structure atomique et électronique des surfaces, et (ii) pour l'étude de leur dynamique avec des atomes et molécules. Expérimentalement, la dispersion, la diffraction et l'émission d'électrons sont utilisées pour la caractérisation structurale et la composition atomique des surfaces nues des systèmes solides [1], notamment par la diffraction d'électrons lents [2, 3] (LEED, de l'anglais : « Low Energy Electron Diffraction »), par la

1 L'Organisation de coopération et de développement économiques.

spectroscopie de photoélectrons [4, 5] (XPS et UPS, de l'anglais : « X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectrometry », respectivement) ainsi que par l'imagerie des surfaces via la microscopie à effet tunnel [5, 6] (STM, de l'anglais : « Scanning Tunneling Microscopy »). Cette dernière technique permet une description atomique des surfaces dans l'espace réel ainsi que le suivi des processus de croissance cristalline, de diffusion atomique et de réactivité des surfaces [6].

Aujourd'hui, ces outils sont complétés par l'utilisation de théories *ab initio*, comme la « théorie de la fonctionnelle de la densité » [7, 8] (DFT, de l'anglais : « Density Functional Theory »). Ces techniques permettent non seulement de modéliser la structure des surfaces, mais aussi d'obtenir des grandeurs physiques, de faire des prédictions dans des conditions déterminées, et de fournir une assistance lors de l'interprétation des données expérimentales. Les méthodes *ab initio* représentent un outil puissant pour la compréhension des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes. Par ailleurs, ces méthodes ont un aspect universel : elles peuvent être utilisées pour une large gamme de matériaux tels que des matériaux conducteurs, ioniques, covalents, isolants, etc. En particulier, en science des surfaces, ces méthodes sont fondamentales pour comprendre, à partir d'un point de vue atomique, la plupart des phénomènes de surfaces.

Actuellement, les techniques issues de la science des surfaces intègrent de façon progressive des systèmes de plus en plus complexes, tels que des systèmes d'interface solide-liquide, des systèmes moléculaires et biologiques, ainsi que des systèmes solides de complexité structurale sans précédent [6]. C'est dans ce contexte historique, où la science des surfaces fait face aux problématiques liées à la complexité, que la présente étude a lieu. Plus particulièrement, pendant ces trois années de travail de recherche nous nous sommes intéressé à l'étude de surfaces d'alliages métalliques complexes (CMAs, de l'anglais : « Complex Metallic Alloys ») et de leurs propriétés vis-à-vis des phénomènes d'adsorption, premier pas nécessaire pour l'étude de la réactivité de surfaces et la compréhension de la catalyse hétérogène.

Les processus impliquant la catalyse hétérogène concernent de nombreux secteurs industriels à la base de notre société technologique : pétrochimie, chimie fine, pharmacie, traitement des gaz pollués [9]… Dans tous ces domaines, l'élaboration d'un guide pour la synthèse de catalyseurs plus avancés et plus compétitifs, adaptés aux exigences industrielles et environnementales actuelles, est un objectif toujours très ambitieux. Cependant, l'étude des systèmes catalytiques conduit rapidement à des systèmes très complexes : un catalyseur est généralement un métal ou un oxyde, déposé sur un support et activé par un promoteur. Il est alors difficile de séparer les contributions des différents paramètres mis en jeu, afin de réaliser une étude fiable et rationnelle. L'étude de composés intermétalliques bien choisis, en tant que catalyseurs solides, permet d'avoir une démarche scientifique rigoureuse pour étudier les mécanismes impliqués dans les différents processus de la catalyse hétérogène : ces catalyseurs ont une structure cristalline stable et bien définie, et présentent une activité

et une sélectivité intrinsèque assez élevée. On cherche généralement pour ces applications des alliages binaires peu coûteux en remplacement des métaux nobles répondant actuellement aux besoins industriels.

Un exemple de la démarche décrite précédemment se trouve dans la synthèse industrielle des matériaux plastiques : le polyéthylène est le polymère le plus largement utilisé dans le monde (environ 80 millions de tonnes de production annuelle) [10]. Au cours de la synthèse du polyéthylène, la semi-hydrogénation sélective de l'acétylène joue un rôle prépondérant en supprimant les traces d'acétylène de la charge d'éthylène permettant ainsi de garder le catalyseur de polymérisation actif [11]. Des études visant à améliorer les performances du catalyseur lors de la semi-hydrogénation de l'acétylène ont montré que les composés intermétalliques PdGa, Pd_2Ga et Pd_3Ga_7 stabilisent les sites actifs du palladium et augmentent la sélectivité de l'éthylène au cours de la réaction [12]. Ces résultats sont liés à l'isolement des sites actifs (Pd) et à la nature covalente de la liaison chimique présente dans ces composés intermétalliques [12, 13].

Pour comprendre et prédire le comportement des alliages métalliques complexes comme catalyseurs, une approche au niveau atomique est nécessaire. L'extrapolation directe des résultats issus des approches théoriques et expérimentales est difficile, puisque les conditions du procédé réel sont assez éloignées de celles des études en laboratoire : pression ambiante voire élevée pour le procédé réel (techniques expérimentales sous ultra-vide en laboratoire), matériaux divisés, sous forme de poudre, pour le procédé réel (monocristaux modèles pour les études en laboratoire). Cela génère ce qu'on appelle les *gaps de pression et des matériaux* [14]. Aujourd'hui il existe une forte dynamique pour réduire ces gaps en utilisant des techniques innovantes tels que les techniques de l'optique non-linéaire [15] et les techniques XPS et STM à haute pression [16, 17]. Dans cette thèse, nous avons fait un travail en étroite relation avec les expérimentateurs (expériences sous ultra-vide, matériaux monocristallins) pour générer une image complète de la structure atomique et électronique des surfaces de systèmes potentiellement intéressants pour la catalyse. C'est un premier pas essentiel pour comprendre les mécanismes catalytiques élémentaires, et les différents facteurs jouant un rôle dans ces mécanismes.

Dans cette étude, nous explorons la structure atomique et électronique des surfaces nues des phases binaires *B2*-AlCo, Al_9Co_2, Al_5Co_2 et o-$Al_{13}Co_4$, ainsi que l'adsorption d'éléments simples. Un des objectifs de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes d'adsorption et de la réactivité chimique de surface des CMAs considérés. En particulier, nous cherchons à mettre en évidence les paramètres liés à la structure atomique et électronique de surface dont dépend leur réactivité chimique.

b. Structure du mémoire de thèse

Ce mémoire de thèse comporte quatre parties. Nous avons souhaité rendre ces différentes parties les plus indépendantes possibles, pour que le lecteur intéressé par un aspect particulier n'ait pas besoin de consulter l'ensemble du manuscrit. Pour cela, quelques redites ont été nécessaires. Chaque partie comprend un certain nombre de chapitres, numérotés par ordre croissant du début à la fin du manuscrit.

La première partie (chapitre I) donne une définition des alliages métalliques complexes et montre leur importance technologique dans différents domaines. En particulier, leurs propriétés mécaniques (dureté élevée et faible coefficient de frottement [18, 19]), électriques (structure électronique, transport) et leurs propriétés de surface (incluant la réactivité chimique [20, 21]) seront discutées. Ce chapitre présente également les différents alliages métalliques complexes que nous avons étudié au cours de cette thèse.

La seconde partie présente les outils théoriques utilisés dans ce travail (chapitres II, III et IV).

Le chapitre II décrit brièvement la méthode de calcul employée pour la modélisation des systèmes étudiés. Cette méthode, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permet de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps associée à un système à *N* électrons, avec pour seul paramètre la densité électronique. C'est une méthode *ab initio*, qui n'utilise aucun paramètre empirique pour résoudre l'équation de Schrödinger. Elle permet d'avoir accès aux propriétés de l'état fondamental, dont l'énergie et la structure électronique. Le chapitre II décrit également la mise en œuvre pratique de la DFT dans le cas des solides. En particulier, nous montrons que l'optimisation de certains paramètres liés à l'implémentation de la théorie dans un code de calcul est nécessaire pour obtenir des résultats avec une bonne précision et un temps d'exécution convenable. La description précise de la structure atomique et électronique des systèmes massifs est une étape préliminaire essentielle pour l'étude de leurs surfaces. Nous montrons à la fin du chapitre que la DFT permet la détermination des propriétés structurales et électroniques des systèmes massifs étudiés dans cette thèse (*B2*-AlCo, Al_5Co_2, Al_9Co_2 et o-$Al_{13}Co_4$).

Le chapitre III est consacré à la modélisation des systèmes non périodiques que sont les surfaces. La méthode de construction des *slabs* (empilement d'un certain nombre de plans atomiques séparés par un espace de vide modélisant une surface), qui serviront dans la suite pour les études des surfaces nues et des phénomènes d'adsorption, est décrite. Deux études de stabilité de surfaces sont présentées. La première concerne l'alliage simple *B2*-AlCo (surface (110)), la seconde l'alliage complexe Al_5Co_2 (surfaces (001) et (100)). On montre que le modèle des liaisons coupées traditionnellement utilisé pour expliquer la formation préférentielle de surfaces denses dans les métaux simples, s'applique plus difficilement dans le cas des CMAs.

Le chapitre IV présente rapidement le formalisme de Tersoff-Hamann, largement utilisé pour la simulation d'images de microscopie à effet tunnel. La microscopie à effet tunnel permet d'obtenir, dans la plupart des cas, une description à l'échelle atomique d'une surface propre donnée. Bien que le STM soit un outil très puissant, l'interprétation des images générées n'est pas immédiate : le courant tunnel dépend à la fois de la distance pointe-échantillon et des densités électroniques de la pointe et de la surface de l'échantillon. Dans ce chapitre, la méthode de Tersoff-Hamann utilisée pour simuler l'ensemble des images STM de ce travail, est appliquée dans le cas des surfaces (110) du système *B2*-AlCo, et (001) et (100) du cristal Al_5Co_2.

La troisième partie de ce travail concerne la détermination des structures atomique et électronique des surfaces nues de CMAs (chapitres V et VI). En travaillant conjointement avec les expérimentateurs de notre équipe, nous avons étudié la surface (001) de Al_9Co_2 et la surface (100) de o-$Al_{13}Co_4$. Les chapitres V et VI sont présentés sous forme de publication (en anglais). Chacun est commenté dans une introduction en français où les principaux résultats obtenus sont détaillés. Pour chaque système, nous avons utilisé une approche théorique via des calculs *ab initio.* Cette approche théorique est complémentaire des résultats expérimentaux. Différents modèles de surface sont envisagés, leurs stabilités relatives, leurs structures électroniques sont évaluées, des images de microscopie à effet tunnel sont simulées. Ces résultats sont comparés aux résultats expérimentaux (photoémission, STM, LEED).

La quatrième partie de ce travail concerne les phénomènes d'adsorption sur les surfaces de CMAs.

Le chapitre VII traite de l'adsorption de Pb sur la surface (100) de o-$Al_{13}Co_4$. Différents modèles de surface ont été envisagés. Les énergies d'adsorption relatives de différents sites à la surface ont été évaluées afin d'identifier les sites préférentiels d'adsorption. Les images STM ont été simulées afin de les comparer aux données expérimentales. L'adsorption simultanée de plusieurs atomes de plomb à la surface a également été étudiée afin d'interpréter les résultats expérimentaux correspondant à la première étape de la formation d'un film pseudomorphique.

Le chapitre VIII traite de l'adsorption d'oxygène atomique sur la surface (001) de Al_9Co_2. Plusieurs sites d'adsorption potentiels ont été testés, les sites préférentiels ont été identifiés. Les images STM ont été simulées afin de les comparer aux données expérimentales. La comparaison de ces résultats à ceux obtenus pour l'adsorption d'oxygène sur la surface (100) de o-$Al_{13}Co_4$ nous a permis d'étudier l'influence de la complexité de la surface sur l'adsorption d'oxygène atomique.

Ce mémoire de thèse se termine, dans le chapitre IX, par des conclusions et perspectives. Une liste de communications et publications réalisées pendant cette thèse est donnée à la fin de cet ouvrage.

Références

[1] C.B. Duke, PNAS, **100** N°7 (2003) p. 3858.
[2] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg and C. M. Chan, « *Low-Energy Electron Diffraction* », Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1986).
[3] M.A. Van Hove and S. Y. Tong, « *Surface crystallography by LEED; theory, computation and structural results* », Springer-Verlag, Berlin - New York (1979).
[4] Kai M. Siegbahn, « *Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules and Condensed Matter* », Nobel lecture (1981).
[5] J. Wayne Rabalais, « *Principles of ultraviolet photoelectron spectroscopy* », John Wiley & Sons (1977).
[6] C.B. Duke et E.W. Plummer, Surf. Sci., **500** (2002) 1 – 1053.
[7] W. Kohn, A. D. Becke and R. G. Parr, J. of Phys. Chem., **100**(31) (1996) p. 12974.
[8] W. Kohn, Rev. Mod. Phys., **71** (1999) p. 1253.
[9] M. Guisnet et C. Naccache, *Techniques de l'ingénieur : Catalyse hétérogène*, documents **J1 250** et **J1 255** (2004-2005).
[10] O.G. Piringer and A.L. Baner, « *Plastic packaging : interactions with food and pharmaceuticals* », Wiley-VCH, 2nd ed. (2008).
[11] J. Osswald, R. Giedigkeit, R.E. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Yu. Grin and R. Schlögl, Journal of Catalysis, **258** (2008) p. 210.
[12] M. Ambrüster, K. Kovnir, M. Behrens, D. Teschner, Yu. Grin and R. Schlögl, J. Am. Chem. Soc., **132** (42) (2010) p. 14745.
[13] J. Osswald, R. Giedigkeit, R.E. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Yu. Grin and R. Schlögl, Journal of Catalysis, **258** (2008) p. 219.
[14] C. Stampfl, M.V. Ganduglia-Pirovano, K. Reuter and M. Scheffler, Surf. Sci. **500**, (2002) p. 368.
[15] H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck, J. Libuda, G. Rupprechter, M. Bäumer and H. Hamann, Topics in Catalysis, **15** (2001) No. 2 – 4.
[16] P. Thostrup, Ph.D thesis : « *Bridging the Pressure Gap with Scanning Tunneling Microscopy* », Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, Denmark (2002).
[17] M.O. Montano, Ph.D thesis : « High pressure Scanning Tunneling Microscopy and High Pressure X-ray Photoemission Spectroscopy Studies of Adsorbates Structure, Composition and Mobility During Catalytic Reactions on Model Single Crystal », University of California, Berkeley (2006).
[18] J.-M. Dubois, P. Brunet, W. Costin and A.J. Merstallinger, Non-Cryst. Solids, **334-335**, (2004) p. 475.
[19] J.-M. Dubois, « *Useful Quasicrystals* », World Scientific Pub Co. Inc., Singapore (2005).
[20] C. Jenks and P.A. Thiel, Jour. of Mol. Catalysis A: Chemical, **131** (1998) p. 301.
[21] A. Tsai and M. Yoshimura, Applied Catalysis, **214** (2001) p. 237.

I – Chapitre :
Les alliages métalliques complexes

1.1 Introduction

Un alliage métallique est défini comme une combinaison de deux ou plusieurs éléments chimiques dont le composant majoritaire est un métal. Former un alliage métallique permet généralement d'améliorer les propriétés des composants purs individuels. Ainsi par exemple, le fait d'ajouter du scandium dans l'aluminium, pour former l'alliage Al_3Sc, permet d'obtenir un alliage léger avec une dureté beaucoup plus élevée que celle de l'aluminium pur. Ces alliages à haute résistance mécanique sont intéressants pour des applications dans l'industrie aérospatiale [1].

Les composés intermétalliques sont un cas particulier d'alliages. Ils sont définis comme des phases solides contenant deux éléments métalliques distincts au moins [2]. À la différence des alliages métalliques classiques, leur structure cristallographique présente une phase unique, différente de celle des éléments purs le constituant, avec un ordre à longue portée [2]. Dans la famille des composés intermétalliques, une nouvelle classe de matériaux présentant une structure cristalline insolite et des propriétés physiques originales a suscité récemment un grand intérêt de la part de la communauté scientifique. Ce sont les « Alliages Métalliques Complexes » (CMAs, de l'anglais : « Complex Metallic Alloys »). Ces composés intermétalliques possèdent généralement des propriétés physiques très différentes des alliages « classiques », potentiellement prometteuses pour des applications technologiques novatrices dans de nombreux secteurs industriels. Par exemple, du point de vue mécanique, les surfaces des CMAs présentent une grande dureté et des bonnes propriétés tribologiques (faible coefficient de frottement et grande résistance à l'oxydation) [3, 4]. Du point de vue de la réactivité chimique, les surfaces des CMAs présentent une bonne résistance à l'oxydation. Ils sont également très intéressants en tant que catalyseurs (réaction de semi-hydrogénation de l'acétylène) [5 – 7].

Ce chapitre est une introduction succincte aux alliages métalliques complexes. Ici nous présentons également leur importance technologique dans différents domaines. En particulier, leurs propriétés mécaniques, électroniques et celles de leurs surfaces seront discutées. Enfin, les différents CMAs que l'on rencontrera dans ce mémoire seront présentés.

1.2 Définition des alliages métalliques complexes

La structure cristallographique des CMAs diffère de celle des alliages conventionnels par [8] (i) le nombre conséquent d'atomes dans la cellule unitaire (de quelques dizaines jusqu'à plusieurs milliers d'atomes), (ii) la présence d'agrégats atomiques de haute symétrie (généralement avec des symétries icosaédriques ou

décagonales, voir figure 1) et (iii) l'existence d'un certain désordre par rapport à la structure idéale. Dans le diagramme de phases des éléments constitutifs, le domaine de composition chimique d'existence des CMAs est généralement très étroit.

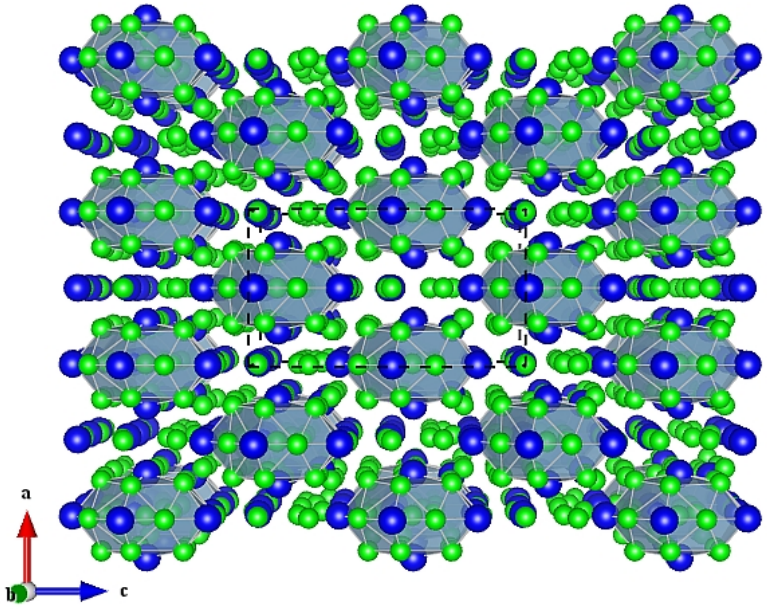


Figure 1 : Structure cristallographique de l'alliage métallique complexe $Al_{13}Co_4$ (phase orthorhombique) contenant 102 atomes par maille élémentaire [9]. Sa structure en clusters caractéristique, ainsi que sa maille élémentaire (lignes pointillées) sont présentées [45]. Les sphères vertes représentent les atomes d'aluminium et les sphères bleues, les atomes de cobalt.

Un cas limite des CMAs est celui des « *quasicristaux* » (QC), pour lesquels la maille élémentaire est de dimension infinie. Les QC possèdent un ordre à longue portée et des symétries « interdites » du point de vue de la cristallographie classique [10]. Les quasicristaux sont des systèmes apériodiques, incompatibles avec toute symétrie de translation. Cette dernière propriété rend impossible leur étude via des calculs *ab initio*, puisque ces derniers utilisent généralement les conditions périodiques aux limites.

Depuis la découverte des QC en 1982 par Dany Shechtman, et la première publication montrant un cliché de diffraction présentant une symétrie icosaédrique en 1984 [11], la communauté scientifique a réagi intensément et les travaux se sont multipliés dans toutes les directions : descriptions mathématiques, structure atomique, stabilité thermodynamique, propriétés électroniques, propriétés mécaniques, etc. [12]. Cependant, malgré plus de 2000 publications dédiées exclusivement à la détermination de la structure atomique des QC [10], la complexité des systèmes étudiés continue à être un challenge des points de vue mathématique, physique et chimique. Plusieurs questions fondamentales n'ont toujours pas de réponse concrète: « *Où sont les atomes ?* », « *Quels sont les mécanismes de formation des QC* ? », « *Qu'est ce qui est à l'origine de la stabilité des QC* » ou encore « *La structure des QC est-elle quasipériodique dans un sens strict ?* » [10]. Dans sa publication de 2004 [10], Walter Steurer déclare : « *Même 20 ans après la première publication ... et plus de 8000 publications sur le sujet, il n'y a toujours pas une seule structure de QC qui soit connue avec la fiabilité courante d'une analyse structurale standard* ».

L'absence de périodicité des quasicristaux est l'une des complications majeures de l'étude des QCs. Cela a motivé la communauté scientifique à chercher les clés pour comprendre le comportement des QCs dans des cristaux périodiques. Dans la famille des CMAs, un grand nombre de composés présentent des compositions et des propriétés voisines des QCs apériodiques. Ces intermétalliques sont en général des phases dites « *approximantes* » des systèmes quasicristallins : bien qu'elles présentent une structure périodique, les phases approximantes ont des environnements atomiques locaux voisins et des propriétés physiques proches de ceux des phases quasicristallines parentes [10]. De facto, les mêmes types de clusters atomiques formant les QC sont aussi présents dans les phases approximantes. On comprend alors que les phases approximantes soient essentielles pour élucider les propriétés des QC.

1.3 Croissance des alliages métalliques complexes

Les premiers quasicristaux observés correspondent à des phases métastables de la famille Al-Mn [11]. Ils étaient obtenus par la technique de trempe rapide depuis l'état liquide, avec une vitesse de refroidissement de plusieurs millions de Kelvin par seconde [13]. Cependant, cette technique ne permet pas l'obtention de monocristaux quasicristallins de grande taille. Ce n'est qu'à partir de 1988, avec la découverte des quasicristaux du type AlPdMn et AlCuFe [14], que des échantillons monocristallins de QC sont disponibles. Ces nouvelles phases quasicristallines ont été obtenues par des techniques standard de croissance de monocristaux [14]. Les techniques de tirage de Czochralski [15] et Bridgman [16] se basent sur le déplacement d'une interface liquide-solide, comme dans les techniques de trempe, mais avec une vitesse de déplacement extrêmement lente. Les grains quasicristallins ainsi obtenus présentent une très bonne qualité structurale et peuvent atteindre une taille de plusieurs centimètres [17]. A titre de comparaison, dans le cas des techniques de trempe, les grains des échantillons obtenus étaient d'une taille de l'ordre d'un micron [13].

1.4 Propriétés des alliages métalliques complexes

Aujourd'hui, les alliages métalliques complexes produits sont essentiellement constitués d'éléments métalliques tel que l'aluminium, et d'éléments de transition comme Mn, Pd, Cu, Fe, Co, Ni, Re, ... L'organisation structurale particulière des atomes dans les CMAs leur confère des propriétés physiques sensiblement différentes des propriétés typiques observées dans la plupart des métaux et des alliages simples.

1.4.1 Propriétés électriques

Du point de vue électronique, la plupart des intermétalliques à base d'aluminium sont considérés comme des phases dites de Hume-Rothery [18]. En particulier, ces phases présentent un minimum local proche du niveau de Fermi (E_F) dans leur densité d'états électroniques (DOS, de l'anglais : « Density of States ») [19]. Ce minimum est appelé « *pseudo-gap* » et est à l'origine de la stabilité des CMAs [18 – 20]. Le pseudo-gap est le résultat (i) de l'interaction aux limites de la sphère de Fermi avec la zone de Brillouin et de (ii) l'hybridation des orbitales *sp–d* [18, 19].

La diminution importante de la densité électronique au niveau de Fermi est à l'origine d'un certain nombre de propriétés atypiques des CMAs. Par exemple, en ce qui concerne les propriétés de transport électrique, les CMAs présentent des caractéristiques plus proches des semi-conducteurs que des métaux (figure 2) [21, 22] : (i) la résistivité mesurée à température ambiante est généralement bien plus élevée dans les CMAs que celle observée dans les métaux purs ou les alliages simples (voir figure 2) [22], (ii) la résistivité des CMAs augmente lorsque la qualité structurale augmente, contrairement à ce qui est observé dans le cas des métaux, (iii) une augmentation de la température implique une diminution de la résistivité dans le cas des CMAs (voir figure 2) [24, 26], contrairement à ce qui est observé pour les métaux [23], les électrons étant diffusés principalement par les défauts et les phonons dans un métal (un métal sans défaut est parfaitement conducteur à 0 K). Cette dernière remarque est valable aussi à très basse température (de 20 mK à 1 K) : des mesures de résistivité confirment que le QC AlPdRe est essentiellement isolant à ces températures [25]. Une explication concrète de ce comportement reste ouverte.

1.4.2 Propriétés mécaniques

Du point de vue mécanique, la plupart des CMAs présentent une dureté élevée [27], similaire à celle du silicium [28] et généralement plusieurs fois supérieure à celle des alliage simples à base d'aluminium (voir figure 4) [29]. Les CMAs présentent également un comportement fragile en fracture, ce qui les différencie des alliages simples. Par exemple, les duretés caractéristiques des alliages intermétalliques du type Al-Fe sont de l'ordre de celles des alliages légers ou des aciers martensitiques de haute gamme [23]. En revanche, les QCs de type icosaédrique sont très fragiles, ne pouvant pas résister à la propagation d'une fissure [23].

À haute température, les performances mécaniques des CMAs deviennent plus intéressantes. Au contraire des alliages haute performance utilisés dans l'aéronautique, qui perdent leurs caractéristiques dès 600-650 K, la résistance mécanique des CMAs observée à température ambiante persiste jusqu'à environ 950 K [23]. Au delà de 950 K, leur comportement devient ductile [23]. Dans les QC, cette ductilité est associée à la

création d'une grande densité de dislocations [23]. La propagation d'une dislocation dans un QC laisse une trace de son passage (champ de défauts ponctuels : *champ de phasons*), ce qui rend le QC de plus en plus ductile lorsqu'il est sollicité à hautes températures [22, 23].

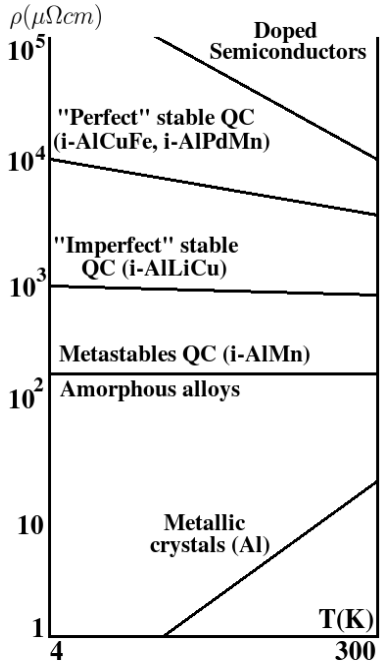


Figure 2 : Résistivité électrique de différents QC en fonction de la température, en comparaison à l'aluminium pur, à quelques alliages amorphes et semi-conducteurs [22].

1.4.3 Propriétés de surfaces

Les surfaces des QC possèdent une faible adhésion ainsi qu'un faible coefficient de frottement (d'environ 0,3 pour le QCs de type AlCuFe et i-AlPdMn selon les tests de pion-disque sous vide [26]). Ces propriétés sont reliées à l'énergie des surfaces mises en jeu. Dans les métaux et les alliages simples, l'énergie de surface est assez élevée, ce qui correspond à des forces de « collage » importantes [23]. La valeur estimée de l'énergie de surface γ_s des CMAs est généralement inférieure de celle de ses éléments constitutifs (voir tableau 1) [21, 22], ce qui est à l'origine de sa faible adhésion.

La plupart des surfaces de CMAs présentent aussi une remarquable résistance à la corrosion (voir figure 3). Cela leur confère, avec les propriétés déjà mentionnées, des propriétés tribologiques intéressantes pour des applications technologiques (voir figure 4). La résistance à l'oxydation des CMAs est due à la formation d'une couche d'oxyde « passivante » sur leurs surfaces, correspondant généralement à un oxyde amorphe

présentant parfois une composition similaire à l'oxyde Al_2O_3 [3, 4]. Ce comportement est typique des alliages à base d'aluminium. Cependant, contrairement aux alliages simples à base d'aluminium, cette couche est généralement moins épaisse dans le cas des CMAs, ne dépassant pas quelques nanomètres même à des températures proches du point de fusion de l'alliage [23]. L'origine des propriétés de surface des CMAs (faible adhésion, faible coefficient de frottement, bonne résistance à la résistance à la corrosion) reste encore une question ouverte [21]. Il est difficile de déterminer dans quelle mesure l'origine de ces propriétés se trouve dans la structure atomique particulière des QCs, ou jusqu'à quel point la rugosité et le degré d'oxydation des éléments présents à la surface sont déterminants. Cependant, on peut raisonnablement penser que ces propriétés sont liées à la structure électronique particulière des surfaces des CMAs.

Matériau	γ_s $[J.m^{-2}]$
Fe	2,2
Cu	1,78
Al	1,15
γ-Al_9Cu_4	1,0
β-$Al_{55}Cu_{30}Fe_{15}$	0,84
i-$Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$	0,55

Tableau 1 : Valeurs estimées de l'énergie de surface γ_s de quelques CMAs et de leurs éléments constitutifs [26].

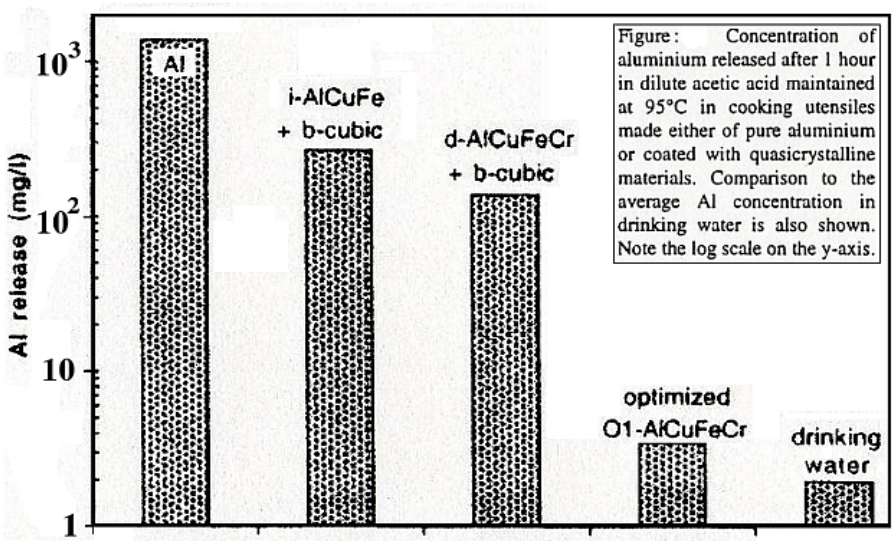


Figure 3 : Propriétés de corrosion des CMAs dans un milieu acide en comparaison de l'aluminium pur (mesurées par la perte d'aluminium en *mg/l*) [22]. La teneur d'aluminium dans l'eau de robinet est aussi présentée.

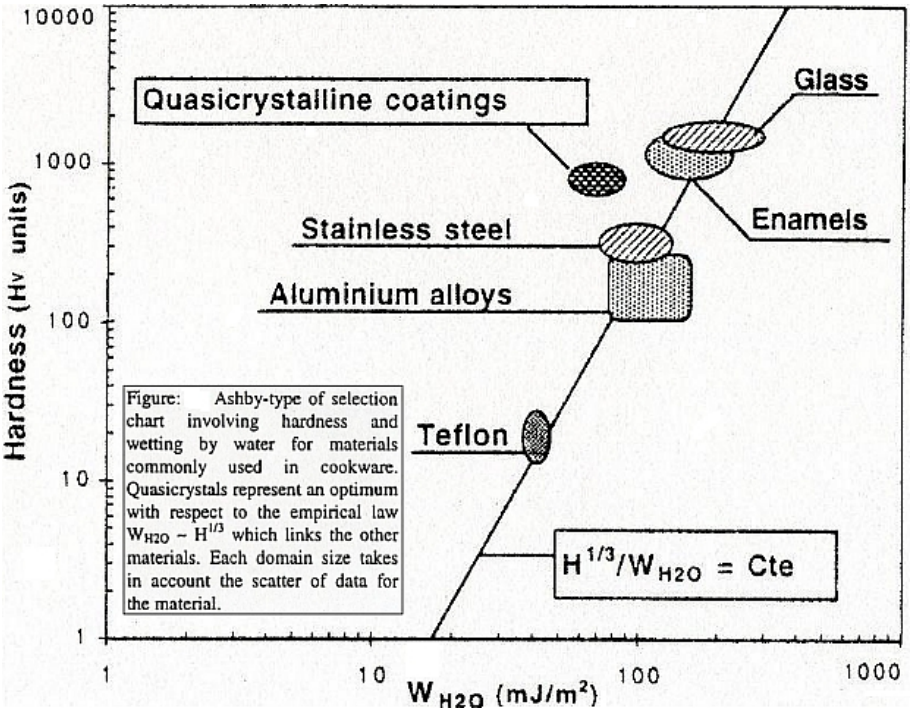


Figure 4 : Carte de sélection de matériaux selon leurs propriétés de dureté et de mouillage par l'eau pour le revêtement d'ustensiles de cuisine [22].

Réactivité des surfaces des CMAs

Les propriétés chimiques des surfaces des CMAs peuvent être vues comme une combinaison des propriétés déjà décrites. Les CMAs à base d'aluminium présentent une surface recouverte d'oxyde d'aluminium, ce qui réduit leur réactivité chimique de surface (de la même façon que ce qui se passe dans plusieurs QC qui présentent des propriétés anticorrosives). De plus, pour un grand nombre de CMAs, le fait d'être composés d'éléments de transition et de posséder une structure atomique de surface particulière, donne lieu à des propriétés intéressantes vis-à-vis de la catalyse hétérogène. Cette réactivité chimique spécifique [5 – 7, 30] est liée à la structure électronique particulière des CMAs qui présentent des états électroniques de surface plus ou moins localisés [31]. En utilisant des surfaces d'alliages métalliques complexes de composition et de structure données, il est envisageable de pouvoir contrôler la réactivité des catalyseurs et d'obtenir une exaltation de l'activité et de la sélectivité [32].

Dans le cas de la réaction de semi-hydrogénation d'acétylène, il a été montré que les composés intermétalliques PdGa, Pd_2Ga et Pd_3Ga_7 stabilisent les sites actifs du palladium et augmentent la sélectivité de l'acétylène au cours de la réaction [33]. Ces

résultats sont liés à la stabilité des surfaces, ainsi qu'à l'isolement du Pd en surface [33, 34]. Très récemment (2009 – 2010), M. Armbruster *et al.* ont montré que le composé $Al_{13}Co_4$ (phase orthorhombique) présente des performances exceptionnelles (sélectivité et conversion) pour la semi-hydrogénation de l'acétylène [35, 36]. D'un point de vue théorique, une première étude d'adsorption sur la surface (100) du composé $Al_{13}Co_4$ a été réalisée par M. Krajčí et J. Hafner [37]. Cette étude confirme l'efficience du composé $Al_{13}Co_4$ comme catalyseur hautement sélectif, et démontre que les sites actifs du modèle utilisé pour simuler la surface sont le résultat de la complexité structurale spécifique de surface ainsi que de leur composition chimique. Ce CMA est un matériau très prometteur pour de nouvelles applications technologiques dans le domaine de la catalyse, sans l'inconvénient du coût élevé des catalyseurs à base de palladium utilisés de nos jours.

1.5 Les composés intermétalliques à base d'aluminium et cobalt

Réaliser une étude sur les surfaces des alliages intermétalliques du système binaire Al-Co se révèle particulièrement intéressant pour élucider les relations éventuelles entre la complexité structurale d'un alliage du type Al-TM (TM, de l'anglais: « Transition Metal ») et ses propriétés atomiques et électroniques de surface, puisque le diagramme de phases du système Al-Co (figure 5) contient plusieurs intermétalliques avec une complexité structurale croissante [38, 39].

La figure 5a montre le diagramme de phases des alliages binaires à base d'aluminium et cobalt. On distingue sur ce diagramme les phases *B2*-AlCo, Al_5Co_2, Al_9Co_2 ainsi que la phase de l'alliage binaire o-$Al_{13}Co_4$. La phase *B2*-AlCo est considérée comme un alliage « simple » qui cristallise dans le système cubique (structure CsCl, 2 atomes par maille élémentaire [40]). Les systèmes Al_9Co_2 (monoclinique, 22 atomes par maille élémentaire [41]), Al_5Co_2 (hexagonale, 28 atomes par maille élémentaire [42]) et o-$Al_{13}Co_4$ (orthorhombique, 102 atomes par maille élémentaire [9]) présentent des empilements de clusters, ce qui est typique des alliages métalliques complexes. Ces alliages contiennent également un grand nombre d'atomes par maille élémentaire en comparaison de la phase *B2*-AlCo.

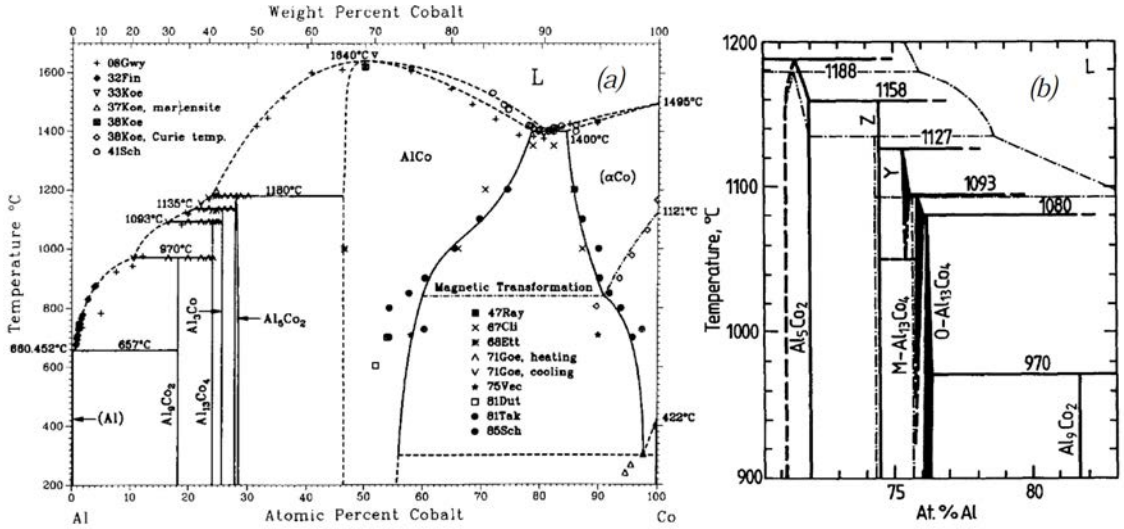


Figure 5 : a) Diagramme de phases des alliages binaires Al-Co donné en pourcentage atomique de cobalt [38]. b) Agrandissement du diagramme de phases des alliages binaires Al-Co du côté riche en aluminium [39].

La figure 5b permet de détailler une partir du diagramme de phases. À la différence de l'alliage simple *B2*-AlCo, les phases Al_5Co_2 et Al_9Co_2 ainsi que la phase monoclinique m-$Al_{13}Co_4$ et la phase orthorhombique o-$Al_{13}Co_4$, existent sur un domaine très étroit de composition, rendant difficile l'obtention des échantillons monocristallins. La croissance du monocristal Al_5Co_2, par exemple, nécessite un contrôle de la température et de la composition extrêmement précis pour passer de la phase liquide à la phase de formation de l'alliage (il existe seulement une fenêtre d'environ 50°C) [46].

Dans cette thèse, nous évaluons la complexité de chaque système par le nombre d'atomes par maille élémentaire. Les systèmes o-$Al_{13}Co_4$ et m-$Al_{13}Co_4$ sont alors les structures les plus complexes (102 atomes par maille élémentaire). Ce sont, avec la phase Al_5Co_2, des phases approximantes des quasicristaux décagonaux AlNiCo [43, 44]. Les principales caractéristiques cristallographiques de chaque système étudié sont regroupées dans la figure 6.

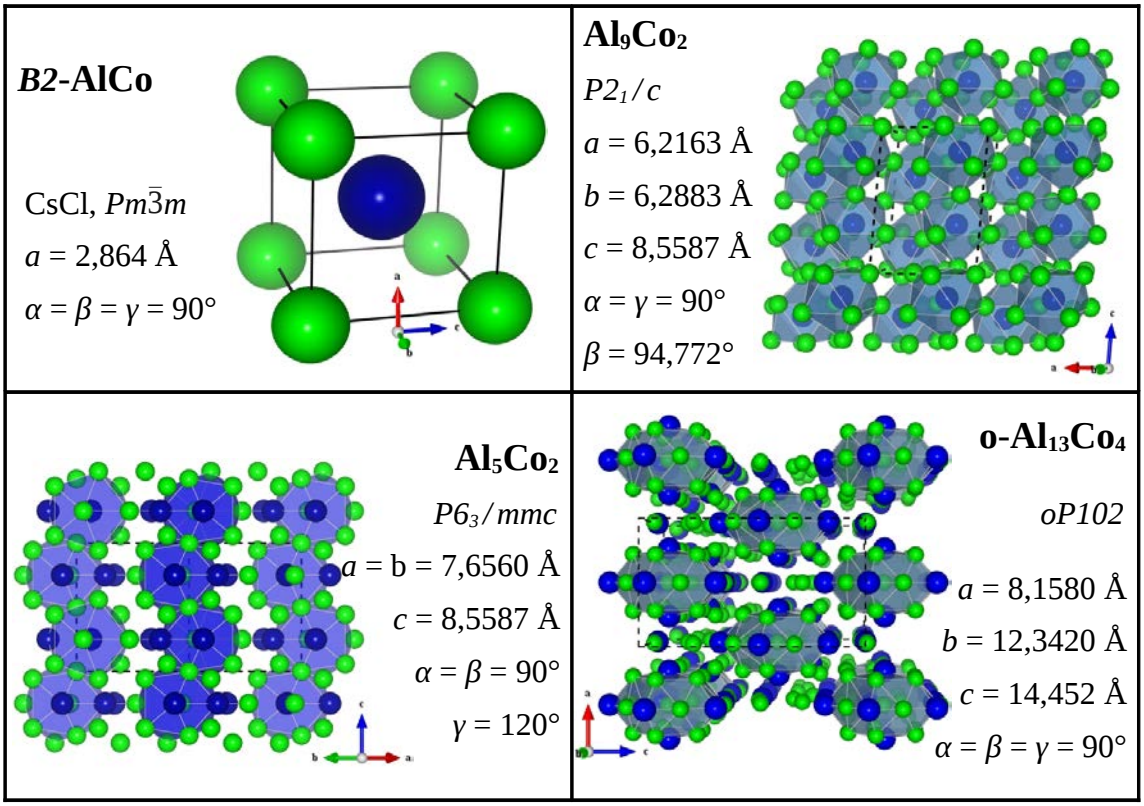


Figure 6 : Données cristallographiques des composés intermétalliques B2-AlCo [40], Al_9Co_2 [41], Al_5Co_2 [42] et o-$Al_{13}Co_4$ [9]. La structure en cluster caractéristique, ainsi que la maille élémentaire (lignes pointillées) sont présentées pour chaque structure [45]. Les sphères vertes représentent les atomes d'aluminium et les sphères bleues, les atomes de cobalt.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu que les alliages métalliques complexes présentent des propriétés quelquefois étonnantes par rapport aux alliages classiques. Pour comprendre le rôle que jouent la complexité structurale, la nature chimique et la structure électronique résultante dans les propriétés physiques et chimiques des CMAs, une approche au niveau atomique est essentielle. En combinant les résultats expérimentaux obtenus par l'équipe aux calculs *ab initio* réalisés dans cette thèse, nous proposerons une description plus complète de la structure atomique et électronique des surfaces des alliages binaires Al-Co considérés afin de comprendre leur réactivité chimique.

Références

[1] Z. Ahmad, « *The properties and application of scandium-reinforced aluminum* », *JOM*, **55** (2) (2003) p. 35.

[2] G. E. R. Schulze, « *Metallphysik* », Akademie-Verlag, Berlin (1967).

[3] J.-M. Dubois, P. Brunet, W. Costin and A.J. Merstallinger, Non-Cryst. Solids, **334-335**, (2004) p. 475.

[4] J.-M. Dubois, « *Useful Quasicrystals* », World Scientific Pub Co. Inc., Singapore (2005).

[5] C. Jenks and P.A. Thiel, Jour. of Mol. Catalysis A: Chemical, **131** (1998) p. 301.

[6] A. Tsai and M. Yoshimura, Applied Catalysis, **214** (2001) p. 237.

[7] M. Yoshimura and A. P. Tsai, Journal of Alloy and Compounds, **342** (2002) p. 451.

[8] T. Tanabe, S. Kameoka and A. P. Tsai, Catalysis Today, **111** (2006) p. 153.

[9] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner and K. Peters, J. Alloys Compd., **206** (1994) p. 243.

[10] W. Steurer, Z. Kristallogr., **219** (2004) p. 391.

[11] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett., **53**, (1984) p. 1951.

[12] D. Gratias, « *Les quasicristaux : quinze ans après, quelques énigmes subsistent …* », Revue du réseau Polytechnique, N°572 (2002).

[13] H.U. Nissen, R. Wessicken, C. Beeli and A. Csanady, Phil. Mag. B, **57** (1988) p.587.

[14] A.P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Trans. JIM, **29** (1988) p.251.

[15] http://www.janczochralski.com/

[16] Thierry Duffar (Editor), « *Crystal Growth Processes Based on Capillarity: Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques* », Wiley-Blackwel (2010).

[17] M. de Boissieu, M. Durand-Charre, P. Bastie, A. Carabelli, M. Boudard, M. Bessiere, S. Lefebvre, C. Janot and M. Audier, Phil. Mag. Lett., **65** 3 (1992), p. 147.

[18] G. Trambly de Lassardière, D. Nguyen-Manh and D. Mayou, Progress in Materials Science, **50** Issue 6 (2005) p. 679.

[19] U. Mizutani, « *Introduction to the electron theory of metals* », Cambridge University Press (2001).

[20] E. Belin-Ferré (Editor), « *Surface properties and engineering of complex intermetallics* », Book series on CMAs – Vol. 3, World Scientific, (2010) Singapore.

[21] R. Addou, Thèse de doctorat : « *Surface d'alliages métalliques complexes : structure, propriétés et nanostructuration* », INPL – Nancy (2010).

[22] E. Belin-Ferré, C. Berger, M. Quiquandon and A. Sadoc (Editors), « *Quasicrystals: Current Topics* », World Scientific Publishing, Singapore (2000).

[23] J.-M. Dubois, « *Les propriétés des quasicristaux* », Pour la science N°**266** (1996).

[24] E. Belin-Ferré, M. Klansek, Z. Jaclic, J. Dolinsek, J. M. Dubois. J. Phys.: Condens. Matter, **17** (2005) p. 6911.

[25] J. Delahaye, J.P. Brison and C. Berger, Phys. Rev. Lett., **19** (1998) p. 4204.

[26] E. Belin-Ferré (Editor), « *Basics of thermodynamics and phase transitions in complex intermetallics* », Book series on CMAs – Vol. 1, World Scientific, (2008) Singapore.

[27] L. Bresson, « *Lectures on Quasicrystals* », ed. By F. Hippert and D. Gratias (1994) p.549.

[28] S.B. Bahduri and J.A. Sekhar, Nature, 327 (1987) p. 609.

[29] U. Köster, W. Liu, H. Liebertz and M. Michel, J. Non-Cryst. Solids, **153-154** (1993) p. 466.

[30] B. Phung Ngoc, C. Geantet, M. Aouine, G. Bergeret, S. Raffy, S. Marlin, Inter. J. of Hydrogen Energy, **33** (2008) p. 1000.

[31] J. Ledieu, P. Unsworth, T.A. Lograsso, A.R. Ross and R. McGrath, Phys. Rev. B, **73** (2006) 012204.

[32] A. Gross, Topics in Catalysis, **37** (2006) p. 2939.

[33] M. Ambrüster, K. Kovnir, M. Behrens, D. Teschner, Yu. Grin and R. Schlögl, J. Am. Chem. Soc., **132** (42) (2010) p. 14745.

[34] J. Osswald, R. Giedigkeit, R.E. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Yu. Grin and R. Schlögl, Journal of Catalysis, **258** (2008) p. 219.

[35] M. Armbrüster, Yu. Grin and R. Schlögl, 1st International conference on Complex Metallic Alloys and their Complexity, Nancy – France (2009).

[36] M. Armbrüster Yu. Grin and R. Schlögl, 1st C-MAC Days conference, Dresden – Germany (2010).

[37] M. Krajčí and J. Hafner, Journal of Catalysis **278**, (2011) p. 200.

[38] A.J. McAlister, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **10** N°6 (1989).

[39] B. Grushko, R. Wittenberg, K. Bickmann, C. Freibourg, J. Alloys Compd., **233** (1996) p. 279.

[40] P. Villars, L.D. Calvert and W.B. Pearson, « *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases* », Metals Park – American Society for Metals ed., (1985).

[41] M. Boström, H. Rosner, Y. Prots, U. Burkhardt and Yu. Grin, Z. Anorg. Allg. Chem., **631** (2005) p.534.

[42] U. Burkhardt, M. Ellner, Yu. Grin, and B. Baumgartner, Powder Diffraction, **13** (3)

(1998) p. 159.

[43] J. Grin U. Burkhardt et M. Ellner, J.Alloys Compd., **206** (1994) p. 243.

[44] K. Hiraga, M. Kaneko, Y. Matsuo and S. Hashimoto, Philosophical Magazine B, 67 N°2 (1993) p. 193.

[45] Toutes les images ont été réalisées avec le code VESTA: K. Momma and F. Izumi, « *VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis* », J. Appl. Crystallogr., **41** (2008) p. 653.

[46] M. Hahne, 1st C-MAC Days conference, Dresden – Germany (2010).

II – Chapitre :

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et application pratique

2.1 Introduction

Il existe une grande variété de méthodes de calcul pour traiter des systèmes à plusieurs électrons. Initialement, les méthodes *ab initio* les plus couramment utilisées étaient basées sur l'approximation de Hartree-Fock (HF) [1–3]. Mais celles-ci ont été progressivement délaissées – les limites de ces méthodes résident essentiellement dans la nécessité d'utiliser des bases de taille importante pour obtenir des résultats avec une précision convenable [4] – au profit de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais « Density Functional Theory ») [5–7]. Les méthodes de calcul basées sur la DFT sont devenues un outil standard, souvent complémentaire d'une approche expérimentale, pour la compréhension des propriétés chimiques et physiques des molécules, des agrégats et des solides à l'échelle atomique. Les calculs basés sur la DFT sont beaucoup plus rapides que ceux utilisant les méthodes de calcul HF et donnent des résultats avec une bonne précision [6].

La première partie de ce chapitre comporte une présentation succincte du formalisme de la DFT[1]. La première section positionne le problème à résoudre : l'équation pour *N* électrons en interaction. La deuxième section détaille les bases théoriques. La troisième section présente la mise en œuvre pratique de la DFT dans le code de calcul utilisé. Nous montrerons que l'obtention de résultats valides nécessite la mise au point de certains paramètres, liés au traitement numérique. La quatrième section donne un exemple d'étude réalisée en utilisant le formalisme de la DFT: la détermination de la structure atomique et électronique des systèmes massifs *B2*-AlCo, Al_5Co_2, Al_9Co_2 et o-$Al_{13}Co_4$.

2.2. Le problème à *N* électrons

La compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux nécessite la description précise de leur structure à l'échelle atomique [10]. Pour déterminer les propriétés structurales et électroniques d'un système à *N* électrons (on prendra ici, pour simplifier, un système non polarisé en spin) il est nécessaire de déterminer la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)$ de ce système (où $\vec{r}_i$ représente la position de chaque électron *i*), qui est solution de l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad (1)$$

1 Pour un traitement plus complet de la DFT : voir les références [5–9].

En utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) [11, 12], qui consiste à considérer que les noyaux atomiques sont fixes[2], nous pouvons décrire le système à N électrons (masse m_e et charge e) en interaction avec un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, en l'absence de champs externes électrique et gravitationnel, à l'aide de l'Hamiltonien non-relativiste $\hat{H}$ suivant :

$$\hat{H}=\underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e}\sum_i^N \nabla_i^2}_{T}+\underbrace{\sum_i^N v(\vec{r}_i)}_{V_{ext}(\vec{r})}+\underbrace{\frac{1}{2}\sum_i^N\sum_{j\neq i}^N \frac{e^2/4\pi\epsilon_0}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}}_{V_{ee}} \tag{2}$$

Dans cet Hamiltonien, T dénote l'énergie cinétique du système et V_{ee} l'interaction entre les électrons. Dans l'équation (2), on a fait abstraction de l'interaction noyau-noyau : dans le cadre de l'approximation de BO, c'est un terme constant paramétré par les positions atomiques fixées. Le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ représente l'interaction entre les électrons et les noyaux (les noyaux sont indexés par α) :

$$v(\vec{r}_i)=-\sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{\vec{r}_{i\alpha}} \tag{3}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger n'a généralement pas de solutions analytiques. La principale difficulté vient du terme d'interaction entre les électrons V_{ee}. La DFT représente une alternative pour résoudre ce problème.

2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'idée principale de la DFT est d'écrire l'énergie d'un système électronique en fonction de sa densité électronique. Pour un système à N électrons, $\rho(\vec{r})$ dénote la densité électronique totale en un point $\vec{r}$ de l'espace (où $\int \rho(\vec{r})\,d\vec{r}=N$). L'énergie totale électronique de l'état fondamental E est une fonctionnelle de la densité électronique, c'est-à-dire que pour une fonction $\rho(\vec{r})$ donnée il y a seulement une valeur de E correspondante. E est ainsi une fonction arbitraire qui peut être déterminée seulement connaissant la fonction de la densité électronique :

$$E=E[\rho(\vec{r})] \tag{4}$$

La DFT repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) [13] qui s'appliquent à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et dont l'état fondamental est non dégénéré.

2 Cette approximation se justifie par la masse beaucoup plus grande des noyaux par rapport aux électrons ($m_{noyau}/m_e \sim 2000 \gg 1$).

Le premier théorème de HK nous dit que la densité électronique :

$$\rho(\vec{r})=N\int|\Psi_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2,....,\vec{r}_N)|^2\,d\vec{r}_1\,d\vec{r}_2...d\vec{r}_N \tag{5}$$

du système, dans son état fondamental non-dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$.

Le deuxième théorème nous dit qu'il existe un fonctionnelle universelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et qui s'écrit :

$$F[\rho(\vec{r})]=\langle\Psi_0|T+V_{ee}|\Psi_0\rangle=T[\rho(\vec{r})]+V_{ee}[\rho(\vec{r})] \tag{6}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité qui s'écrit :

$$E=E[\rho(\vec{r})]=F[\rho(\vec{r})]+\int d\vec{r}\,V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \tag{7}$$

et dont les propriétés sont :

- La valeur minimale de $E[\rho(\vec{r})]$ est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (éq. (5)).
- La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

En s'appuyant sur le fait que ses théorèmes sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée de considérer un système fictif de N électrons indépendants (V_{ee} = 0) dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales $\Psi_i(\vec{r})$ des électrons et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

L'équation de Schrödinger à N électrons en interaction peut être alors remplacée par un ensemble de N équations : une pour chaque orbitale $\Psi_i(\vec{r})$. De cette manière, nous obtenons des pseudo-équations de Schrödinger, les équations de Kohn-Sham (en faisant $\hbar=1$, $m_e=1$, $\epsilon_0=1$ et $e=1$), qui prennent la forme :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r})=\varepsilon_i\cdot\Psi_i(\vec{r}) \tag{8}$$

où

$$V(\vec{r})=V_{ext}(\vec{r})+V_H(\vec{r})+V_{xc}(\vec{r}) \tag{9}$$

avec $V_H(\vec{r})$ le potentiel de Hartree :

$$V_H(\vec{r})=\frac{1}{4\pi}\int\frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}d\vec{r}\,' \tag{10}$$

et E_{xc} la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, telle que :

$$V_{xc}(\vec{r})=\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \tag{11}$$

Notons ici que le terme d'énergie cinétique $T_s[\rho(\vec{r})]$ du système fictif :

$$T_s[\rho(\vec{r})]=-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\int \tilde{\Psi}_i(\vec{r})\nabla^2\Psi_i(\vec{r})d\vec{r} \tag{12}$$

n'est pas égal à l'énergie cinétique du système réel.

L'énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction qui était négligée dans le cas du système fictif d'électrons indépendants :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})]=T[\rho(\vec{r})]-T_s[\rho(\vec{r})]+V_{ee}[\rho(\vec{r})]-V_H[\rho(\vec{r})] \tag{13}$$

Pour résoudre le système d'équations (8), Kohn et Sham (KS) ont utilisé le principe variationnel avec les contraintes [5, 6, 14] :

$$\int \tilde{\Psi}_i(\vec{r})\Psi_j(\vec{r})d\vec{r}=\delta_{ij} \tag{14}$$

et

$$N=\int \rho(\vec{r})d\vec{r} \tag{15}$$

Cela conduit à introduire le multiplicateur de Lagrange μ tel que :

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})}\left[E[\rho(\vec{r})]-\mu\int\rho(\vec{r})d\vec{r}\right]=0 \tag{16}$$

soit :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}=\mu \tag{17}$$

En faisant ceci, Kohn et Sham ont pu séparer $F[\rho(\vec{r})]$ en différentes parties, et l'équation (7) pour $E[\rho(\vec{r})]$ prend donc la forme :

$$E[\rho(\vec{r})]=T_s[\rho(\vec{r})]+\frac{1}{8\pi}\int\int\frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}d\vec{r}\,d\vec{r}\,'+E_{xc}[\rho(\vec{r})]+\int\rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \tag{18}$$

L'équation (18) donne une définition de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Maintenant, nous pouvons réécrire l'équation (17) en termes d'un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$:

$$\frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) = \mu \tag{19}$$

où

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi}\int \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d\vec{r}\,' + V_{xc}(\vec{r}) \tag{20}$$

Enfin, l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental, E_0 et $\rho_0(\vec{r})$, peuvent être déterminées par la résolution d'un système d'équations à un électron :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) - \varepsilon_i\right)\Psi_i(\vec{r}) = 0 \tag{21}$$

La densité électronique est déduite de :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \tag{22}$$

Les équations (20) et (21) doivent être résolues d'une façon auto-cohérente avec l'équation (22).

2.3.1 Méthode de l'approximation locale de la densité électronique (LDA)

La DFT nécessite la connaissance de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Malheureusement [5], seulement quelques fonctions $V_{xc}(\vec{r})$, pour des systèmes avec un faible nombre d'atomes, ont été obtenues numériquement. La DFT serait donc *a priori* inutile.

L'approximation de la densité locale (LDA, de l'anglais « Local Density Approximation ») [15, 16], permet de transformer la théorie DFT exacte mais inutile en une théorie approchée mais très utile. La LDA est la plus simple des approximations pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \tag{23}$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est une fonction de la densité locale qui correspond à l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule dans un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$. Donc, le potentiel $V_{xc}(\vec{r})$ devient :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r})\frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \tag{24}$$

où la fonction $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ peut être séparée en deux termes, un terme d'échange et un terme de corrélation, selon :

$$\varepsilon_{xc}(\rho)=\varepsilon_x(\rho)+\varepsilon_c(\rho) \tag{25}$$

La contribution d'échange pour un gaz homogène d'électrons est bien connue et elle est donnée par la fonctionnelle de l'énergie d'échange de Dirac [17, 18] :

$$\varepsilon_x(\rho)=-\frac{3}{4}\left[\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right]^{1/3} \tag{26}$$

Le terme de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ est calculé précisément par des méthodes du type Monte Carlo [16, 19].

En conclusion, les équation de KS peuvent être écrites comme :

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2+V_{ext}(\vec{r})+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int\frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}d\vec{r}\,'+V_{xc}^{LDA}(\vec{r})\right]\Psi_i=\varepsilon_i\Psi_i \tag{27}$$

L'approximation LDA fonctionne étonnamment bien alors que c'est une approximation assez rudimentaire. Elle est cependant inappropriée dans les systèmes où les électrons sont fortement corrélés comme par exemple dans des systèmes possédant des orbitales de type *d* et *f*. Dans ce genre de systèmes, la corrélation peut modifier la nature de l'état fondamental et l'approximation LDA, dérivée à partir d'un gaz homogène d'électrons, est insatisfaisante. La LDA s'applique généralement bien dans des systèmes dans lesquels la densité électronique n'a pas de variation trop importantes, mais il reste difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes hautement inhomogènes.

2.3.2 Méthode de l'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une deuxième approximation utilisée pour résoudre les équations de KS est celle du gradient généralisé (GGA, de l'anglais « Generalized Gradient Approximation ») [20, 21], qui prend en compte la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et l'amplitude de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ en chaque point. Cette approche fait appel à des fonctions de différentes formes pour réduire les fortes variations des gradients des densités électroniques de chaque élément chimique, tout en préservant ses propriétés. Dans l'approximation GGA, l'énergie d'échange et corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}),|\nabla\rho(\vec{r})|,...]=\int\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}),|\nabla\rho(\vec{r})|,...)d\vec{r} \tag{28}$$

De nombreuses fonctionnelles d'échange sont proposées pour satisfaire des conditions limites, d'échelle ou expérimentales. Parmi elles, on peut citer celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [21] ou celles dérivées de la fonctionnelle de Becke [22–24]. Le choix de la fonctionnelle reste toujours lié au type de matériau à étudier (conducteur, semi-conducteur, etc...) ainsi qu'au type d'étude : surface, massif, molécule, etc.

Tout au long de cette thèse, nous avons choisi de travailler en utilisant l'approximation GGA avec la fonctionnelle PBE. En effet, les systèmes étudiés sont des intermétalliques contenant des atomes d'aluminium et des métaux de transition (Co et Fe). Un deuxième argument pour justifier notre choix se base sur le fait que nous travaillons avec différentes configurations : atomes isolés, systèmes massifs et leurs surfaces. C'est la fonctionnelle PBE dans l'approximation GGA qui répond le mieux au challenge de produire de bons résultats à la fois pour des petits systèmes tels que des atomes et molécules et pour des systèmes périodiques étendus tels que des solides et leur surfaces [25].

2.3.3 Calcul auto-cohérent

Dans la section précédente, nous avons montré que la détermination de la structure électronique d'un système à N électrons à l'aide de la DFT utilise une résolution auto-cohérente (éqs. (20), (21) et (22)). Le point de départ d'un tel calcul est la structure cristalline ou plus généralement les positions atomiques dans une maille élémentaire donnée. Pour chaque type d'atome du système étudié, la densité de charge est calculée en résolvant l'équation de Schrödinger pour un atome isolé. Puis, les positions des atomes dans le système étant données, les densités de charges atomiques sont superposées. Cela permet la détermination de la densité initiale du cristal ρ_{init}, qui est le point de départ du cycle auto-cohérent.

Le cycle auto-cohérent peut être décrit par les étapes suivantes :

1. Une base d'orbitales atomiques est choisie pour exprimer les fonctions Ψ_i de KS comme :

$$\Psi_i = \sum_k^M C_{i,k} \cdot \varphi_k \tag{29}$$

Ici *M* détermine la taille de la base d'ondes planes utilisée.

2. La densité électronique initiale est déterminée :

$$\rho_{init} = \rho(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \tag{30}$$

3. La densité électronique calculée ρ_{init} est utilisée dans les équations de KS pour déterminer le Hamiltonien $\hat{H}$ (le potentiel est calculé à partir de ρ_{init}, en résolvant numériquement l'équation de Poisson).

4. Un fois $\hat{H}$ obtenu, il faut résoudre les équations de KS pour obtenir les *nouvelles* fonctions $\{\Psi_i(\vec{r})\}$ et les valeurs propres ε_i correspondantes (résolution d'un système d'équations aux valeurs propres par diagonalisation).

5. La *nouvelle* fonction $\Psi_i(\vec{r})$ est utilisée pour calculer la densité $\rho_{fin}(\vec{r})$. Les densités ρ_{init} et ρ_{fin} sont comparées. Si elles sont différentes (*a priori* c'est le cas dans les premières itérations), une *nouvelle* ρ_{init} est déterminé en mélangeant ρ_{init} et ρ_{fin}.

6. La *nouvelle* densité ρ_{init} sera utilisée pour résoudre un nouvel ensemble d'équations KS. Cette procédure est répétée en continu jusqu'à arriver à une certaine convergence.

7. Une fois que la valeur finale de $\rho(\vec{r})$ est obtenue, l'énergie du système peut être calculée en utilisant l'équation (17) pour l'approximation LDA ou GGA.

Une fois les bases théoriques établies, l'efficacité de la DFT est basée sur la façon de résoudre d'une manière auto-cohérente les set d'équations de KS. L'idée générale de la plupart des techniques utilisées aujourd'hui est d'écrire $\Psi_i(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions, ce qui est strictement une approximation, puis de trouver les valeurs propres de la matrice correspondante. Le fait de travailler avec des structures périodiques, permet l'utilisation systématique du théorème de Bloch. Les fonctions d'onde s'écrivent alors sous la forme $u_{\vec{k}}(\vec{r})\cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, où $\vec{k}$ échantillonne la première zone de Brillouin de l'espace réciproque. Cette manière d'exprimer les fonctions d'onde réduit de façon significative la matrice de diagonalisation (étape 4 de l'algorithme décrit précédemment). Une deuxième façon de réduire les coûts de calcul est de considérer que les électrons de valence sont *en principe* les seuls responsables de la liaison chimique.

La base sur laquelle sont développées les $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est une base d'ondes planes pour le code de calcul utilisé dans cette thèse. Cette décomposition est associée à l'utilisation de *pseudo-potentiels* pour représenter l'interaction entre les électrons de valence et le noyau atomique écranté par les électrons du cœur (dans cette thèse nous avons utilisé les pseudo-potentiels PAW (*Projector Augmented Waves*) liés aux pseudo-potentiels US (*Ultra-Soft*), introduits par Vanderbilt [26]). L'utilisation de pseudo-potentiels permet de réduire le nombre d'onde planes utilisées dans le développement. Les méthodes basées sur la DFT sont devenues très performantes en raison de l'amélioration substantielle des algorithmes pour résoudre les équations de KS d'une façon auto-cohérente, qui permettent de traiter des systèmes contenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes.

2.4 Code de calcul et mise au point préliminaire des calculs

Les calculs que nous avons réalisés et dont les résultats sont présentés dans les pages suivantes, ont été menés avec le code VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) développé depuis 1991 à l'Institut de Physique Théorique de l'Université Technique de Vienne par Kresse, Furthmüller et Hafner [26-31]. VASP est un code dit *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui nous permet notamment d'avoir accès à l'énergie de l'état fondamental d'un système, ainsi qu'aux forces s'exerçant sur les atomes. Les fonctions propres sont développées sur une base d'ondes planes et les potentiels des différents atomes sont donnés par les pseudo-potentiels appropriés de chaque élément. Ce code permet de résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente et il peut être utilisé par différents types de machines, y compris sur un système de machines en parallèle en utilisant l'interface *Message Passing Interface (MPI)*, ce qui réduit drastiquement le temps de calcul.

Bien que la théorie soit *ab initio*, son implémentation numérique introduit certains paramètres de calcul liés au traitement des fonctions d'onde dans les équations de KS. Pour obtenir un résultat valide, il est nécessaire que la propriété que l'on souhaite évaluer, l'énergie totale E_{tot} d'un système donné par exemple, soit indépendante de la valeur des paramètres de calcul. Les principaux paramètres qui gouvernent la résolution du système d'équations de KS, donc la convergence du calcul, sont : (i) l'énergie de coupure E_{cut}, qui détermine la taille de la base d'ondes planes utilisées; (ii) le maillage de *points k*, qui correspond au nombre de points *k* décrivant l'espace réciproque; et (iii) le *smearing*, paramètre qui gère le remplissage des électrons dans les niveaux d'énergie calculés.

Une étape initiale de calcul, sur les systèmes massifs (bulk) étudiés, nous a permis de fixer ces paramètres de convergence pour la propriété énergie totale E_{tot} d'un système donné. Pour cela, on doit faire des séries de calculs de l'énergie totale E_{tot} en faisant varier chacun des paramètres (un à la fois) pour obtenir une convergence ciblée de la quantité choisie. Les tests réalisés sont présentés dans la suite.

2.4.1 Énergie de coupure E_{cut}

Pour calculer l'énergie totale d'un système E_{tot}, nous avons décomposé les états $\Psi_i(\vec{r})$ sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions de base orthonormales, avec une base d'ondes planes :

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} u_{j,\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \qquad (31)$$

Les fonctions $u_{j,\vec{k}}(\vec{r})$ ont la périodicité du réseau cristallin et elles peuvent se décomposer en série de Fourier :

$$u_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} v_{j,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \tag{32}$$

où $\vec{G}$ couvre tous les vecteurs du réseau réciproque et les $v_{j,\vec{k}}(\vec{G})$ sont les composantes des fonctions d'onde dans l'espace réciproque. Pour des calculs numériques, cette somme est limitée à un nombre fini de termes. En effet, seules les ondes planes avec une énergie cinétique inférieure à une certaine valeur de coupure E_{cut} sont conservées :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \leqslant E_{cut} \tag{33}$$

La valeur de E_{cut} détermine la taille de la base d'ondes planes utilisées pour résoudre les équations de KS. Elle joue un rôle important dans la précision et la durée du calcul : plus la base d'ondes planes est grande, plus la durée des calculs sera longue. L'énergie de coupure E_{cut} dépend sensiblement du type d'élément chimique du système considéré, des pseudo-potentiels correspondants, ainsi que de la taille et de la forme de la cellule élémentaire.

Les tests réalisés pour les systèmes massifs *B2*-AlCo et Al_9Co_2 sont présentés sur la figure 1. La variation de l'énergie totale de ces systèmes massifs en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} montre que pour le système massif Al_9Co_2, la différence $|E_{tot}(E_{cut}) - E_{tot}(400\,eV)| < 5\,meV$ pour $350\,eV \leqslant E_{cut} \leqslant 400\,eV$. Pour le cas du système *B2*-AlCo, $|E_{tot}(E_{cut}) - E_{tot}(600\,eV)| < 1\,meV$ pour $400\,eV \leqslant E_{cut} \leqslant 600\,eV$. Pour tous les systèmes étudiés dans la suite (à l'exception du système *B2*-AlCo, où nous avons utilisé E_{cut} = 450 *eV*) nous avons adopté une valeur de E_{cut} = 350 *eV*.

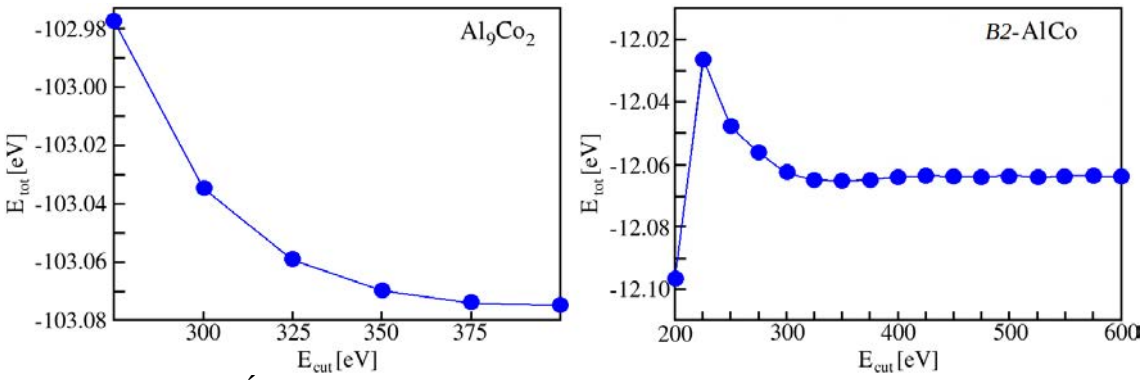


Figure 1 : Énergie totale E_{tot} *vs* énergie de coupure E_{cut} pour les systèmes massifs Al_9Co_2 et *B2*-AlCo respectivement (*smearing* $\sigma = 0{,}1$ *eV*, *points k* : voir tableau 1).

2.4.2 Maillage de l'espace réciproque, grille de *points k*

Pour déterminer la densité de charge électronique d'un système périodique, le code de calcul travaille dans l'espace réciproque. Il est donc nécessaire de préciser le maillage de cet espace et plus précisément celui de la première zone de Brillouin. Pour minimiser les efforts de calcul, il est possible de considérer les symétries du cristal et d'utiliser un plus petit nombre de *points k* bien choisis pour obtenir une bonne description de l'espace complet. Si on utilise une grille uniforme de points dans l'espace réciproque, nous pouvons optimiser le choix des *points k* et intégrer seulement les premiers termes de l'expansion de Fourier de toutes les fonctions avec la périodicité cristalline donnée. Dans l'espace réel, cette procédure correspond à une interpolation périodique. Le nombre de points sur chaque axe de *k* a une grande influence sur la précision des calculs et ils doivent être choisis avec prudence. En utilisant la symétrie du cristal, on peut réduire la taille de la grille sans changer le résultat de l'intégration et ainsi faciliter les calculs. Dans nos calculs, nous utilisons la technique de Monkhorst-Pack [32] implémentée dans le code VASP pour obtenir automatiquement un maillage de points *k*.

La figure 2 représente la variation de l'énergie totale des systèmes massifs considérés en fonction de la grille de *points k* utilisée. Les calculs correspondant aux grilles les plus fines en *points k* sont aussi les plus chers en temps de calcul. Un compromis entre la précision des résultats et le temps de calcul est alors nécessaire. Le tableau 1 regroupe les valeurs que nous avons utilisées pour chaque système étudié.

Cristal	*B2*-AlCo	Al_5Co_2	Al_9Co_2	o-$Al_{13}Co_4$
Grille de points k	20x20x20	6x6x6	8x8x8	4x4x4

Tableau 1 : Grille de *points k* utilisée pour chaque cristal étudié.

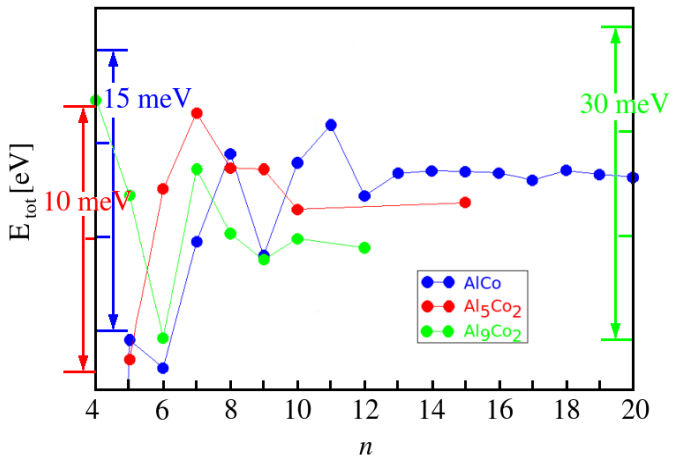


Figure 2 : Énergie totale *E*tot *vs* grille de *points k* pour les systèmes massifs *B2*-AlCo (*smearing* $\sigma = 0{,}1$ *eV*, $E_{cut} = 450$ *eV*), Al_5Co_2 et Al_9Co_2 ($\sigma = 0{,}1$ *eV*, $E_{cut} = 350$ *eV*).

2.4.3 Smearing

Les systèmes métalliques possèdent des bandes partiellement remplies proches du niveau de Fermi. Cela entraîne une difficulté supplémentaire pour calculer leurs propriétés électroniques.

L'intégration sur la première zone de Brillouin par des fonctions discontinues au niveau de Fermi implique d'utiliser un maillage très fin, donc très coûteux en temps de calcul. Une alternative consiste à remplacer la fonction d'occupation électronique de Fermi à 0 K par une autre fonction (type Fermi-Dirac, gaussienne, …). Dans ce travail, nous utilisons cette dernière méthode. Le «*smearing*» σ, est le facteur qui nous permet de régler l'étalement de la gaussienne.

La figure 3 représente les variations de l'énergie totale E_{tot} en fonction du facteur de *smearing* σ pour le système binaire *B2*-AlCo. Nous constatons qu'il n'y a pas de variations significatives pour les différentes grilles de *points k* utilisées. L'énergie totale E_{tot} est minimale pour des valeurs de σ comprises entre 0,1 et 0,4 *eV*. Une valeur de σ trop faible induira des problèmes de convergence et des temps de calcul importants. Le meilleur compromis entre la précision et le temps de calcul est obtenue pour la valeur de $\sigma = 0{,}1$ *eV*, valeur que nous avons retenue pour tous les calculs réalisés dans la suite de ce travail.

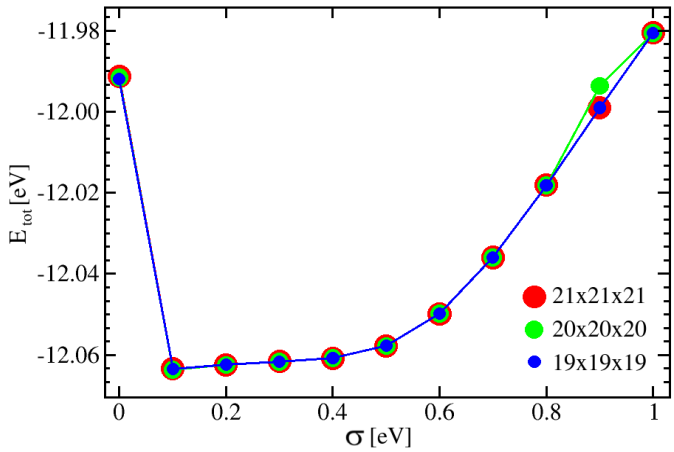


Figure 3 : Variation de l'énergie totale E_{tot} en fonction du facteur de *smearing* σ dans le système binaire *B2*-AlCo et pour différentes grilles de *points k* (E_{cut} = 450 *eV*).

2.5 Application à la détermination des propriétés structurales et électroniques des systèmes massifs des alliages métalliques Al-Co

La détermination de la structure atomique et électronique des systèmes massifs est une première étape nécessaire permettant d'étudier les phénomènes physiques, chimiques et catalytiques à leurs surfaces. Généralement, les modèles structuraux nécessaires pour modéliser les surfaces sont construits à partir de leurs correspondants systèmes massifs (bulk), initialement optimisés *via* des relaxations atomiques. Cette étape nous donne (i) l'occasion de valider nos calculs avant de commencer l'étude des surfaces et (ii) nous permet d'obtenir des paramètres physiques tels que l'enthalpie de formation et la densité d'états électroniques (DOS), nous conduisant à une bonne compréhension de la stabilité des composés étudiés.

2.5.1 Structure atomique

L'utilisation pratique de la DFT commence par la construction d'une cellule de simulation. C'est dans cette cellule que nous pouvons simuler les différents systèmes à étudier : atomes isolés, molécules, ainsi que les structures périodiques et leurs surfaces.

Une fois que nous avons déterminé les paramètres liés à la convergence des calculs pour chaque cristal analysé, pour des systèmes atomiques périodiques comme les cristaux, l'étude des propriétés dans le massif commence par la détermination de leur structure atomique. Cela se traduit par des calculs d'optimisation des paramètres de la maille élémentaire et des positions atomiques pour chaque cristal étudié. En effet,

comme nous l'avons vu, la résolution auto-cohérente des équations KS nous permet de trouver un minimum pour la valeur de l'énergie totale du système étudié, qui correspond à l'état fondamental électronique de la configuration atomique initiale. Dans le code de calcul VASP, cette optimisation est réalisée *via* des calculs des forces de Hellmann-Feynman [33] agissant sur les atomes et leur minimisation *via* des algorithmes du gradient conjugué.

Les structures atomiques des systèmes massifs optimisées par le calcul sont généralement différentes des structures déterminées expérimentalement. L'origine de ces différences (paramètres de maille élémentaire, positions atomiques) réside dans les approximations du calcul. Ainsi par exemple, pour des systèmes métalliques, l'approximation LDA sous-estime généralement les valeurs des paramètres de la maille élémentaire (e.g., le paramètre de la maille élémentaire de l'aluminium est 1,73% plus petit que la valeur expérimentale et celle du cuivre est 2,49% plus petit que la valeur expérimentale [34]). En conséquence, la LDA surestime généralement les valeurs de l'énergie de cohésion de métaux (l'énergie de cohésion de l'aluminium est surestimée de 20,06%) [34]. L'approximation GGA avec la fonctionnelle PBE, améliore cette situation : les paramètres de maille élémentaire des différents métaux sont parfois surestimés (e.g., le paramètre de la maille élémentaire du cuivre est maintenant 0,55% plus grand que la valeur expérimentale [34]) et par fois sous-estimés (e.g., le paramètre de la maille élémentaire de l'aluminium est sous-estimé 0,25% par rapport à la valeur expérimentale), mais sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales [34]. Les différentes valeurs d'énergies de cohésion pour les métaux seront donc surestimées ou sous-estimées par l'approximation GGA-PBE, mais modestement (l'énergie de cohésion de l'aluminium cette fois-ci est surestimée de 6,19%) [34]).

La structure atomique d'un alliage simple, comme le cristal *B2*-AlCo, est déterminée par son paramètre de maille élémentaire. Dans le cas d'un alliage métallique complexe, e.g. le cristal Al_9Co_2, la détermination de la structure atomique comprend en plus la détermination des différentes positions atomiques des éléments chimiques présents dans l'alliage. Dans la suite, la méthode de détermination de la structure atomique dans le cas plus simple (*B2*-AlCo) sera détaillée. Les résultats obtenus pour les alliages métalliques complexes étudiés dans ce travail seront ensuite simplement énoncés.

L'optimisation structurale est réalisée en prenant comme point de départ des paramètres de maille et positions atomiques cristallographiques expérimentales trouvées dans la littérature. Les principales caractéristiques cristallographiques de chaque système étudié sont regroupées dans le tableau 2.

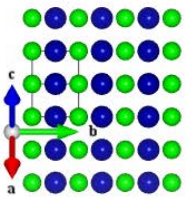
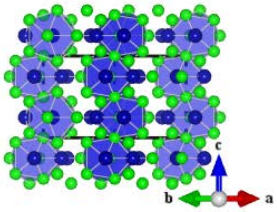
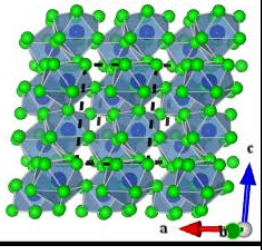
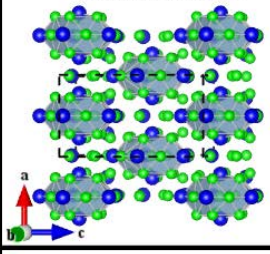
B2-AlCo	Al_5Co_2	Al_9Co_2	o-$Al_{13}Co_4$
CsCl, Pm$\bar{3}$m	*$P6_3/mmc$*	*$P2_1/c$*	*oP102*
P. Villars et al., Pearson Handbook (1985)	U. Burkhardt et al., Powder Diffraction 13(3) (1998) 159-162	M.Boström et al., Anorg. Allg. Chem. 631 (2005) 534-541	J. Grin et al., J. Alloys Comp. 206 (1994) 243
2 atomes/maille 	28 atomes/maille 	22 atomes/maille 	102 atomes/maille 
a=b=c=2,864 Å	a=b=7,6560 Å c = 7,5932 Å	a=6,2163 Å b=6,2883 Å c = 8,5587 Å	a=8,1580 Å b=12,3420 Å c = 14,4520 Å
α = β = γ = 90°	α = β = 90° γ = 120°	α = γ = 90° β = 94,772°	α = β = γ = 90°

Tableau 2 : Données cristallographiques des intermétalliques étudiés dans le système Al-Co.

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer le paramètre de la maille cubique de l'alliage simple *B2*-AlCo. La première méthode consiste à tracer les variations de l'énergie totale E_{tot} en fonction de la valeur du paramètre de maille élémentaire (figure 4). Le paramètre de maille correspondant au minimum de E_{tot} est a_{theo} = 2,86 Å. Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale de a_{exp} = 2,864 Å.

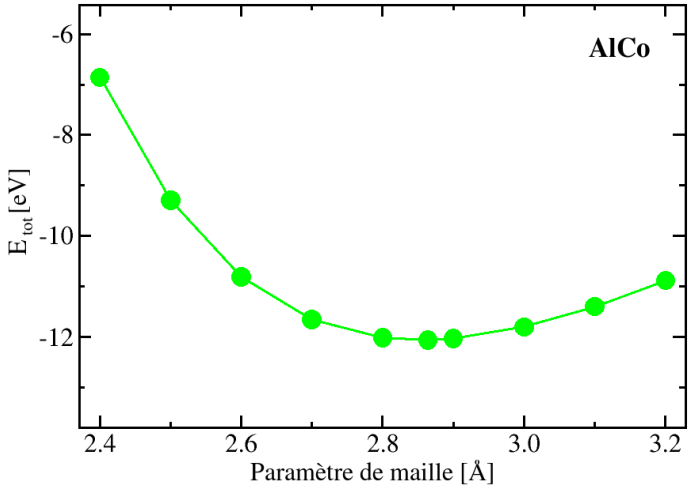


Figure 4 : E_{tot} en fonction de différentes valeurs du paramètre de maille élémentaire pour le système massif *B2*-AlCo.

La seconde méthode permet d'obtenir la structure atomique d'un système donné par une procédure de relaxation. Cette méthode donne un paramètre de maille a_{relax} = 2,85 Å pour le système *B2*-AlCo. La différence de 0,01 Å (limite de précision du code) avec la valeur précédente a_{theo} = 2,86 Å montre l'efficacité de cette dernière démarche. Cette dernière méthode, étant beaucoup plus rapide, sera utilisée pour la détermination de la structure atomique des autres systèmes étudiés.

B2-AlCo		Al_5Co_2		Al_9Co_2		o-$Al_{13}Co_4$	
Exp [Å]	Calc [Å]	Exp [Å]	Calc [Å]	Exp [Å]	Calc [Å]	Exp [Å]	Calc [Å]
2,864	2,85	7,656 7,656 7,593	7,67 7,67 7,59	6,216 6,288 8,559	6,20 6,28 8,55	8,158 12,342 14,452	8,20 12,40 14,42
		γ = 120°	γ = 119,989°	β= 94,772°	β= 94,898°		

Tableau 3 : Ce tableau montre les valeurs expérimentales (Exp) référencées dans le tableau 2 et les valeurs théoriques calculées (Calc) des paramètres de maille élémentaire de chaque système massif.

Le tableau 3 regroupe les paramètres de maille élémentaire obtenus pour chaque système massif étudié. Les paramètres de maille calculés sont en bon accord avec les données expérimentales. Pour tous les systèmes, les différences entre les paramètres de maille expérimentaux et ceux optimisés par relaxation sont inférieures à 0,5%.

2.5.2 Stabilité des systèmes massifs

L'optimisation de la structure atomique d'un système massif nous donne accès à l'énergie totale correspondante. Cela nous permet d'évaluer la stabilité des alliages intermétalliques AlCo, Al_5Co_2, Al_9Co_2 et o-$Al_{13}Co_4$. L'enthalpie de formation est l'une des propriétés les plus pertinentes pour étudier la stabilité d'un alliage, elle est liée à l'énergie de cohésion ainsi qu'à l'élasticité de l'alliage [35]. L'enthalpie de formation ΔH_f est définie comme la perte ou le gain d'énergie par atome d'un système massif par rapport aux constituants purs à l'équilibre thermodynamique [35]. Pour les alliages intermétalliques du système Al-Co, du type Al_ACo_B, ΔH_f est donnée par l'équation :

$$\Delta H_f = \mu^{bulk}_{Al_ACo_B} - A\,\mu^{bulk}_{Al} - B\,\mu^{bulk}_{Co} \qquad (34)$$

où les μ_i^{bulk} sont les potentiels chimiques des systèmes purs de l'espèce *i*.

Le tableau 4 présente les valeurs obtenues pour chaque phase binaire étudié du système Al-Co. Pour réaliser les calculs de ΔH_f, nous avons pris les systèmes purs Al (cfc) et Co (hcp). Nous observons que pour les quatre intermétalliques étudiés, les valeurs de l'enthalpie sont négatives. Cela signifie que l'ordre prime sur la séparation de phases. Nos calculs sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de Boer et Pettifor [36] et les calculs réalisés par Mihalkovic *et al.* [37].

ΔH_f [*eV*/atome]	Exp.[a]	PAW91[b]	PAW-PBE (Nos résultats)
B2-AlCo	–	-0,63	-0,61
Al_5Co_2	-0,43	-0,48	-0,46
Al_9Co_2	-0,31	-0,35	-0,33
o-$Al_{13}Co_4$	–	-0,41	-0,39

Tableau 4 : Enthalpie de formation ΔH_f pour chaque cristal étudié du système Al-Co. Les valeurs expérimentales ([a] Boer et Pettifor [36]) ainsi que les valeurs théoriques calculées avec la fonctionnelle PAW91 ([b] Mihalkovic *et al.* [37]) sont données pour comparaison.

2.5.3 Structure électronique

Une deuxième propriété intéressante du point de vue de la stabilité structurale des alliages du système Al-Co est la densité d'états électroniques (DOS, de l'anglais « Density Of States ») de chaque cristal étudié. La plupart des intermétalliques à base d'aluminium sont considérés comme des phases dites de Hume-Rothery [38]. Pour ces phases, la stabilité structurale est assurée par l'interaction aux limites de la sphère de Fermi et la zone de Brillouin ainsi que par l'hybridation des orbitales *sp–d* [38]. Les alliages de Hume-Rothery présentent une DOS caractérisée par la présence d'un pseudo-gap (minimum local de la DOS avec forme de vallée proche du niveau de Fermi E_F). Le pseudo-gap est également une caractéristique de la structure électronique des quasicristaux et des phases approximantes du type Al-TM (TM = métaux de transition). La stabilisation particulière de ces phases est ainsi interprétée par la réduction de l'énergie électronique [39].

Les calculs des densités d'états électroniques des systèmes massifs *B2*-AlCo, Al_5Co_2, Al_9Co_2 et o-$Al_{13}Co_4$ sont présentés dans la figure 5. Les DOS obtenues correspondent bien aux résultats trouvés dans la littérature [38, 40, 41]. Dans chaque système étudié nous trouvons que la DOS présente (i) la structure parabolique caractéristique d'états électroniques *s* et *p* de l'aluminium pour des basses énergies et (ii) une bande au milieu de la bande *sp* correspondant aux états *d* du cobalt (avec une

largeur d'environ 4 *eV*). La contribution des états *d* du cobalt est la plus importante à la DOS totale dans chaque cristal. La forme Lorentzienne des états *d* (attendue d'après le modèle des liaisons d'états virtuels [41]) est modifiée par la présence du minimum proche du niveau de Fermi.

La position du niveau de Fermi, déterminée à partir de la valeur minimale de la bande *s* de l'aluminium, est de 10 *eV* pour *B2*-AlCo, 11 *eV* pour Al_9Co_2, 12 *eV* pour Al_5Co_2, et 14 *eV* pour o-$Al_{13}Co_4$. Au voisinage du niveau de Fermi, un pseudo-gap est présent dans la structure électronique des alliages métalliques complexes Al_5Co_2, Al_9Co_2 et o-$Al_{13}Co_4$. Un minimum local peu profond, proche du niveau de Fermi, peut être aussi observé pour l'alliage *B2*-AlCo.

Le centre de gravité de la DOS varie en fonction des systèmes (tableau 5). Plus l'alliage est riche en cobalt, plus le centre de gravité de la DOS est proche du niveau de Fermi. Ce décalage est lié à l'incrément d'électrons *d*. Le centre de gravité de la DOS du système Al_5Co_2, qui contient 26,8 % du cobalt, est située à -1,88 *eV* : c'est la valeur la plus proche du niveau de Fermi des CMAs étudiés.

	B2-AlCo	Al_9Co_2	Al_5Co_2	o-$Al_{13}Co_4$
$n(E_F)$ [Etats/eV*atomes]	0,55	0,22	0,13	0,33
$n(E_F)^a$ [Etats/eV*atomes]	–	0,25	0,13	–
Centre de gravité de la DOS totale [eV]	-1,21	-2,54	-1,88	-2,41

Tableau 5 : DOS au niveau de Fermi $n(E_F)$ et position du centre de gravité de la DOS totale pour chaque alliage binaire du système Al – Co. $n(E_F)^a$ correspond aux valeurs de [41].

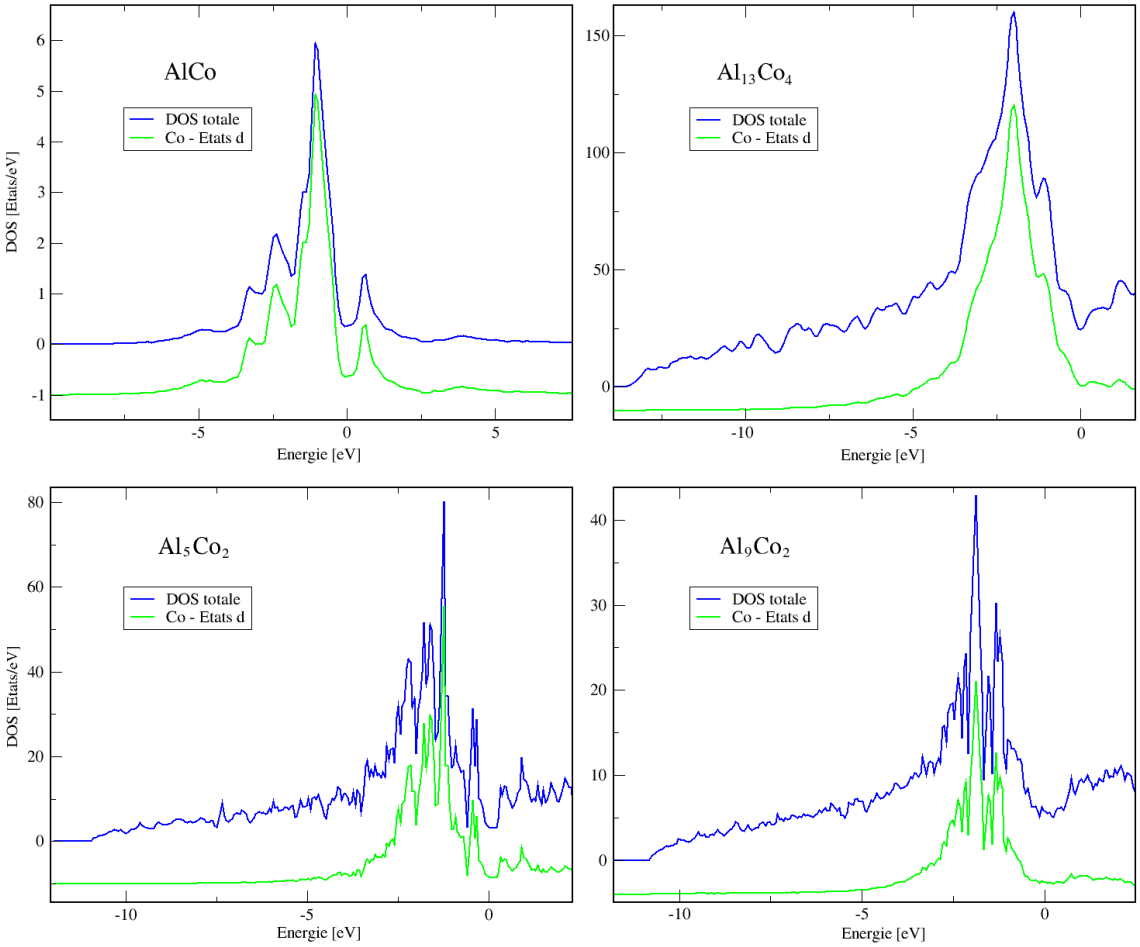


Figure 5 : Densité d'états électroniques totale de chaque phase binaire étudiée du système Al-Co (en bleu). La contribution à la DOS totale des états *d* des atomes de cobalt est représentée en vert.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le principe de la DFT et sa mise en œuvre pratique. Nous avons également vu comment les propriétés physiques et chimiques des différents systèmes peuvent être déduites de la résolution des équations issues de la mécanique quantique. La DFT propose une approche innovante, puisque l'énergie d'un système électronique peut être écrite en termes du seul paramètre densité électronique. Cela représente un outil à la fois simple et puissant pour la compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons détaillé les méthodes d'ajustement des paramètres liés à l'implémentation de la DFT dans les codes de calcul. Nous avons analysé l'influence du choix de la taille de la base d'ondes planes pour la résolution des équations de KS, ainsi que des paramètres liés à la description de l'espace réciproque.

Enfin, nous avons déterminé la structure atomique et électronique des alliages métalliques *B2*-AlCo, Al_5Co_2, Al_9Co_2 et o-$Al_{13}Co_4$. Cette étude nous a montré que ces intermétalliques sont des phases stables. La spécificité des positions des états électroniques dans chaque phase intermétallique étudiée est une caractéristique intéressante du point de vue de la catalyse, puisqu'elle permet d'avoir une activité et une sélectivité différentes pour chaque système. En effet, la réactivité chimique découle de l'interaction entre les états électroniques de l'adsorbat et la structure électronique de la surface du catalyseur (liée à la structure électronique des systèmes massifs) [43]. On peut espérer contrôler la réactivité des catalyseurs du type Al-Co en préparant des surfaces d'alliages métalliques complexes de composition et structure données.

Références

[1] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci., **24**, 328 (1928).

[2] V.A. Fock, Z. Phys, **61**, 126 (1930).

[3] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2nd edition (2004).

[4] M.J. Gillan, D. Alfè, S. de Gironcoli and F.R. Manby, J. Comput. Chem., **29** (2008) p. 2098.

[5] B.R. Webber et N.R. Cooper, *Theoretical Physics 2 : Lecture notes and examples*, Cambridge University Press, Cambridge (2004).

[6] P. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford (1996).

[7] V. Antonov, B. Harmon et A. Yaresko, *Electronic Structure and Magneto-Optical properties of Solids*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2004).

[8] R.M. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge (2004).

[9] W. Koch et M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley VCH, 2nd Edition (2002).

[10] D. Cabaret, *XANES : Approche Monoélectronique*, Aussois, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, Paris (2006).

[11] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons Ltd., Paris (1977).

[12] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, **84**, (1927).

[13] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B, **136**, 864 (1964).

[14] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A, **137**, 1697 (1965).

[15] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136**(3B) (1964).

[16] S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, Can. J. Phys., **58**, 1200 (1980).

[17] P.A.M. Dirac, Proc. Royal Soc., London. Series A, **123**, 714(1929).

[18] G. Berthier, J. Chem. Phys., **51**, 363 (1954).

[19] D. M. Ceperley et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

[20] A.D. Becke, Phys. Rev. A, **38**, 3098 (1988).

[21] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., **77**(18), 3865 (1996).

[22] A.D. Becke, Phys. Rev. A, **38**, 3098 (1988).

[23] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh et C. Fiolhais, Phys. Rev. B, **46**(11), 6671 (1992).

[24] A.D. Becke, J. Chem. Phys., **98**, 1372 (1993).

[25] S. Kurth, J.P. Perdew et P. Blaha, Inter. J. of Q. Chem., **75**(4-5), 889 (1999).

[26] G. Kresse et J. Joubert, Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999).

[27] G. Kresse et J. Hafner, Phys. Rev. B, **47**, 558 (1993).

[28] G. Kresse et J. Hafner, Phys. Rev. B, **48**, 13115 (1993).

[29] G. Kresse et J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci., **6**, 1550 (1996).

[30] G. Kresse et J. Furthmüller, Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996).

[31] G. Kresse et J. Furthmüller, *VASP the GUIDE*, Université de Vienne (2003).

[32] H.J. Monkhorst et J.D. Pack, Phys. Rev. B, **13**(12), 5188 (1976).

[33] R.P. Feynman, Phys. Rev., **56** (1939) p. 340.

[34] Juarez Lopez Ferreira da Silva, «*The nature and behavior of rare-gas atoms on metal surfaces*», Ph.D thesis, Technical University of Berlin (2002).

[35]S. Müller, J. Phys. : Condens. Matter **15** (2003) R1429 – R1500.

[36] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A. Miedema and A.K. Niessen, *«Cohesion in metals»* edited by F.R. de Boer and D.G. Pettifor, North-Holland (1988) Amsterdam.

[37] M. Mihalkovic and M. Widom, Phys. Rev. B, **75** (2007) 014207.

[38] G. Trambly de Lassardière, D. Nguyen-Manh and D. Mayou, Progress in Materials Science, **50** Issue 6 (2005) p. 679.

[39] E. Belin-Ferré, «*Surface properties and engineering of complex intermetallics*», Book series on CMAs – Vol. 3, World Scientific, (2010) Singapore.

[40] É. Belin-Ferré, G. Trambly de Lassardière, P. Pécheur, A. Sadoc and J.-M. Dubois, J. Phys. : Condens. Matter **9** (1997) p. 9585.

[41] G. Trambly de Lassardière, D. Nguyen-Manh, L. Magaud, J.P. Julien, F. Cyrot-Lackmann and D. Mayou, Phys. Rev. B, **52** (1995) p. 7920.

[42] G.A. Somorjai, *«Chimie des surfaces et catalyse»*, Ediscience International (1995) Paris.

III – Chapitre :

Énergie de surface et détermination de la structure des surfaces nues

3.1 Introduction

L'énergie de surface est l'une des propriétés les plus importantes pour la description des surfaces solides. Elle joue un rôle crucial dans les phénomènes de croissance pour la détermination de la forme d'équilibre des cristaux, ainsi que dans la croissance et stabilité des couches minces [1]. C'est également l'une des quantités fondamentales pour de nombreuses applications technologiques [2, 3]. En particulier, en catalyse hétérogène, l'énergie de surface permet de comprendre les phénomènes à la base de la mise en forme des petits cristallites dans les catalyseurs et de l'adhésion de nanoparticules de CMAs sur des substrats [1].

Alors que la détermination précise de l'arrangement des atomes en surface des solides est possible par exemple *via* la diffraction d'électrons lents (LEED, de l'anglais « Low-Energy Electron Diffraction »), l'obtention expérimentale des valeurs d'énergies de surface est difficile et sujette à de nombreuses incertitudes [1, 2]. Les valeurs de l'énergie de surface sont généralement estimées *via* des techniques approchées issues d'expériences indirectes telles que les mesures d'angles de mouillage de gouttes de métal liquide déposées sur la surface, les mesures d'énergie de clivage des cristaux ou encore les mesures utilisant des techniques tribologiques, comme la technique « pion-disque », entre autres [4]. Expérimentalement, la difficulté de se placer à l'équilibre thermodynamique dans la surface ainsi que la présence d'impuretés sont responsables d'erreurs appréciables dans l'estimation de l'énergie de surface [4]. Les calculs *ab initio* sont donc une piste prometteuse, puisqu'ils pourraient nous permettre d'écarter toutes ces difficultés, même s'ils s'appliquent pour le moment qu'aux cristaux dont le nombre d'atomes par maille est suffisamment petit pour que les calculs soient réalisables.

Dans les cristaux simples, la minimisation de l'énergie de surface conduit à l'apparition de surfaces d'orientations particulières. Pour une surface donnée (*hkl*), la minimisation de l'énergie de surface peut également conduire à des relaxations inter-plan et éventuellement des reconstructions. L'anisotropie de l'énergie de surface des métaux simples peut être interprétée par le modèle des « liaisons coupées » : l'énergie d'une surface (*hkl*) donnée est proportionnelle (i) au nombre de liaisons coupées pour former cette surface et (ii) à l'énergie de liaison [5, 6]. Dans cette perspective, les plans atomiques les plus denses, c'est à dire ceux pour lesquels le nombre de liaison coupées est minimal, présentent une énergie de surface inférieure aux surfaces présentant une orientation quelconque. Bien que ce modèle permette d'expliquer l'anisotropie de l'énergie de surface des métaux simples [5, 6], il présente des limitations, et ne permet pas d'expliquer les différences de stabilités entre une surface vicinale et une surface facettée [7].

Dans les alliages, la minimisation de l'énergie de surface peut induire des mécanismes additionnels à cause de la présence d'éléments chimiques différents, tels que la ségrégation d'un des éléments chimique en surface. En outre, les plans

perpendiculaires à une direction [*hkl*] donnée ne sont pas nécessairement tous équivalents. La minimisation de l'énergie de surface peut alors conduire à la sélection de certains plans atomiques comme terminaison de surface [8]. Enfin, la structure atomique de la surface n'est pas toujours le résultat de la simple troncature du solide massif : l'environnement local des atomes à la surface peut être différent du système massif [8].

Dans le cas particulier des quasicristaux, le phénomène de sélection de plan de surface est établi par de nombreuses études [9 – 12]. La littérature montre que la terminaison de surface est un plan dense composé majoritairement de l'élément présentant la plus faible valeur d'énergie de surface [8]. Un modèle structural de cette terminaison est obtenu, dans une majorité de cas [13, 14], par troncature du solide massif, le clivage s'effectuant dans des gaps, c'est à dire entre deux plans séparés par une distance inter-plan relativement large. En général, il n'y a pas de phénomène de ségrégation de surface [8].

Dans ce chapitre, une première partie est consacrée à la méthode de modélisation du système non-périodique 'surface' dans le cadre de calculs DFT. La seconde partie présente la méthode utilisée pour évaluer la stabilité de surfaces nues des cristaux à travers deux exemples concrets : (i) la surface (110) de l'alliage simple *B2*-AlCo et (ii) les surfaces (001) et (100) de l'alliage métallique complexe Al_5Co_2. Le CMA Al_5Co_2 est un approximant des quasicristaux décagonaux tel que d-AlCoNi. Cet exemple nous permettra d'évaluer quelques facteurs clés du phénomène de sélection de plans de surface : densité des plans atomiques, composition chimique [13].

3.2 Simulation d'une surface dans le cadre de la DFT

Les systèmes massifs ainsi que les surfaces sont modélisés en utilisant une cellule élémentaire tridimensionnelle répétée périodiquement dans les trois directions de l'espace. Dans le cas des surfaces, la périodicité dans la direction perpendiculaire à la surface est brisée. L'utilisation de supercellules suffisamment grandes pour éviter toute interaction entre les différentes cellules images générées permet de contourner cette difficulté.

La modélisation d'une surface passe par la construction d'une supercellule, dans laquelle on introduit une épaisseur de vide entre deux blocs de système massif (bulk), de sorte à obtenir la surface souhaitée (voir figure 1). Le système massif étant séparé en deux, on aura deux surfaces créées par *slab* (empilements de plans atomiques) séparées par une région vide dans la cellule de simulation. La supercellule générée a alors une grande longueur selon l'axe de séparation, typiquement supérieure à 10 Å.

Les slabs, construits à partir d'empilements de plans atomiques, peuvent avoir deux types de géométrie : une configuration symétrique ou une configuration asymétrique. Le premier cas implique deux surfaces identiques de part et d'autre du slab. Toute la structure atomique à l'exception du(des) plan(s) atomique(s) central(centraux) est relaxée. Dans le cas asymétrique, les deux surfaces de chaque côté du slab sont différentes et seuls un certain nombre de plans atomiques correspondant à la surface étudiée sont relaxés. Les plans atomiques à la base du slab sont fixés. Dans le deux cas, modéliser correctement une surface nécessite de prendre en compte les considérations suivantes :

- Le nombre de plans atomiques doit être suffisamment grand pour reproduire le comportement du système massif («bulk» dans la figure 1) au centre du slab et pour éviter les interactions éventuelles entre les états de surface.

- L'épaisseur de la région du vide entre les slabs doit être suffisante pour éviter les interactions éventuelles entre les états de surfaces voisines.

La figure 2 montre l'influence de l'épaisseur de la région du vide sur l'énergie totale. Le système étudié est la surface (111) de l'aluminium pur. L'énergie totale du système est convergée pour une épaisseur supérieure ou égale à 10 Å. Pour tous les systèmes étudiés, nous avons choisi de construire des supercellules dans lesquelles les slabs sont séparés par un espace vide de 15 Å.

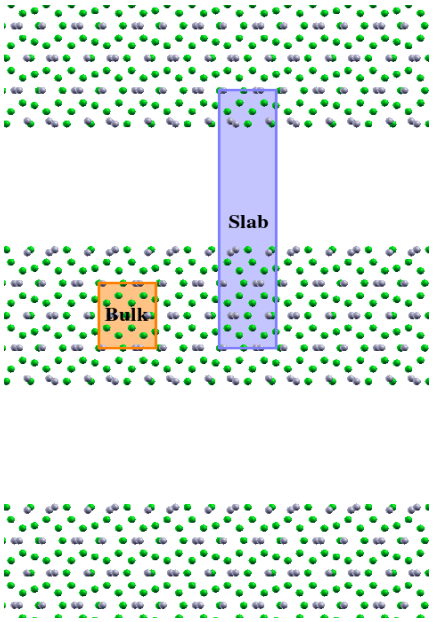


Figure 1 : Modèle de la surface (001) du cristal Al_5Co_2. Les atomes d'aluminium (resp. cobalt) sont représentés par sphères vertes (resp. grises). La cellule de simulation utilisée dans les calculs est représenté en bleu et répété périodiquement dans l'espace.

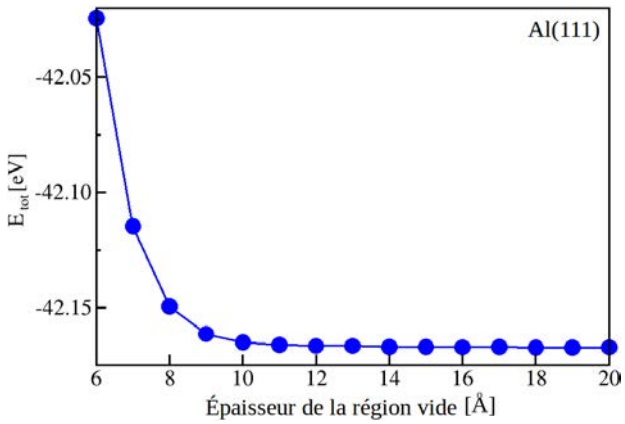


Figure 2 : Énergie totale du slab en fonction de l'épaisseur du vide.
Le système étudié est la surface d'aluminium (111).

3.3 Calcul de l'énergie de surface d'un alliage simple : Surface (110) du cristal *B2*-AlCo

Dans le cas de corps purs, l'énergie libre de la surface (*hkl*), notée $\gamma_{(hkl)}$ correspond au travail dépensé pour créer une unité d'aire de surface nouvelle à l'équilibre thermodynamique [15]. Cette énergie contient un terme d'énergie potentielle (mesuré par le travail dépensé pour la rupture des liaisons interatomiques) et un terme entropique tenant compte des variations dans le comportement vibrationnel, translationnel ou rotationnel des atomes émergeant à la surface, ou dans le nombre de configurations qu'ils peuvent assumer, le tout rapporté à l'unité d'aire [15]. Si la température est bien inférieure au point de fusion du solide considéré, on peut négliger le terme entropique et estimer $\gamma_{(hkl)}$ uniquement à partir du terme d'énergie potentielle [15]. Alors, si le travail dépensé pour cliver un cristal suivant un plan (d'aire *A*) est *W*, $\gamma_{(hkl)}$ est simplement égal à :

$$\gamma_{(hkl)} = \frac{W}{2 \cdot A} \qquad (1)$$

puisqu'il y a création de deux surfaces libres d'aire *A*, de chaque côté du clivage [15].

Dans le cadre de la DFT un système semi-infini est modélisé par un slab fini. Nous pouvons alors évaluer l'énergie (par unité d'aire et par atome de surface) nécessaire pour cliver un cristal infini et former deux cristaux semi-infinis de la façon suivante : (i) nous devons prendre un solide massif et calculer son énergie totale, (ii) choisir un plan de clivage et séparer le solide en deux parties et (iii) recalculer l'énergie

totale des parties séparées. L'énergie de surface est alors donnée par l'équation suivante :

$$\gamma_{(hkl)} = \frac{1}{2}\left[E_{slab} - N \cdot E_{bulk}\right] \qquad (2)$$

où E_{slab} est l'énergie totale du slab comprenant N plans atomiques (avec un atome par plan) par supercellule et E_{bulk} est l'énergie totale par atome du système massif. Le facteur 2 rend compte de la formation de deux surfaces équivalentes.

Pour modéliser la surface (110) du système *B2*-AlCo, nous avons construit des slabs (1x1) symétriques. Nous avons évalué l'énergie de surface par deux méthodes différentes. La première méthode consiste à réaliser une régression linéaire sur l'énergie totale du slab $E_{tot}(N)$. La valeur de la pente nous donne l'énergie E_{bulk} du système et l'ordonnée à l'origine, deux fois la valeur de l'énergie de surface $\gamma_{(110)}$. La deuxième méthode consiste à évaluer $\gamma_{(110)}$ directement par l'équation (2). La valeur de E_{bulk} doit être évaluée préalablement (avec la même précision que les calculs du slab). Pour N suffisamment grand, l'énergie de surface convergera vers la valeur cherchée. La figure 3 présente les résultats et le tableau 1 montre les valeurs de $\gamma_{(110)}$ et E_{bulk} obtenues avec les deux méthodes.

Les valeurs de l'énergie de surface $\gamma_{(110)}$ obtenues avec les deux méthodes sont en bon accord. La méthode de la régression linéaire a cependant un coût élevé en temps de calcul : 7 à 10 calculs sont nécessaires pour effectuer la régression linéaire. La méthode directe présente une incertitude de l'ordre de 3 *meV/surf.at.*. Celle-ci est plus rapide que la méthode de la régression linéaire (avec 3 ou 4 calculs lancés).

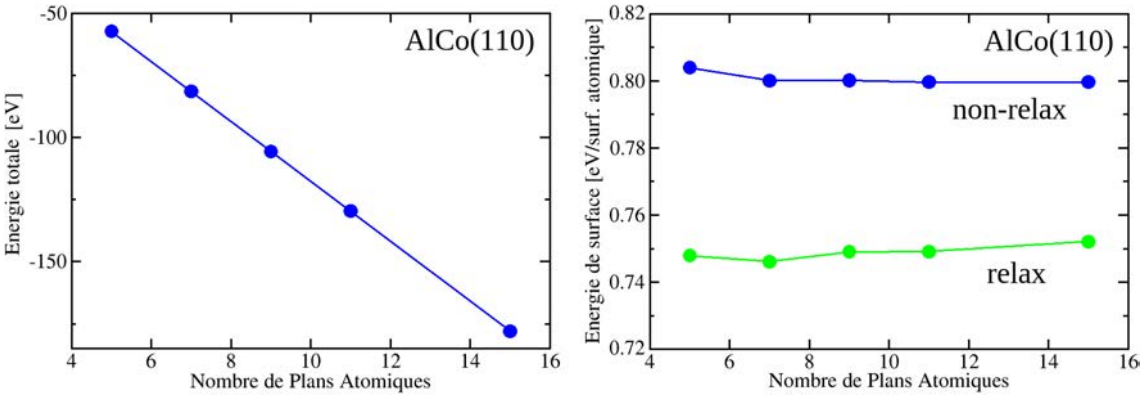


Figure 3 : À gauche : Énergie totale du slab considéré. L'énergie de surface est obtenue par régression linéaire. À droite : Énergie de surface en fonction du nombre de plans atomiques du slab considéré. Deux résultats différents sont présentés en utilisant (i) des slabs complètement relaxés (vert) et (ii) des slabs sans relaxation (bleu).

Méthode de régression linéaire	Méthode de calcul direct de $\gamma_{(110)}$
E_{bulk} = -6,031 ± 0,001 *eV/atome*	E_{bulk} = -6,032 ± 0,001 *eV/atome*
$\gamma_{(110)}$= 0,74 ± 0,01 *eV/Surf. at.* (= 2,04 ± 0,03 *J/m*^{2})	$\gamma_{(110)}$ = 0,749 ±0,003 *eV/Surf. at.* (= 2,069 ± 0,008 *J/m*^{2})

Tableau 1 : Valeurs de $\gamma_{(110)}$ et E_{bulk} obtenues à partir de différentes méthodes.

Dans la méthode de calcul direct de $\gamma_{(110)}$, nous avons calculé l'énergie de surface avec relaxation et sans relaxation du slab. L'importance de relaxer la structure de surface pour avoir des valeurs convergées de l'énergie de surface est claire : les différences entre les valeurs de $\gamma_{(110)}$ obtenues sans et avec relaxation sont supérieures à 50 *meV/surf.at.*. C'est cette méthode qui sera adoptée pour obtenir l'énergie de surface des alliages complexes Al_5Co_2, Al_9Co_2 et o-$Al_{13}Co_4$.

Le calcul précédent permet non seulement d'évaluer l'énergie de surface, mais aussi de déterminer la relaxation atomique en surface. Expérimentalement, des analyses structurales par diffraction LEED [16] de la surface (110)*B2*-AlCo, montrent que le plan de surface présente la même stœchiométrie que les plans du système massif (bulk). La terminaison de cette surface présente aussi une corrugation d'amplitude 0,18±0,02 Å [16]. Cependant, environ 20% des atomes d'aluminium sont substitués par des atomes de cobalt dans le plan de sub-surface [16]. Le calcul précédent a été réalisé sur une surface idéale (simple troncature du système massif). Nous avons trouvé une valeur de 0,19±0,01 Å pour l'amplitude de la corrugation du premier plan atomique et des distances inter-planaires d_{12} = 2,04±0,01 Å et d_{23} = 2,02±0,01 Å, en très bon accord avec les résultats de V. Blum *et al.* [16] où d_{12} = 2,04±0,01 Å et d_{23} = 2,01±0,01 Å. L'enrichissement de Co en sub-surface ne semble pas affecter considérablement la relaxation de surface (relaxation inter-plan et corrugation).

3.4 Calcul de l'énergie de surface d'un alliage métallique complexe : Surfaces (100) et (001) du cristal Al_5Co_2

Le cristal Al_5Co_2 (groupe d'espace $P6_3/mmc$) est une phase *approximante* des quasicristaux décagonaux [17]. Il est décrit par une maille élémentaire contenant 28 atomes se répartissant dans cinq types de sites inéquivalents (voir tableau 2), dont les dimensions sont : $a = b$ = 7,6560 Å et c = 7,5932 Å, avec γ = 120° [18]. Ce système peut être décrit par un empilement de clusters [18, 19], chaque type d'atome se trouvant au centre d'un cluster donné [18, 19] (voir tableau 2).

Type d'atome	Site	Coordination
Al_1	2*a*	Al_1-6Co et Al_1-6Al
Al_2	6*h*	Al_2-3Co et Al_2-10Al
Al_3	12*k*	Al_3-4Co et Al_3-10Al
Co_1	2*d*	Co_1-9Al
Co_2	6*h*	Co_2-10Al et Co_2-2Co

Tableau 2 : Coordination de chaque type d'atome dans le cristal Al_5Co_2 [18, 19].

Ce système peut être décrit également par un empilement de plans atomiques de deux types : i) des plans plats (*F*, de l'anglais « Flat ») et ii) des plans corrugués (*P*, de l'anglais « Puckered »). Perpendiculaires à la direction [100], les plans corrugués (P_{100}) présentent une relativement grande densité atomique avec 12 atomes d'aluminium et 4 atomes de cobalt par maille unitaire de surface. Les plans plats (F_{100}) sont moins denses avec 8 atomes d'aluminium et 4 atomes de cobalt par maille de surface. Perpendiculairement à la direction [001], les deux types de plans *F* et *P* présentent la même densité atomique, mais avec une composition chimique différente : les plans plats (F_{001}) contiennent 3 atomes d'aluminium et 4 atomes de cobalt par maille de surface, alors que les plans corrugués (P_{001}) sont des plans composés uniquement d'atomes d'aluminium. La figure 4 présente la structure atomique du système selon les directions [100] et [001].

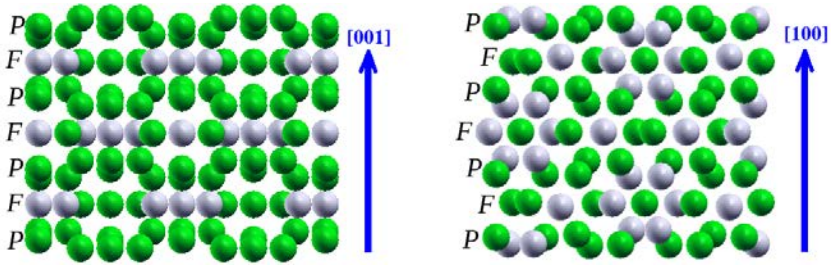


Figure 4 : Projection des plans atomiques du cristal Al_5Co_2 selon les directions [001] et [100]. Les atomes d'aluminium sont représentés en vert et les atomes de cobalt en gris.

Pour calculer les énergies des surfaces (100) et (001), l'équation (2) n'est plus applicable puisque nous ne pouvons pas construire un slab contenant un nombre entier de mailles du système massif. Pour s'affranchir de cet inconvénient, nous suivons la méthode proposée par Moll *et al.* [20]. L'énergie de surface γ d'un slab quelconque, comprenant deux surfaces *a priori* différentes (*top* et *bottom*), est donnée par :

$$(\gamma_{top}+\gamma_{bottom})\cdot A = E_{slab} - \sum_i N_i \cdot \mu_i \qquad (3)$$

où γ_{top} est l'énergie de surface du plan atomique supérieur du slab et γ_{bottom} l'énergie de

surface du plan atomique de la base du slab. E_{slab} est l'énergie totale du slab et A l'aire de la surface. Les potentiels chimiques et le nombre d'atomes par espèce i sont donnés par μ_i et N_i respectivement.

Cette méthode, utilisée pour des systèmes décrits par des empilements de plans de différentes stœchiométries, ne permet pas d'obtenir une valeur unique de l'énergie de surface γ. L'énergie de surface est évaluée en fonction du potentiel chimique d'un élément de l'alliage (e.g., μ_{Al}). On peut établir rigoureusement une gamme de valeurs possibles pour les potentiels chimiques en utilisant le fait que le système 'surface' est en équilibre avec le volume [20]. En effet, dans l'hypothèse où il n'y a pas de ségrégation de surface, les μ_i doivent être plus petits que les potentiels chimiques des systèmes purs, donc pour chaque espèce i :

$$\mu_i < \mu_i^{bulk} \tag{4}$$

Cette nouvelle équation peut être utilisée conjointement avec l'équation de l'enthalpie de formation (éq. (37) chapitre 2), pour trouver l'intervalle de variation des potentiels chimiques μ_i des éléments présents dans l'alliage.

Pour le cristal Al_5Co_2, nous avions constaté que $\Delta H_f < 0$, ce qui correspond à la formation d'une phase stable. En utilisant l'équation (4), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \mu_{Al}^{bulk} + \frac{\Delta H_f}{5} < \mu_{Al} < \mu_{Al}^{bulk} \\ -4{,}39\,eV < \mu_{Al} < -3{,}74\,eV \end{aligned} \tag{5}$$

où $5\mu_{Al} + 2\mu_{Co} = \mu_{Al_5Co_2}^{bulk}$ et $\mu_{Al}^{bulk} = -3{,}74\,eV$, en accord avec les résultats de Juarez L.F. Da Silva *et al.* [21], où $\mu_{Al}^{bulk} = -3{,}60\,eV$ par la méthode FP-LAPW-PBE et $\mu_{Al}^{bulk} = -4{,}07\,eV$ par la méthode FP-LAPW-LDA.

Le cristal Al_5Co_2 présentant un plan de symétrie, il est possible de construire des slabs symétriques, composés de surfaces identiques à chaque extrémité, donc :

$$\gamma_{top} = \gamma_{bottom} = \gamma_{surf} \tag{6}$$

ce qui nous permet écrire l'équation (3) comme :

$$2\gamma_{surf} \cdot A = E_{slab} - \sum_i N_i \cdot \mu_i \tag{7}$$

De cette manière, nous pouvons évaluer γ_{surf} en fonction de μ_{Al} pour les surfaces d'indices (100) et (001).

Pour chaque orientation, nous avons considéré deux types de terminaison, correspondant aux deux types de plans atomiques présents dans le bulk. Ainsi, pour

modéliser la surface (100), nous avons construit des slabs symétriques se terminant par les plans atomiques F_{100} et des slabs symétriques où le plan de surface correspond au plan atomique P_{100}. Ces deux terminaisons de surface possèdent une composition chimique similaire (la terminaison P_{100} contient 25% de cobalt en surface et la terminaison F_{100} contient 33,3% de cobalt en surface), mais elles ont une densité atomique différente. Pour modéliser la surface (001), nous avons construit des slabs symétriques se terminant par les plans atomiques F_{001} et des slabs symétriques où le plan de surface correspond au plan atomique P_{001}, qui possèdent le même nombre d'atomes par surface, mais une composition chimique différente. Le choix de travailler avec ces 4 terminaisons de surface nous permet d'étudier (i) l'influence de la densité atomique surfacique et (ii) l'influence de la nature chimique des éléments présents en surface sur la stabilité des surfaces.

Les slabs ont été construits avec un nombre différent de plans atomiques : 9 plans atomiques pour la terminaison F_{001} et 7 plans atomiques pour les terminaisons P_{001} et P_{100}. Un slab avec 5 plans atomiques seulement a été utilisé pour simuler la surface F_{100}. Un slab plus épais de 9 plans atomiques aurait été préférable, mais le nombre d'atomes mis en jeu aurait été de 124, ce qui était rédhibitoire avec les moyens de calcul dont nous disposions. Une étude initiale, réalisée en utilisant des slabs possédant un nombre varié de plans atomiques simulant la surface F_{001}, nous a montré qu'entre les slabs possédant 9 et 13 (resp. 5 et 9) plans atomiques les différences entre les valeurs d'énergie de surface calculées sont inférieures à 3 *meV* (resp. 10 *meV*). Les équations d'énergie de surface $\gamma_{surf} = \gamma_{surf}(\mu_{Al})$ obtenues pour chaque slab considéré sont présentées dans le tableau 3.

Surface	Nb d'atomes d'Al dans le slab	Nb d'atomes de Co dans le slab	Nb d'atomes d'Al en surface	Nb d'atomes de Co en surface	équation
P_{100}	72	28	12	4	$2\gamma_{surf}\cdot A = E_{slab} - 14\,\mu^{bulk}_{Al_5Co_2} - 2\,\mu_{Al}$
F_{100}	48	20	8	4	$2\gamma_{surf}\cdot A = E_{slab} - 10\,\mu^{bulk}_{Al_5Co_2} + 2\,\mu_{Al}$
P_{001}	37	12	7	0	$2\gamma_{surf}\cdot A = E_{slab} - 6\,\mu^{bulk}_{Al_5Co_2} - 7\,\mu_{Al}$
F_{001}	43	20	3	4	$2\gamma_{surf}\cdot A = E_{slab} - 10\,\mu^{bulk}_{Al_5Co_2} + 7\,\mu_{Al}$

Tableau 3 : Équation $\gamma_{surf} = \gamma_{surf}(\mu_{Al})$ pour chaque type de slab considéré dans cette étude.

Pour les calculs utilisant les modèles de surface (001), nous avons utilisé une grille de *points k* de type Monkhorst-Pack de 6x6x1 (issue des calculs dans le bulk). Une grille 1x4x6 a été utilisée pour modéliser les surfaces (100). Les valeurs convergées des forces agissant sur les atomes sont inférieures à 0,01 *eV*/Å. La figure 5 montre les différentes droites $\gamma_{surf} = \gamma_{surf}(\mu_{Al})$ obtenues pour chaque type de terminaison de surface dans les deux types d'orientation considérés. Nous voyons que les surfaces riches en aluminium P_{001} et P_{100} sont les plus stables.

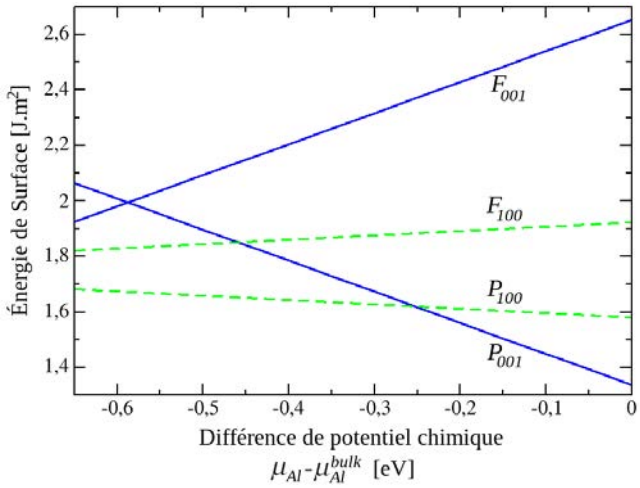


Figure 5 : Énergies de surface des différentes terminaisons de surface pour chaque orientation considérée. Le potentiel chimique μ_{Al} correspondant à l'aluminium fcc est pris comme référence ($\mu_{Al}^{bulk} = -3{,}74\, eV$).

Dans les cas simples, le modèle des liaisons coupées permet d'interpréter l'anisotropie de l'énergie de surface. Dans le cas du CMA Al_5Co_2, la situation est plus complexe : ici tous les atomes du cristal n'ont pas le même environnement. La création des surfaces P_{100} et F_{100} induit la coupure du même nombre de liaisons pour les deux surfaces, cependant la densité atomique de chaque terminaison est différente. La création de la surface P_{001} conduit à couper 30 liaisons atomiques dans la cellule unitaire de surface. Cependant, seulement 27 liaisons atomiques sont coupées dans le cas de la surface F_{001}, même si cette surface a une densité atomique égale à celle de la surface P_{001}. Par conséquent, établir une relation simple entre le nombre de liaisons coupées (en considérant seulement les premiers voisins de chaque atome comme dans le modèle des liaisons coupées) et l'énergie de surface semble être difficile à obtenir. Les différentes liaisons du cristal ne contribuent pas toutes de la même façon. Cette apparente inadéquation entre le nombre de liaisons coupées pour créer une surface (*hkl*) et l'énergie de surface correspondante peut s'expliquer par la dissymétrie des liaisons Al-Co et la covalence différente des diverses liaisons du cristal [22].

La comparaison des stabilités des différentes terminaisons de la surface (001), où les deux terminaisons de surface ont la même densité atomique, montre que la surface riche en aluminium P_{001} est la plus stable. Une interprétation de ce résultat peut être donnée par la présence d'atomes de cobalt dans la surface F_{001} : l'énergie de surface du cobalt pur (2,522 J/m^2 [23], 2,550 J/m^2 [24]) est supérieure à celle de l'aluminium pur (1,143 J/m^2 [23], 1,160 J/m^2 [24]). La présence d'atomes de cobalt en surface semble être défavorable. Cette conclusion est également valide pour les terminaisons de la surface (100) : la surface F_{100}, avec un pourcentage de 33,3% d'atomes de cobalt en surface, est moins stable que la surface P_{100}, qui contient 25% d'atomes de cobalt en surface.

La comparaison des énergies de surface de l'alliage simple *B2*-AlCo (obtenue précédemment) et de l'alliage métallique complexe Al_5Co_2, va également dans le sens de la présence énergétiquement défavorable d'atomes de Co en surface. En effet, l'énergie de la surface (110) du cristal *B2*-AlCo (2,069 J/m^2) est supérieure aux valeurs de l'énergie de surface des surfaces les plus stables du cristal Al_5Co_2. Par exemple, la surface F_{100} du cristal Al_5Co_2, qui présente 33,3% de cobalt en surface et une densité de 0,12 *at.*/Å^2, inférieure à celle de la surface (110) du cristal AlCo (0,17 *at.*/Å^2), a une énergie de surface inférieure à celle de la surface (110)*B2*-AlCo qui possède 50% du cobalt en surface. Du même, la surface F_{001} est la moins stable des surfaces étudiées et présente 57,1% d'atomes de cobalt en surface et une densité de 0,13 *at.*/Å^2.

3.5 Conclusion

Au cours de la première partie de ce chapitre nous avons vu comment le formalisme de la DFT permet de traiter des systèmes non périodiques comme les surfaces. Nous avons vu que les paramètres tels que l'épaisseur du slab ou l'épaisseur de vide sont à ajuster avec attention afin d'éviter toute interaction entre deux surfaces voisines et de reproduire le comportement bulk des systèmes étudiés. Au cours de la deuxième partie de ce chapitre, nous avons vu comment évaluer la stabilité de surface à l'aide de calculs DFT. Nous avons appliqué cette méthode pour évaluer l'énergie de surface de (110)*B2*-AlCo, et des surfaces (100) et (001) de Al_5Co_2.

L'étude de la stabilité des surfaces nues (100) et (001) de l'alliage métallique complexe Al_5Co_2 nous a permis de discuter différents facteurs ayant une influence sur la sélection de plans de surface (densité atomique/composition chimique). Nos résultats sont en accord avec la règle communément admise dans le cas des quasicristaux, à savoir que les terminaisons denses et riches en aluminium correspondent aux surfaces les plus stables énergétiquement. Nous avons également montré que nous ne pouvons pas relier facilement le nombre de liaisons coupées et l'énergie de surface, à cause de la dissymétrie des liaisons Al-Co et la covalence différente des diverses liaisons du cristal.

Références

[1] F. Bechstedt, « *Principles of Surface Physics* », Springer (2003) Berlin.

[2] G.A. Somorjai, « *Chimie des surfaces et catalyse* », Ediscience International (1995) Paris.

[3] J.-M. Dubois, « *Useful Quasicrystals* », World Scientific Pub. Co. Pte. Ltd. (2005) Singapore.

[4] E. Belin-Ferré and J.-M. Dubois, Int. J. Mat. Res. **97** (2006) 7, p. 985.

[5] I. Galanakis, G. Bihlmayer, V. Bellini, N. Papanikolaou, R. Zeller, S. Blügel and P.H. Dederichs, Europhys. Lett., **58** (2002) p. 751.

[6] I. Galanakis, N. Papanikolaou and P.H. Dederichs, Surf. Sci. **511** (2002) p. 1.

[7] B. Scheurer, F. Ducros et U. Bieder, CLEFS CEA, **47** - HIVER (2002-2003).

[8] É. Belin-Ferré, « *Surface Properties and Engineering of Complex Metallics* », Book Series on Complex Metallic Alloys – Vol. 3, World Scientific Pub. Co. Pte. Ltd. (2010) Singapore.

[9] M. Gierer, M. V. Hove, A. Goldman, Z. Shen, S.-L. Chang, C. Jenks, C.-M. Zhang, and P. Thiel, Phys. Rev. Lett., **78** (1997) p. 467.

[10] Z. Papadopolos, G. Kasner, J. Ledieu, E. J. Cox, N. V. Richardson, Q. Chen, R. D. Diehl, T. A. Lograsso, A. R. Ross, and R. McGrath, Phys. Rev. B, **88** (2002) 184207.

[11] Z. Papadopolos, P. Pleasants, G. Kasner, V. Fournée, C. J. Jenks, J. Ledieu, and R. McGrath, Phys. Rev. B, **69** (2004) 224204.

[12] H. Sharma, K. Franke, W. Theis, A. Riemann, S. Fölsch, P. Gille, and K. Rieder, Phys. Rev. B, **70** (2004) 235409.

[13] B. Unal, C. Jenks, and P. Thiel, Phys. Rev. B, **77** (2008) 195419.

[14] H. Sharma, V. Fournée, M. Shimoda, A. Ross, T. Lograsso, A. Tsai, and A. Yamamoto, Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 165502.

[15] B. Mutaftschiev, *Techniques de l'ingénieur, « Surface des solides : Couches minces et croissance cristalline »*, Document **A245** (1990).

[16] V. Blum, C. Rath, G.R. Castro, M. Kottcke, L. Hammer and K. Heinz, Surf. Rev. Lett., **3** (1996) p. 1409.

[17] S. Song and E. Ryba, Phil. Mag., **65** (1992) p. 85.

[18] U. Burkhardt, M. Ellner, J. Grin and B. Baumgartner, Powder Diffr., **13** (1998) p. 159.

[19] U. Burkhardt, M. Ellner and J. Grin, Powder Diffr., **11** (1996) p. 123.

[20] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke and M. Scheffler, Phys. Rev. B, **54** (1996) p. 8844.

[21] J.L.F. Da Silva, C. Stampfl and M. Scheffler, Surf. Sci., **600** (2006) p. 703.

[22] M. Krajčí and J. Hafner, J. Non-Cryst. Solids, **334-335** (2004) p. 342.

[23] W. Tayson and W. Miller, Surf. Sci., **62** (1977) p. 267.

[24] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A. Miedema and A.K. Niessen, « *Cohesion in metals* », edited by F.R. De Boer and D.G. Pettifor, North-Holland (1988), Amsterdam.

IV – Chapitre :

Approximation de Tersoff-Hamann : éléments de théorie et simulations *ab initio* d'images de microscopie à effet tunnel (STM)

4.1 Introduction

Le microscope à effet tunnel (STM, de l'anglais « Scanning Tunneling Microscope »), développé par Binnig et Roher en 1981 – Prix Nobel de physique en 1985 [1, 2], est un outil qui a donné une nouvelle dimension aux sciences des surfaces, puisqu'il permet de résoudre la structure des surfaces des systèmes périodiques et non-périodiques dans l'espace réel.

Le principe de mesure est le suivant : une pointe conductrice très fine est approchée très près de la surface d'un échantillon conducteur ou semi-conducteur (la distance pointe-surface est généralement de quelques Angströms) de telle sorte que les électrons peuvent traverser l'espace vide entre les deux matériaux par effet tunnel. Expérimentalement, on applique une tension entre la surface et la pointe, et on détecte un courant d'électrons, qui permet de contrôler très précisément la distance pointe-surface. Une très bonne résolution peut alors être atteinte (résolution latérale de 1,3 Å et résolution verticale de 0,06 Å [3]), permettant d'avoir accès à des informations structurales sur la surface sondée, ainsi que sur la topographie de la surface.

Bien que le STM soit un outil très puissant, capable d'enregistrer des images à l'échelle atomique, l'interprétation des images générées n'est pas immédiate : le courant tunnel dépend à la fois de la distance pointe-échantillon et des densités électroniques de la pointe et de la surface de l'échantillon. En effet, il est possible de montrer que l'amplitude de la densité de charge de la surface a une décroissance exponentielle avec la distance *d* entre la pointe et la surface [4].

Pour obtenir plus d'information de la structure électronique de la surface, il est possible d'étudier la dépendance du courant tunnel en fonction du signe et de l'amplitude de la tension appliquée entre la pointe et la surface V_{PS} [5]. Le signe de V_{PS} détermine le transfert électronique, c'est-à-dire si les électrons passent des états pleins de la surface de l'échantillon vers les états vides de la pointe ($V_{PS} < 0$), ou des états pleins de la pointe vers les états vides de la surface de l'échantillon ($V_{PS} > 0$) [5].

En conséquence, pour pouvoir interpréter les images STM enregistrées, une approche complémentaire par des calculs de structure électronique est généralement indispensable. Différents formalismes existent pour établir l'expression du courant tunnel. Le modèle prédominant est basé sur la théorie de Bardeen [6]. Dans le cadre de cette théorie, l'approximation de Tersoff-Hamann, développée en 1983 [4, 7], est très utilisée à cause de sa simplicité et de sa facilité d'implémentation dans les codes de calcul.

Ce chapitre présente le formalisme du calcul du courant tunnel dans l'approximation de Tersoff-Hamman (partie 4.2) et des exemples d'applications dans le cadre de la DFT (surfaces de *B2*-AlCo et de Al_5Co_2, partie 4.3).

4.2 Approximation de Tersoff-Hamann

L'effet tunnel peut être décrit simplement par un modèle unidimensionnel. En effet, pour les états électroniques, la surface représente une barrière de potentiel avec une hauteur égale au travail de sortie ϕ [4]. On montre, dans l'approximation WKB (Wentzel – Kramers – Brillouin) [8], que le courant décroît de façon exponentielle dans la région du vide sur une distance typique égale à $\hbar(8m\phi)^{-1/2}$ [4]. En général, pour des fonctions de travail de sortie métalliques caractéristiques, cette longueur est de l'ordre de 0,4 Å [4]. Dans le cas du cristal d'aluminium pur, les valeurs de ϕ données par la référence [9] sont comprises entre 4,06 et 4,26 *eV* [9]. En prenant la valeur moyenne ϕ = 4,16 *eV*, on déduit la longueur typique de décroissance (0,48 Å). Ces valeurs permettent de donner un ordre de grandeur sur la distance à laquelle la pointe devrait balayer la surface sondée [4].

Le modèle précédent donne une dépendance exponentielle du courant avec la distance pointe-surface. Cette dépendance constitue un résultat important puisque elle est à l'origine de la haute résolution du STM. Cependant, le modèle précédent ne prend pas en compte les structures atomiques spécifiques 3-dimensionnelles de la pointe et de la surface à analyser, et ne permet pas de comprendre à quoi correspondent les variations de hauteur z (x, y) de la pointe lors du scan. Pour cela, il est nécessaire de développer un modèle plus complexe. Dans cette section, nous suivons le développement de J. Tersoff et D.R. Hamann (publications de 1983 et 1985, refs. [4, 7]).

4.2.1 Expression du courant tunnel

L'approximation de Tersoff-Hamann (T-H) permet de dériver relativement simplement une expression approchée du courant tunnel. Dans ce formalisme, on considère deux sous-systèmes indépendants *S* et *P* correspondant respectivement à la surface et à la pointe. Expérimentalement, la distance entre la pointe et la surface à analyser est de l'ordre de 4 Å [5]. L'interaction pointe-surface est faible (les deux électrodes sont suffisamment éloignées) de telle sorte que le courant tunnel est donné au premier ordre par un calcul de perturbation (ici par simplicité, sans polarisation en spin) à partir des états propres Ψ_S et Ψ_P, d'énergies respectives E_S et E_P, associés respectivement à la surface et à la pointe en l'absence de jonction [4] :

$$I=\frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{P,S} f_{E_F}(E_S)[1-f_{E_F}(E_P+eV_{PS})]|M_{PS}|^2\delta(E_P-E_S+eV_{PS}) \qquad (1)$$

où :

$$f_{E_F} = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \tag{2}$$

est la distribution de Fermi-Dirac. V_{PS} est la tension appliquée à la jonction et M_{PS} les éléments de matrice couplant les états de la pointe Ψ_P et les états de la surface Ψ_S [4]. La présence de la fonction de Dirac dans l'équation (1) montre que, dans la limite des processus élastiques, un électron ne peut participer au courant tunnel que s'il existe des états à la même énergie de part et d'autre de la barrière. Les propriétés électroniques de la pointe et de la surface interviennent dans l'expression du courant tunnel.

Dans la limite des faibles tensions (de l'ordre de 10 *meV* pour l'effet tunnel métal-métal) et des faibles températures, l'équation (1) peut être alors ré-écrite [4] :

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} V_{PS} \sum_{P,S} |M_{PS}|^2 \delta(E_S - E_F) \delta(E_P - E_F) \tag{3}$$

4.2.2 Expression du courant tunnel pour une pointe strictement ponctuelle

Dans le cas d'une pointe strictement ponctuelle, les fonctions d'onde de la pointe sont localisées, l'élément de matrice M_{PS} est proportionnel à l'amplitude de Ψ_S à la position de la pointe $\vec{r}_0$. Cette approximation drastique permet de simplifier l'équation précédente :

$$I \propto \sum_S |\Psi_S(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_S - E_F) \tag{4}$$

où $|\Psi_S(\vec{r}_0)|^2$ est la densité d'états locale de la surface (LDOS) à l'énergie de Fermi E_F, évaluée à la position $\vec{r}_0$ (voir figure 1). L'équation (4) signifie que le STM sonde la densité d'états locale de la surface à l'énergie de Fermi et à la position $\vec{r}_0$ (notée $\rho_{E_F}(\vec{r}_0)$). L'image STM générée représente une carte de contour de la LDOS de surface [4].

4.2.3 Expression du courant tunnel dans le cadre de l'approximation de Tersoff-Hamann

Le modèle de la pointe ponctuelle développé dans le paragraphe précédent n'est pas réaliste. Dans l'approximation de Tersoff-Hamann, la pointe est modélisée par un puits de potentiel local sphérique dans lequel les fonctions d'onde sont de type *s*. Une telle sonde pourrait correspondre expérimentalement à une pointe très fine : un seul atome supporté dans un cluster [7], comme le montre la figure 1 [4].

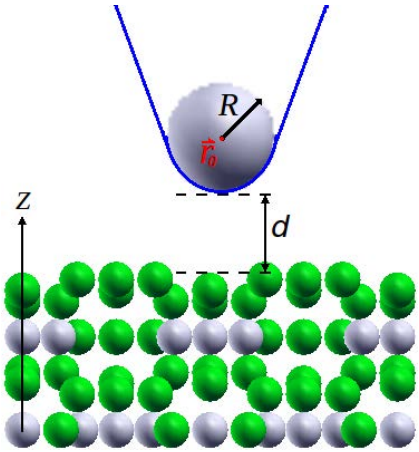


Figure 1 : Représentation schématique de la pointe du microscope à effet tunnel proche de la surface d'un échantillon. La pointe de géométrie sphérique (rayon *R)*, est à la position $\vec{r}_0$, à une distance *d* de la surface.

L'expression du courant tunnel dans l'approximation de Tersoff-Hamann est obtenue à partir de l'équation (3). Le formalisme de Bardeen [6] permet d'exprimer les éléments M_{PS} en fonction de l'opérateur densité de courant :

$$M_{PS}=\frac{\hbar^2}{2m}\int d\vec{S}\cdot(\tilde{\Psi}_P\vec{\nabla}\Psi_S-\Psi_S\vec{\nabla}\tilde{\Psi}_P) \tag{5}$$

L'intégrale est calculée sur toute la surface définissant l'aire de la jonction tunnel. Pour évaluer M_{PS}, Tersoff et Hamann ont considéré le développement suivant des états Ψ_S dans la région où on peut négliger le potentiel induit par la pointe :

$$\Psi_S=\Omega_S^{-1/2}\sum_G a_G\exp[(\kappa^2+|\vec{\kappa}_G|^2)^{1/2}z]\exp(i\vec{\kappa}_G\cdot\vec{x}) \tag{6}$$

Ici la surface est perpendiculaire à l'axe *z* (voir figure 1) et Ω_S est le volume de l'échantillon. $\kappa=\hbar^{-1}(2m\phi)^{1/2}$ est la longueur caractéristique de décroissance des fonctions d'onde dans la région du vide (ϕ est le travail de sortie de la surface de l'échantillon, ici pour simplicité, le même que celui de la pointe). $\vec{\kappa}_G=\vec{\kappa}_{\|}+\vec{G}$, où $\vec{\kappa}_{\|}$ est le vecteur surface d'onde de Bloch de l'état Ψ_S et $\vec{G}$ est un vecteur surface quelconque du réseau réciproque.

Dans le cadre de ce modèle qui décrit la pointe comme un puits de potentiel sphérique dans lequel les fonctions d'onde sont de type *s* (voir figure 1), les fonctions d'onde de la pointe s'écrivent sous la forme [4] :

$$\Psi_P=\Omega_P^{-1/2}c_P\kappa R e^{\kappa R}(\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|)^{-1}e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|} \tag{7}$$

avec Ω_P le volume de la pointe.

Le préfacteur de l'onde sphérique dans l'équation précédente est choisi de manière à pouvoir normaliser correctement Ψ_P. Le paramètre c_P dans le préfacteur rend compte de la géométrie de la pointe, de sa structure électronique ainsi que des conditions aux limites entre la pointe et le vide ($c_P \sim 1$).

En supposant que le travail de sortie de la pointe est le même que celui de la surface, M_{PS} se met sous la forme :

$$M_{PS} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi\kappa^{-1}\Omega_P^{-1/2}\kappa R e^{\kappa R}\Psi_S(\vec{r}_0) \tag{8}$$

On déduit l'expression suivante du courant tunnel à partir de l'équation (3) [4]:

$$I = 32\pi^3\hbar^{-1}e^2V_{PS}\phi^2D_P(E_F)R^2\kappa^{-4}e^{2\kappa R}\sum_S|\Psi_S(\vec{r}_0)|^2\delta(E_S-E_F) \tag{9}$$

Dans l'équation (9) D_P est la densité d'états de la pointe. La densité d'états locale de la surface, à la position $\vec{r}_0$ de la sonde, est donnée par:

$$\rho_{E_F}(\vec{r}_0) \equiv \sum_S|\Psi_S(\vec{r}_0)|^2\delta(E_S-E_F) \tag{10}$$

Le comportement des deux densités, celle de la pointe et celle de la surface, détermineront la sensibilité et la résolution du STM.

4.2.4 Effet de la tension tunnel

En pratique, les images STM peuvent dépendre fortement de la différence de potentiel appliquée. Expérimentalement, les valeurs de V_{PS} sont de l'ordre de 1 *eV* et l'expression (9) est insuffisante. Une façon de contourner ce problème est de considérer le formalisme de la théorie de la « barrière de potentiel moyenne » développée par J.G. Simmons en 1963 [10]. Ici, le courant tunnel peut être calculé pour une barrière arbitraire et pour toutes les gammes de valeurs de V_{PS} petites devant le travail de sortie. Pour des valeurs de V_{PS} de l'ordre de 1 *eV* [11] et pour de basses températures (avec M_{PS} constant), une généralisation de l'expression (9) conduit à [11] :

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F+V_{PS}} \rho_P(E-V_{PS})\rho_S(\vec{r}_0,E)\,dE \tag{11}$$

avec $\rho_P(E)$ la densité de la pointe, $\rho_S(\vec{r}_0,E)$ la LDOS de surface et $\vec{r}_0$ la position du centre de la pointe. E_F correspond au niveau de Fermi de la surface [11].

En supposant que la densité électronique de la pointe ne dépend pas de E, les variations du courant tunnel dépendent alors directement des variations de la densité

électronique de la surface [12]. L'équation (11) s'écrit simplement:

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F+V_{PS}} \rho_S(\vec{r}_0, E)\, dE \tag{12}$$

Cette dernière expression est généralement utilisée pour la simulation des images STM.

4.2.5 Spectroscopie à effet tunnel

A l'aide d'un microscope à effet tunnel, on peut enregistrer le courant tunnel en fonction de la tension appliquée en un point donné de la surface. C'est la spectroscopie à effet tunnel (STS, de l'anglais « Scanning Tunneling Spectroscopy ») [5]. On peut dériver l'expression suivante à partir de l'équation (12):

$$\frac{dI}{dV} \sim \rho_S(\vec{r}_0, E_F + V_{PS}) \tag{13}$$

En traçant la quantité $(dI/dV)*(V/I)=(d(logI)/d(logV))$ en fonction de V_{PS}, on obtient une information sur la structure électronique de surface. On préfère généralement tracer $(dI/dV)*(V/I)$ plutôt que dI/dV, puisque pour des petites valeurs de V_{PS}, dI/dV diverge. Diviser dI/dV par I/V permet également de minimiser l'influence de la distance pointe-surface.

La spectroscopie STS offre la possibilité de sonder la structure électronique locale des métaux, des semi-conducteurs et des systèmes isolants minces sur une échelle impossible à obtenir avec d'autres méthodes spectroscopiques [13]. En outre, les données topographiques et spectroscopiques peuvent être enregistrées simultanément [13].

4.3 Application : calculs *ab initio* d'images STM

Un des atouts majeurs du modèle de Tersoff-Hamann est le fait que les images STM peuvent être simulées directement à partir d'un calcul de structure électronique *ab initio*.

Expérimentalement, on peut enregistrer les images STM de deux façons différentes à un potentiel V_{PS} fixé. Dans le mode à « courant constant », un mécanisme de rétroaction maintient un courant constant lors du déplacement de la pointe au-dessus de l'échantillon. La position verticale de la pointe est enregistrée et permet de produire l'image. Cette image représente un contour de densité de charge constante de la surface

[14]. Dans le mode à «hauteur constante», la hauteur de la pointe est maintenue constante. Le déplacement de la pointe sur la surface induit une variation de courant, qui est enregistrée et permet de produire l'image [14]. Les images enregistrées à hauteur constante sont qualitativement semblables aux images obtenues à courant constant [14]. Les images simulées dans la suite sont du type 'hauteur constante' pour une valeur de *h* fixée.

4.3.1 Simulation des images STM de la surface (110) du cristal *B2*-AlCo

Dans le cas de la surface (110) du cristal *B2*-AlCo, nous avons calculé des images STM pour différentes valeurs *h*. Dans le cas où la hauteur *h* est trop petite, l'approximation de Tersoff-Hamann n'est pas justifiée, puisqu'elle ne tient pas compte d'une éventuelle combinaison des états de la pointe avec les états de la surface, pouvant entraîner une modification du contraste de l'image STM [5, 12]. Dans le cas où la hauteur *h* est trop grande, la LDOS et ses variations sont plus difficiles à calculer. La distance pointe-surface doit être choisie pour pouvoir décrire les variations de la LDOS sans calculs trop lourds numériquement. Une valeur typique de 3 Å est souvent utilisée [12]. Dans le cas de la surface (110) du cristal *B2*-AlCo, nous avons choisi de simuler les images pour une hauteur *h* égale à 3 Å. Pour *h* supérieur à 5 Å, l'image générée avec des conditions standard ne présente pas de variations de contraste.

Les différentes images ont été simulées pour différentes valeurs de la tension V_{PS} ($0{,}3\ V \leq V_{PS} \leq 1{,}3\ V$). Les images qui présentent le plus de variation de contraste correspondent aux images générées avec une tension de $0{,}7\ V$ (voir figure 2).

La figure 2 montre une image STM calculée pour la surface (110) du cristal *B2*-AlCo pour $h = 3$ Å et $V_{PS} = 0{,}7\ V$. Cette image montre clairement que les zones les plus brillantes correspondent aux atomes de cobalt en surface. Les atomes d'aluminium induisent un contraste moins marqué (zones légèrement brillantes de la figure 2). Les zones noires de l'image calculée correspondent aux régions interatomiques de surface. Les contributions de la LDOS de la sous-couche (située à 2,04 Å immédiatement en dessous du plan d'extrême surface) sont très faibles et ne sont pas détectables dans la simulation. Cette remarque est cohérente avec le fait que les différences de contraste sur les images calculées avec deux modèles structuraux de surfaces différentes sont négligeables : le premier modèle est issu d'une troncature du système massif, le second est crée en remplaçant dans le premier modèle tous les atomes d'aluminium de la sous-couche par des atomes de cobalt.

Expérimentalement, il a été établi que le plan d'extrême surface de (110)*B2*-AlCo contient 50% d'atomes d'aluminium et 50% d'atomes de cobalt [15]. Il est marqué par une corrugation atomique de 0,18 Å, les atomes de cobalt (resp. aluminium) se trouvant légèrement au dessous (resp. au dessus) de la position moyenne du plan.

Malgré la différence de hauteur, la contribution des LDOS des atomes de cobalt est plus importante que celle des atomes d'aluminium (zones brillantes de l'image STM). L'explication de ce phénomène trouve son origine dans la contribution importante des état *d* des atomes de Co à la DOS totale (contribution importante par rapport aux états *s* et *p*).

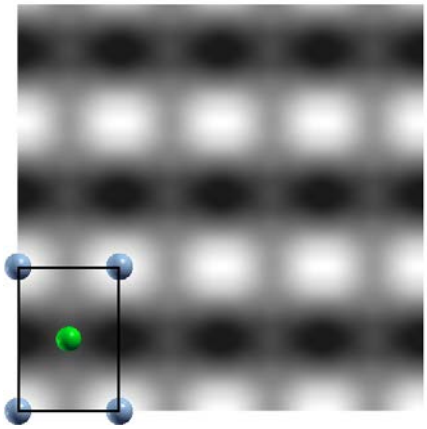


Figure 2 : Image STM calculée pour la surface (110)*B2*-AlCo (h = 3 Å et V_{PS} = 0,7 V). Une maille élémentaire de surface est superposée : les sphères grises correspondent aux atomes de Co et la sphère verte représente l'atome d'aluminium.

4.3.2 Calcul des images STM pour les surfaces (001) et (100) du cristal Al_5Co_2

Nous avons simulé les images STM des surfaces (100) et (001) du cristal Al_5Co_2 à une hauteur h = 3 Å et une tension V_{PS} = 0,7 V. La figure 3 montre les résultats obtenus.

D'après les résultats présentés dans le chapitre III (section 3.4), deux modèles de surface peuvent être envisagés pour modéliser la surface (001). L'image correspondant au modèle de surface dans lequel la terminaison est un plan riche en Al (plan corrugué P_{001}) présente des colonnes de triangles lumineux. Ce contraste est dû à la présence de trois atomes d'aluminium légèrement au-dessus ($\simeq$ 0,44 Å) de la position moyenne du plan. Les autres atomes d'aluminium, situés à $\simeq$ 0,12 Å et $\simeq$ 0,41 Å au-dessous de la position moyenne du plan atomique, correspondent à un contraste sombre dans l'image STM. L'image STM correspondant à la terminaison plate (surface riche en cobalt F_{001}) présente également des colonnes de triangles, mais ceux-ci sont reliés entre eux par un « pont lumineux ». Le contraste brillant du triangle est dû aux 3 atomes Al, situés légèrement ($\simeq$ 0,15 Å) au-dessus de la position moyenne du plan atomique. Le contraste brillant de la connexion entre les triangles lumineux est due à la présence d'un atome de Co, situé à peu près à la même position z que les trois atomes d'aluminium. Les trois autres atomes de Co, situés légèrement au dessous de la position moyenne du plan atomique ($\simeq$ 0,17 Å), ne contribuent pas au contraste sombre de l'image STM.

De même, deux modèles structuraux peuvent être envisagés pour modéliser la surface (100) (voir section 3.4). Dans le cas de la surface corruguée P_{100}, nous pouvons observer des colonnes en zig-zag de pentagones sombres et brillants. Le centre de ces pentagones est occupé par un atome de Co. Le contraste brillant des pentagones est dû aux atomes d'aluminium, situés légèrement au-dessus de la position moyenne du plan (environ 0,26 à 0,29 Å). Le centre de ces pentagones est sombre, parce que l'atome de Co correspondant se trouve en dessous de la position moyenne du plan (-0,51 Å). Dans le cas des pentagones sombres, les atomes d'aluminium sont situés légèrement au dessous de la position moyenne du plan atomique (environ 0,13 à 0,28 Å). Leurs centres sont lumineux, parce que l'atome de cobalt correspondant se situe légèrement au-dessus de la position moyenne du plan (environ 0,22 Å). La simulation de l'image STM à partir du modèle F_{100} montre des colonnes en zig-zag de pentagones avec un centre brillant et des contours hexagonaux avec un centre sombre. Les taches brillantes sont alignées le long de la direction [001]. Ce contraste est dû à des atomes d'aluminium situés à la position moyenne du plan atomique. Le contraste des contours hexagonaux est dû au 4 atomes d'aluminium et aux 2 atomes de cobalt.

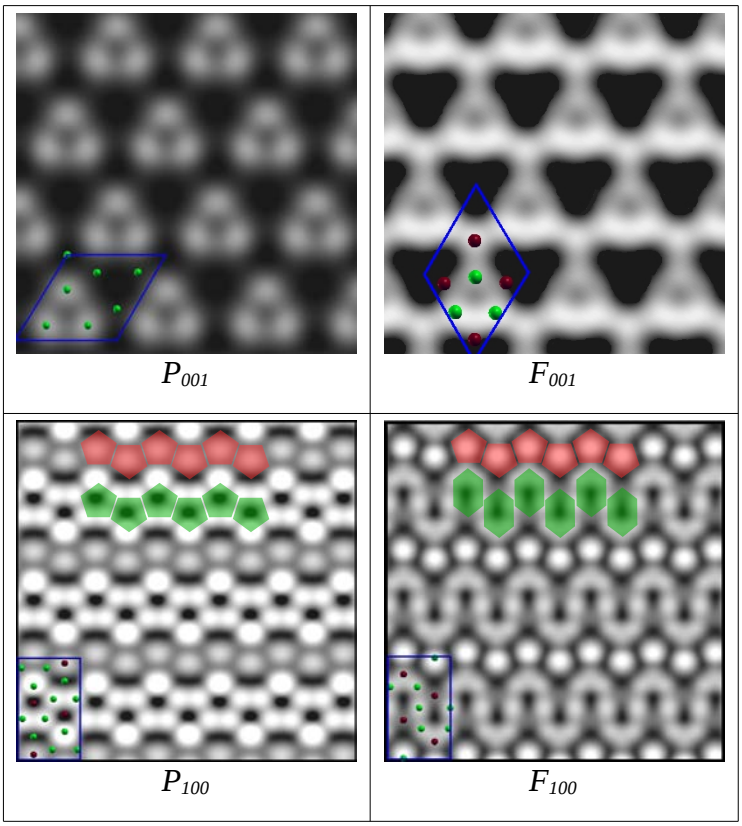


Figure 3 : Images STM simulées à partir de différents modèles de surface du cristal Al_5Co_2, en utilisant h = 3 Å et V_{PS} = 0,7 V. Une maille élémentaire de surface est superposée : les sphères rouges correspondent aux atomes de cobalt et les sphères vertes représentent les atomes d'aluminium.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu que le modèle de Tersoff-Hamann donne une expression du courant tunnel avec les approximations suivantes : électrodes suffisamment éloignées pour un calcul perturbatif, pointe métallique avec une densité d'état constante autour du niveau de Fermi, basse température et faibles voltages V_{PS} par rapport aux travaux de sortie des électrodes. L'expression établie (12) montre que le courant tunnel dépend de la LDOS de la surface. Cette expression est à la base des simulations d'images réalisées dans ce travail. La DFT étant un outil de choix pour le calcul de structures électroniques, l'approximation de Tersoff-Hamann est généralement implémentée dans tous les codes standards de DFT. Les exemples développés dans ce chapitre nous ont montré que le contraste de l'image est lié non seulement à la composition chimique de surface, mais aussi à la structure atomique, notamment la corrugation des surfaces.

Bien que les simulations d'images réalisées à partir de l'approximation de Tersoff-Hamann permettent généralement une interprétation qualitative des images expérimentales, il faut noter que cette méthode présente des limitations. Une première limitation est l'absence de réelle prise en compte de la pointe, tant du point de vue de la géométrie que du point de vue de la structure électronique. Une possible dépendance angulaire des états de la pointe (notamment les états *d*) peut introduire des modifications sur le contraste de l'image [12]. Une autre limitation de ce modèle vient du fait qu'il se base sur le formalisme de Bardeen et celui de l'approximation WKB en négligeant les effets du potentiel image [10, 12]. Cela introduit une sous-estimation de la valeur du courant tunnel et une réduction drastique de la distance pointe-surface [12]. Ceci justifie la faible hauteur utilisée dans les simulations (h = 3 Å [12]) en comparaison des distances expérimentales (de l'ordre de 5 – 8 Å [12]).

D'autres méthodes de simulation existent au delà de l'approximation de Tersoff-Hamann. Elles se différencient principalement (i) par le type de base utilisée dans le calcul, (ii) par la façon de prendre en compte la pointe, (iii) ainsi que par l'incorporation ou pas des effets du potentiel image [12]. Dans le formalisme de « bases élargies », où les fonctions d'onde sont décrites par des ondes planes, la méthode de Chen se trouve être la plus couramment utilisée [12]. Cette méthode est une généralisation du modèle de Tersoff-Hamann pour des pointes contenant d'autres types d'orbitales et de géométries. Dans les formalismes de « bases locales », où une base d'orbitales locales est utilisée pour décrire les états électroniques du système pointe-surface, la méthode de Green, la méthode de scattering et la méthode de Hückel sont les plus utilisées [12]. Cependant, ces méthodes sont moins faciles d'utilisation [12].

Dans la plupart des situations, le modèle de Tersoff-Hamann permet d'obtenir des images qualitatives correctes, même si quantitativement, les corrugations électroniques calculées sont assez mauvaises [12]. Cette méthode est donc largement utilisée pour l'interprétation des images STM expérimentales, ce que nous ferons dans la suite de ce mémoire.

Références

[1] C. Bining and E. Rohrer , Phys. Rev. Lett., **49** (1982) p. 57.

[2] C. Bining and E. Rohrer, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) p. 930.

[3] S. Andrieu and P. Müller, *«Les surfaces solides: Concepts et méthodes»*, EDP Sciences, CNRS Editions (2005).

[4] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B, **31** (1985) p. 805.

[5] F. Bechstedt, *«Principles of surface physics»*, Springer-Verlag (2003), Berlin.

[6] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett., **6** (1961) p. 57.

[7] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett., **50** (1983) p. 1998.

[8] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons Ltd., Paris (1977).

[9] D. R. Lide, *«CRC Handbook of Chemistry and Physics»*, 89th Edition (2008).

[10] J.G. Simmons, J. Appl. Phys., **34** (1963) p. 1793.

[11] N.D. Lang, Phys. Rev. B, **34** (1986) p. 5947.

[12] J.M. Blanco, F. Flores and R. Pérez, Prog. in surf. Science, *81* (2006) p. 403.

[13] R. J. Hamers and D. F. Padowitz, « *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications »*, 2nd ed., Ed. by D. A. Bonnell, New York: Wiley-VCH, Inc. (2001).

[14] D.A. Bonnell, Prog. In Surf. Sci., **57** (1998) p. 187.

[15] V. Blum, C. Rath, G.R. Castro, M. Kottcke, L. Hammer and K. Heinz, Surf. Rev. Lett., **3** (1996) p. 1409.

V – Chapitre :
Étude structurale de la surface (001) de l'alliage métallique complexe Al_9Co_2

5.1 Introduction

En science des surfaces, la description complète de la structure cristallographique de la surface d'un système solide est capitale pour la compréhension quantitative de la plupart des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu à la surface. L'application conjointe des techniques expérimentales comme la diffraction d'électrons lents (LEED, de l'anglais : « Low-Energy Electron Diffraction ») et la microscopie à effet tunnel (STM, de l'anglais : « Scanning Tunneling Microscopy ») avec des techniques ab initio, comme les calculs de structure en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais : « Density Functional Theory »), constitue un puissant arsenal capable de nous donner accès à la structure atomique de surface, autrement très difficile voire impossible en utilisant seulement une des techniques de façon indépendante [1].

Dans ce cadre, les calculs énergétiques et structuraux provenant de la DFT n'ont pas pour seule vocation de palier aux défauts des techniques expérimentales issus des limites de la sensibilité expérimentale. Au contraire, ils représentent une étude parallèle en soi, apportant une autre perspective pour comprendre les différents phénomènes de surface.

Dans nos études, nous utilisons la DFT pour identifier laquelle des structures atomiques utilisées pour modéliser une certaine surface solide, est la plus favorable énergétiquement. À partir du modèle sélectionné, nous générons ensuite une image complète de la structure atomique et électronique de surface. Cette étude peut ensuite être comparée aux résultats expérimentaux, *e.g.* LEED et STM, et dans certains cas donner une explication des phénomènes de surfaces observés.

L'alliage intermétallique Al_9Co_2 est un alliage de complexité intermédiaire entre l'alliage *B2*-AlCo et le CMA o-$Al_{13}Co_4$. La structure atomique de cet alliage peut être décrite comme un empilement de clusters de haute symétrie présentant des liaisons de type covalent [2] comme dans le cas du CMA o-$Al_{13}Co_4$. Ses propriétés physiques sont comparables à celles des composés simples. Par exemple, la dureté du composé Al_9Co_2 est de l'ordre de celle de l'alliage binaire *B2*-AlCo (644 [3] et 620 [4] HV, respectivement). Cependant, elle diffère de celle des alliages Al_5Co_2 (927 HV [3]) et o-$Al_{13}Co_4$ (700 – 800 HV [4]). La maille élémentaire du cristal Al_9Co_2 est plutôt petite en comparaison du CMA o-$Al_{13}Co_4$. Ces paramètres de maille sont : a = 6,2163 Å, b = 6,2883 Å, c = 8,5587 Å et β = 94,772°. Selon la direction [001], la structure atomique de cet alliage intermétallique peut être aussi décrite par un empilement de deux types de plans atomiques qui alternent : (i) des plans riches en aluminium P_{Al}, contenant 5 atomes d'aluminium par maille élémentaire de surface et (ii) des plans riches en cobalt $P_{Al,Co}$, avec 4 atomes d'aluminium et 2 atomes de cobalt par maille élémentaire de surface. Ceci fait du cristal Al_9Co_2 le candidat parfait pour l'étude des mécanismes de sélection du plan de surface dans les CMAs.

Dans ce chapitre, les détails de l'étude conduisant à la détermination de la structure de la surface (001) de l'alliage métallique complexe Al_9Co_2 est présentée sous forme de publication en anglais (section 5.4). Cette étude a été réalisée en combinant des méthodes expérimentales (LEED, XPS, UPS, STM et STS) et des méthodes *ab initio*. La partie expérimentale a été réalisée au sein de l'équipe. J'ai effectué l'étude DFT. Dans la suite, je résume les résultats majeurs de l'étude.

5.2 Résumé des résultats obtenus

LEED et XPS

La structure de la surface (001) de Al_9Co_2 a été étudiée par diffraction d'électrons lents et par spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS, de l'anglais : « X-ray Photoemission Spectroscopy). Les résultats obtenus sont cohérents avec un modèle structural construit par troncature du système massif. A partir du cliché LEED, les valeurs de la cellule de surface (1x1) sont déterminées : a = 6,26 ± 0,10 Å, et b = 6,33 ± 0,10 Å, en bon accord avec les valeurs rapportées par Boström *et al.* pour le système massif [2].

La composition chimique de surface est déterminée par XPS pour plusieurs angles d'incidence des électrons. Les résultats obtenus permettent de conclure qu'il n'y a pas de ségrégation de surface importante.

Stabilité relatives des modèles de surface considérés

Plusieurs modèles structuraux de surface ont été construits. Initialement, la comparaison des deux modèles structuraux possibles par simple troncature du système massif nous a permis de conclure que le modèle présentant la terminaison riche en aluminium P_{Al} est plus stable que celui présentant la terminaison riche en cobalt $P_{Al,Co}$. Ces deux modèles ont à la fois des compositions chimiques de surface et des densités atomiques de surface différentes. Pour comprendre l'influence de ces deux paramètres sur la stabilité de la surface, nous avons aussi calculé les énergies de surface pour (i) deux modèles de surface avec une composition chimique identique (terminaisons pur aluminium), mais avec des densités atomiques de surface différentes et (ii) deux surfaces avec densités atomiques identiques, mais stœchiométriquement différentes. À cette fin, quatre autres modèles structuraux ont été considérés, toujours par troncature du système massif, mais en éliminant certains atomes de surface. Les calculs montrent que la sous-surface influence la stabilité relative des différents modèles. Pour éliminer l'influence de la sous-surface, nous avons aussi réalisé des calculs de stabilité pour la surface (111)Al en modifiant la composition de la terminaison de surface par incorporation d'atomes de Co. Nous concluons que les surfaces denses et riches en aluminium sont les plus stables, et que la présence de cobalt surfacique est défavorable. Ce résultat pourrait expliquer la sélection du plan P_{Al} comme terminaison pour (001)Al_9Co_2.

Images STM

Les images STM obtenues expérimentalement montrent que la surface se compose de terrasses atomiques planes séparées par des marches de hauteur unique (h = 4,3 ± 0,2 Å) correspondant à deux fois la distance inter-plan du système massif selon la direction [001] (2 x c/4 = 8,529/2 Å). Une sélection de plans de surface est ainsi mise en évidence par STM. De plus, les images observées montrent un contraste qui dépend peu de la valeur de V_{bias}. Ce résultat est cohérent avec une terminaison de surface riche en aluminium.

Les images STM des différents modèles considérés pour l'étude de stabilité ont été simulées. Les images simulées du modèle de surface riche en aluminium P_{Al} est qualitativement en bon accord avec les images STM expérimentales. La distance inter-plan calculée pour ce modèle est d_{13} = 4,23 Å. Ces résultats sont cohérents avec les résultats expérimentaux et soulignent que la surface (001)Al_9Co_2 peut être interprétée en utilisant le modèle P_{Al}.

UPS, STS et calculs de structure électronique

Des mesures de spectroscopie de photoémission de rayons ultraviolet (UPS, de l'anglais : « Ultraviolet Photoemisson Spectroscopy) ont été effectuées pour déterminer le spectre de la bande de valence de surface. Ce spectre montre deux structures principales à 1,85 et 1,25 *eV.*

Les calculs de structure électronique ont été comparés aux spectres de la bande de valence expérimentaux (UPS). Pour faciliter la comparaison, les densités d'états calculées ont été convoluées par une fonction gaussienne avec une largeur à mi-hauteur égale à 0,08 *eV*, correspondant approximativement à la résolution expérimentale (3kT). Les positions des différentes structures caractéristiques observées expérimentalement sont bien reproduites par le calcul pour le modèle P_{Al}, alors qu'elles diffèrent sensiblement pour le modèle $P_{Al,Co}$. Les deux pics principaux sont dû à une forte contribution des états *d* du cobalt. Les différences d'énergie entre les positions des principales caractéristiques des LDOS calculées et celles mesurées sont inférieures à 0,02 *eV*. Toutefois, les caractéristiques du spectre UPS sont décalées, par rapport aux calculs, d'environ 0,05 *eV* vers les faibles énergies de liaison.

La structure électronique de surface a également été sondée en utilisant la spectroscopie à effet tunnel (STS, de l'anglais : « Scanning Tunneling Spectroscopy »). La courbe $d(\ln(I))/d(\ln(V))$ présente une forme asymétrique, avec un minimum au niveau de Fermi (0,1 *eV*) et un épaulement à environ 0,6 *eV*. Ces caractéristiques sont reproduites dans le calcul pour la LDOS du plan de surface du modèle P_{Al}. La LDOS du plan de surface du modèle $P_{Al,Co}$ ne présente pas de minimum, ce qui est un argument supplémentaire en faveur du modèle P_{Al}.

5.3. Conclusion

En conclusion, la combinaison des techniques expérimentales (LEED, XPS, UPS, STM et STS) et les calculs issus de la DFT fournit de nombreux arguments pour associer la surface (001)Al_9Co_2 observée à la terminaison P_{Al} construite à partir de la troncature du massif. Nous avons également montré que les règles généralement admises pour la sélection du plan de surface dans le cas des alliages métalliques complexes (plans denses, riches en aluminium, obtenus par troncature du massif entre les zones de forte densité atomique) sont maintenues dans le cas des CMAs les plus simples comme le cristal Al_9Co_2. La sélection du modèle P_{Al} peut être justifiée par (i) la faible énergie de surface élémentaire de l'aluminium (1,16 J/m^2 pour la surface cfc (111)Al) par rapport à celle du cobalt (2,55 J/m^2 pour la surface hcp (0001)Co) [5] et par (ii) le caractère covalent de la liaison Al-Al des antiprismes présents dans la structure du système massif de Al_9Co_2.

Récemment, il a été montré que le CMA o-$Al_{13}Co_4$ a de très bonnes propriétés de catalyseur. Ceci est basé sur le concept d'isolement des sites « actifs », indiquant que les atomes d'une surface catalytiquement réactive doivent être spatialement isolés les uns des autres pour atteindre une sélectivité donnée [6]. Le CMA Al_9Co_2 répond également à ce critère d'isolement des atomes de Co dans la structure. Notre conclusion - la surface se termine par un plan pur aluminium - pourrait être décevante au premier abord, parce que l'aluminium ne montre aucune propriété catalytique intéressante. Cependant, nos résultats montrent que la structure électronique du plan de surface « pur aluminium » dans Al_9Co_2(001) diffère radicalement de celle d'une surface d'aluminium pur. Cela peut jouer un rôle important dans les propriétés d'adsorption et de réactivité de surface.

Références

[1] K. Heinz, L. Hammer and S. Müller, J. Phys.: Condens. Matter, **20** (2008) 304204.

[2] M. Boström, H. Rosner, Y. Prots, U. Burkhardt and Y. Grin, Z. Anorg. Allg. Chem., **631** (2005), p. 534.

[3] M. Cohen-Adad, L. Laversenne, M. Gharbi, G. Boulon, R. J. Cohen-Adad, Phase Equilib., **22** (2001) p. 379.

[4] E. Belin-Ferré ed., « Basics of themodynamics and phase transition in complex intermetallics », World Scientific Publishing, Singapore (2008).

[5] F.D. Boer, R. Boom, W. Mattens, A. Miedema and A. Niessen, « *Cohesion in metals* », Elsevier, Amsterdam (1988).

[6] R.K. Grasselli, Top. Catal., **21** (2002), p. 79.

5.4 Article :
« Structural investigation of the (001) surface of the Al_9Co_2 Complex Metallic Alloy »

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C

ARTICLE

pubs.acs.org/JPCC

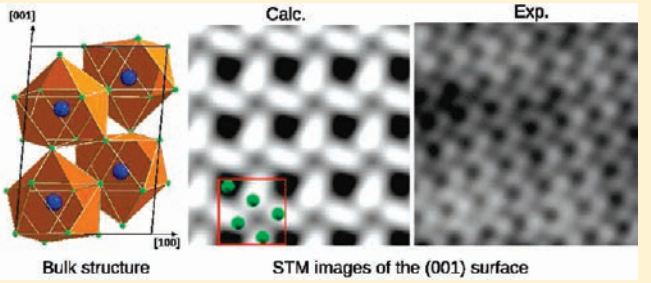
Structural Investigation of the (001) Surface of the Al_9Co_2 Complex Metallic Alloy

S. Alarcón Villaseca,[†] J. Ledieu,[†] L. N. Serkovic Loli,[†] M.-C. de Weerd,[†] P. Gille,[‡] V. Fournée,[†] J.-M. Dubois,[†] and É. Gaudry*[,†]

[†]Institut Jean Lamour (UMR 7198 CNRS-Nancy-Université-UPV-Metz), École des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France

[‡]Department of Earth and Environmental Sciences, Crystallography Section, Ludwig Maximilians Universität München, Theresienstr. 41, D-80333 München, Germany

ABSTRACT: We present a detailed study of the (001) surface of the Al_9Co_2 crystal using both experimental methods and first-principles calculations based on the density functional theory. Experimentally, the (1 × 1) low-energy electron diffraction pattern combined with the composition determined using X-ray photoemission spectroscopy is consistent with a bulk terminated surface. In addition, scanning tunneling microscopy (STM) measurements highlights the presence of only one type of surface termination. Combining experimental results with electronic structure calculations provides many arguments to correlate the observed surface termination with the dense pure aluminum layer present in the Al_9Co_2 bulk structure: (i) calculations show that this termination presents a lower surface energy compared to another conceivable termination obtained also from bulk truncation, (ii) step height measurements are consistent with calculated interlayer spacings, (iii) calculated broadened densities of states and simulated STM images are qualitatively in agreement with the experimental photoelectron spectra and the experimental STM images.



1. INTRODUCTION

Complex metallic alloys (CMAs) are defined as intermetallic compounds characterized by (i) large unit cells, (ii) the occurrence of well-defined atomic clusters, generally with icosahedral symmetry, and (iii) the existence of an inherent disorder in the ideal structure.[1] Quasicrystals are usually considered as the ultimate case of CMAs with a unit cell of infinite dimensions.[2] In recent years, the surface of these materials have attracted increasing interest from the scientific community, since their mechanical surface properties (high hardness and low friction coefficients[3−5]) and their chemical properties (promising catalytic behavior and good oxidation resistance[6−10]) are likely to give rise to high potential applications.[11]

A complete understanding of the unusual surface properties of CMAs requires a detailed knowledge of the atomic arrangement at their surface. Over the last 15 years, experimental studies of clean quasicrystalline surfaces have been carried out using ultrahigh vacuum (UHV) techniques such as low-energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM).[12−17] These studies lead to the conclusion that the quasicrystalline topmost surfaces can be understood as a simple truncation of the bulk structure along a given crystallographic direction, with the particularity that only specific planes appear at the surface, generally dense Al-rich planes separated by a large interlayer spacing.[18,19] More recently, similar studies have been performed on surfaces of related crystalline phases with chemical composition close to that of the parent quasicrystalline phase. It appears that the same conclusions apply to the topmost surfaces of these approximant phases. Dense Al-rich layers, consisting of combined puckered planes (P2+P1 in ref 20), have been identified at the topmost (010) surface of the orthorhombic T-Al_3(Mn,Pd) crystal. This leads to a surface termination created by a cut at the largest interlayer distance in the bulk model.[20] Dense Al-rich puckered planes have been also identified as the topmost (110) and (100) surface planes of the γ-Al_4Cu_9[21] and the orthorhombic $Al_{13}Co_4$, respectively.[22] While several rules have been established for the plane selection in CMAs, differences remain between quasicrystals and several approximants. For instance, the amount of structural defects (excluding at this stage phasons in aperiodic systems)[23] and the chemical segregation deduced from STM and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements are more important on the (110) γ-Al_4Cu_9 surface than in the related quasicrystal phases.[21] The same holds in the case of the T-Al_3(Mn, Pd)(010) and $Al_{13}Co_4$(100) where atomic desorption occurs within the puckered planes.[20,22]

The driving force for the selection of specific planes as surface termination is related to the minimization of the surface free energy, defined as the excess free energy at the surface of a

Received: April 27, 2011
Revised: June 23, 2011
Published: June 23, 2011

ACS Publications © 2011 American Chemical Society

material compared to the bulk.[24] In single noble and face-centered cubic (fcc) transition metals (TM), the "broken-bond rule" implies that the surface energy scales with the number of nearest-neighbors broken bonds.[25,26] In alloys, the situation is more complicated, since additional surface phenomena may occur such as chemical surface segregation or surface plane selection. For example, B2-AlCo(110) is bulk terminated, but 20% of the Al sublattice sites of the second layer are occupied by Co atoms.[27] Thus, Co antisite atoms are also shown to segregate at the extreme surface of B2-AlCo(100).[28] However, in the case of CMAs, experiments have shown that no segregation takes place,[13,14,29−32] which could be explained by the Al-TM covalent bonding character generally observed in CMAs.[33] Thus, the selection of specific atomic planes as topmost layers relies on parameters such as their atomic density, their chemical composition, and the interlayer distances.[18,19]

The investigation of alloy surfaces in the Al−Co system is particularly well suited to bring new insight into the relationship that exists between the structural complexity of an Al-TM alloy and the atomic and electronic properties of its surface. Indeed, the Al−Co phase diagram contains many intermetallics with varying complexity.[34,35] Here, we examine the clean (001) surface of the Al_9Co_2 crystal, which is an intermetallic with an intermediate structural complexity between the B2-AlCo and the decagonal Al−Ni−Co quasicrystal. Its physical properties are comparable to those of simple compounds. For instance, the measured hardness of the Al_9Co_2 and B2-AlCo phases are, respectively, equal to 644[36] and 620 HV.[1] However, it differs from the Al_5Co_2 (927 HV)[36] and $Al_{13}Co_4$ (700−800 HV)[1] phases, both approximants to the decagonal phase. The Al_9Co_2 unit cell is rather small with the following lattice parameters: a = 6.2163 Å, b = 6.2883 Å, c = 8.5587 Å, and β = 94.772°.[37] As most Al-based approximants, the Al_9Co_2 phase ($P2_1/c$ type of structure) is a Hume−Rothery phase stabilized by the Fermi sphere−Brillouin zone boundary interaction combined with spd hybridization.[38,39] The Al_9Co_2 bulk structure can be described using highly symmetric clusters (see Figure 6)[37] and by the stacking along the [001] direction of two different types of {001} atomic layers: one pure aluminum plane (5 Al atom/surface unit cell) and one plane containing both aluminum and cobalt atoms (4 Al + 2 Co atom/surface unit cell). This makes the Al_9Co_2 crystal a perfect candidate to investigate the mechanism of surface plane selection in complex metallic alloys.

The paper is organized as follows. The Methodology section describes the single crystal growth, along with experimental and computational details. The Experimental Results and Results from Calculations sections summarize all experimental and computational results. The Discussion shows how the combined experimental and computational results lead to the determination of the surface atomic plane.

2. METHODOLOGY

2.1. Single Crystal Growth. The single crystal was grown by the Czochralski technique. First, a prealloyed melt was ex situ produced under protecting Ar atmosphere using a RF heating facility with an alumina crucible embedded in a graphite susceptor. According to the phase diagram, the melt composition was chosen as 91 at % Al and 9 at % Co. Then, the single crystal growth started in a Czochralski furnace under Ar atmosphere (app. 900 mbar) from a seed crystal oriented along the c^* axis, i.e., with the (001) plane perpendicular to the pulling direction. By use of counter-rotation of the seed and the crucible, a constant pulling rate as low as 0.1 mm/h was chosen as to prevent liquid inclusion formation due to constitutional supercooling while a progressively decreasing temperature was programmed as to compensate for the liquidus temperature reduction. The structure of the grown crystal was confirmed by powder X-ray diffraction. Exact (001) orientation was adjusted by backscattered X-ray Laue technique, and cutting was done using a wire saw. Surfaces of oriented slices were prepared by mechanical polishing with decreasing diamond grain sizes down to 0.25 μm followed by a final polishing step with Syton OP-S (Struers). At polished surfaces a few large inclusions of solvent were observed under an optical microscope even with low magnification. They were identified by electron probe microanalysis as almost pure aluminum.

2.2. Experimental Details. Once inserted under ultra high vacuum (base pressure of 5.0×10^{-9} Pa), the preparation of the Al_9Co_2 (001) surface consists of repeated cycles of Ar^+ ion sputtering for 30 min followed by annealing to different temperatures ranging from 843 to 1043 K. The temperature has been measured using an infrared optical pyrometer with the emissivity set to 0.35. After each preparation step, the surface has been investigated using STM for the local atomic arrangement and XPS for the overall cleanliness of the sample and to determine the surface composition, and the overall structure at the surface has been assessed using LEED. Following annealing at a temperature of 973 K, the electronic structure of the surface has been measured at room temperature using ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and scanning tunneling spectroscopy (STS).

2.3. Computational Details. The present structural optimizations and electronic structure calculations have been performed within the density functional theory framework, using the plane-wave Vienna ab initio simulation package VASP.[40−43] The projector-augmented wave (PAW) method[44,45] is used to describe the interaction between the valence electrons and the ionic core. Electronic exchange and correlation is described by the generalized gradient approximation PBE proposed in previous works.[46,47]

Although the present calculations are called ab initio, there are convergence parameters linked to the numerical implementation of the density functional theory framework. Two of them are the plane-wave cutoff E_{cut} and the density of k-points sampling within the Brillouin zone. We have, by means of a series of test calculation on bulk Al_9Co_2 (22 at/cell), determined the values for E_{cut} (350 eV) and the size of the Monkhorst-Pack k-points mesh ($8 \times 8 \times 8$) to achieve a targeted precision for the total energy smaller than 4 meV. For the calculations using slabs, we keep an identical k-grid mesh ($8 \times 8 \times 1$). Spin polarization was considered in both bulk and surface calculations, but it was not found to be significant: the total energy difference between calculations performed with and without spin polarization is smaller than 0.01 meV for the bulk (10 meV for surfaces, leading to differences in the surface energies smaller than 0.3 meV Å^{-2}).

The optimization of the atomic coordinates (and unit cell size/shape for bulk material) is performed via the calculation of the Hellmann−Feynman forces acting on atoms and their minimization via a conjugate gradient algorithm. Simulations on the (001) surfaces of Al_9Co_2 is achieved by building slabs by bulk truncation, leading to two possible terminating planes (see section 4). The n-layer thick slabs are built as follows: the five atomic layers, lying at the bottom of the slab, are kept fixed while the other

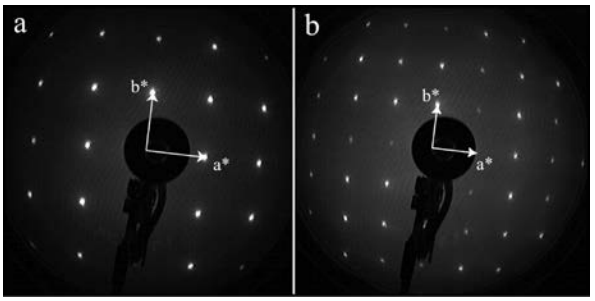


Figure 1. (a−b) LEED patterns recorded at room temperature on the clean Al_9Co_2 (001) surface at 60 and 110 eV, respectively.

$n - 5$ atomic layers are relaxed (n is 11 or 12 atomic layers, depending on the termination plane). Both types of slabs have identical bottom ending layers. The number of atomic fixed and relaxed layers was found to be sufficient to reach a bulk behavior in the central layers. A 15-Å-thick vacuum region separates two consecutive slabs.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

In the following sections, we present the measurements performed using LEED, XPS, UPS, and STM to determine the structure and composition of the topmost layer of the Al_9Co_2 (001) surface.

3.1. LEED. To optimize the surface preparation of the Al_9Co_2 (001) surface, the LEED patterns have been measured systematically for each selected annealing temperature. The quality of the surface preparation has been assessed based on the LEED pattern, i.e., the sharpness of the diffraction spots and the overall background. From the temperature range used in this study (843 to 1043 K), the optimum LEED pattern has been obtained after annealing the sample to 973 K for 90 min. Figure 1 presents (1×1) LEED patterns recorded at 60 and 110 eV, respectively, for the same preparation with the sample at 300 K. To calibrate the momentum space, diffraction patterns have been recorded under identical conditions (positions and energies) on the Ag(111) surface.

The measurements, from the rectangular unit mesh shown in Figure 1a, lead to lattice parameters equal to $a = 6.26 \pm 0.10$ Å and $b = 6.33 \pm 0.10$ Å, hence in agreement with those reported by Boström et al.[37] for the bulk model ($a = 6.2163$ Å, $b = 6.2883$ Å). Therefore, there is no sign of any lateral surface reconstruction on the Al_9Co_2 (001) surface. To establish whether the surface layers can be related to planes present within the bulk, compositional analysis coupled with STM measurements are at this stage required.

3.2. XPS. XPS core-level analysis have been carried out to determine the surface composition as a function of the photoelectron takeoff angle (see Figure 2). These angle-dependent measurements are crucial to demonstrate if any chemical segregation occurs upon annealing the crystal up to 973 K. To this end, the removal of Mg Kα satellites and a Shirley background subtraction have been applied to the Al 2s and Co 2p core level spectra. The measured area for each core level has been corrected by a normalization coefficient (N) which is calculated as follows

$$N = \lambda \times \sigma \times \mathrm{ATF} \quad (1)$$

where ATF corresponds to the analyzer transmission function, σ is the respective photoionization cross section, and λ (Å) is the photoelectron inelastic mean free path. The latter has been determined using eq 2 which exhibits the universal relationship that exists between the kinetic energy and λ

$$\lambda = \frac{538d}{E_{\mathrm{kin}}^2} + 0.13\sqrt{d^3 E_{\mathrm{kin}}} \quad (2)$$

with d the interlayer spacing of the material in Å and E_{kin} the kinetic energy of the photoelectrons in eV.[48]

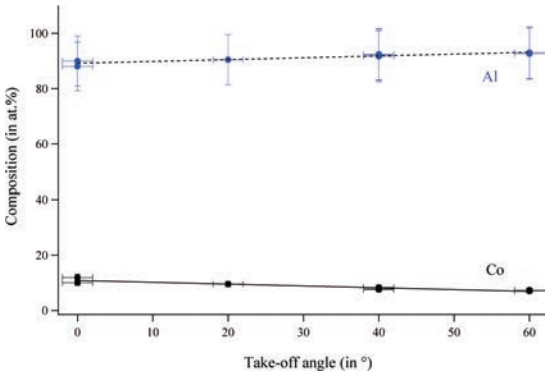


Figure 2. Variation of the elemental composition at the Al_9Co_2 (001) surface as a function of the photoelectrons takeoff angle. The measurements at 60° are more surface sensitive than those performed at 0°. The solid (black) and dashed (blue) lines correspond to the Co and Al contents, respectively.

As shown in Figure 2, there is a slight increase in the Al_9Co_2 composition from $Al_{89.0}Co_{11.0}$ to $Al_{92.8}Co_{7.2}$ as the photoelectron takeoff angle is varied from 0 to 60°, i.e., as the surface sensitivity is increased. Both deduced compositions, which are highly reproducible, appear richer in Al by 8 to 13 at % as compared to the nominal bulk composition equal to $Al_{81}Co_{19}$. Theses differences in the Al and Co contents are consistent with the presence of Al inclusions within the Al_9Co_2 single grain (defects formed during the crystal growth, see section 2.1). Alternatively, this stoichiometric difference could be attributed to a systematic error in our measurements and/or may be inherent of the technique used here. Hence, if one assumes that the composition at normal takeoff angle should represent the bulk stoichiometry (corrected from an offset), the increase of 4 at % of Al from 0 to 60° is not sufficient to consider any substantial surface segregation. At this stage, the systematic tendency toward a slight increase (decrease) of the Al (Co) signal with increasing takeoff angle may be tentatively interpreted as an Al-rich near-surface region.

3.3. UPS and STS. UPS measurements have been carried out to determine the surface valence band spectra (Figure 3 left). This spectra shows two main peaks at −1.85 and −1.25 eV, attributed to Co d states. In addition, the electronic structure of the Al_9Co_2 (001) surface has been probed using scanning tunneling spectroscopy performed at room temperature (Figure 3 right). The experimental ($d \ln I/d \ln V$) spectrum has been obtained by averaging over 15000 individual $I(V)$ curves. The ($d \ln I/d \ln V$) curve presents an asymmetric shape with a minimum located close to the Fermi level (−0.1 eV) and one shoulder at about −0.6 eV.

3.4. STM. We now turn to the characterization of the Al_9Co_2 (001) surface using STM. After annealing the sample to 973 K, the surface consists of atomically flat terraces separated by a unique step height (see Figure 3a). The latter has been determined using a step height histogram to be equal to 4.3 ± 0.2 Å.

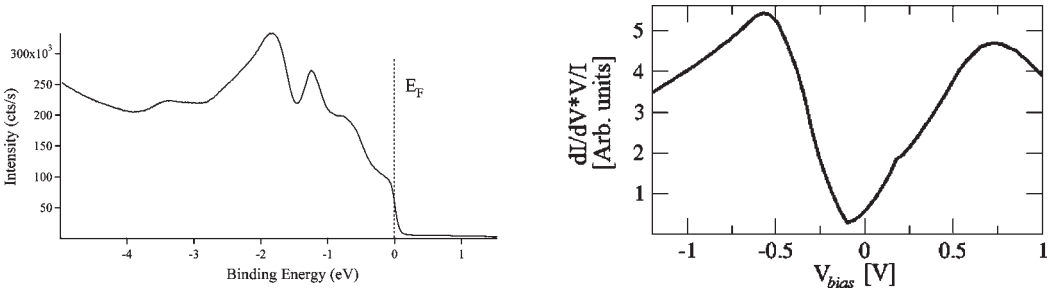


Figure 3. Left: Experimental UPS valence band spectrum of Al_9Co_2 (001) surface up to 5 eV. The position of E_F is indicated by a dashed line. Right: Experimental STS spectrum.

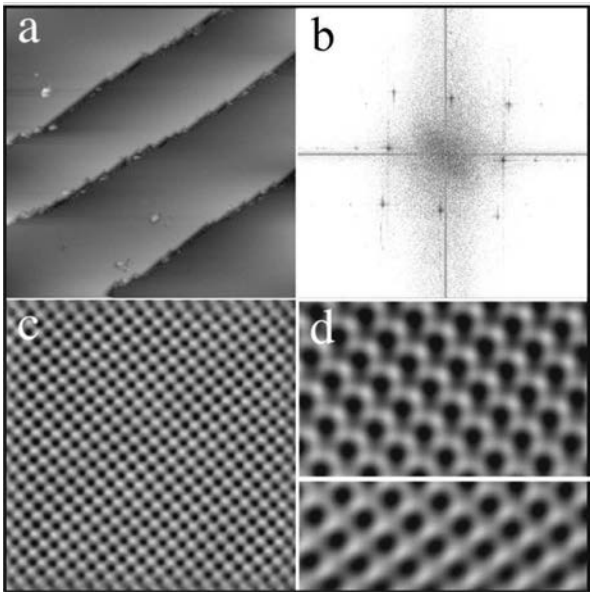


Figure 4. (a) 87.62 nm × 87.62 nm STM image showing atomically flat terraces separated by a unique step height (V_b = −2.6 V, I_t = 0.09 nA). (b) FFT calculated from an STM image (not shown here) over an area equal to 1600 nm^2. (c) 15 nm × 15 nm high-resolution STM image (V_b = −0.8 V, I_t = 0.42 nA). (d) 6 nm ×6 nm Fourier filtered STM image (I_t = 0.36 nA). The horizontal white line indicates a bias change from −1.3 V (above) to +1.3 V (bottom) while scanning.

This value corresponds to half the (001) lattice plane distance (i.e., 8.529/2 Å).

Figure 4b exhibits the fast Fourier transform calculated from a high-resolution STM image over an area equal to 1600 nm^2. The lattice parameters of the rectangular unit mesh equal to a = 6.20 ± 0.15 Å and b = 6.32 ± 0.15 Å are also in agreement with those reported for the structural bulk model.[37] Although not as pronounced as in the case of the T-Al_3(Mn, Pd) (010) surface, a certain degree of bias dependency has been observed across terraces. As illustrated in 3(d), a contrast variation within the STM image is observed when changing the bias from −1.3 V to +1.3 V. The exact location where the bias reversal takes place is indicated on the image by the horizontal white line. The relatively minor effect on the STM contrast when probing the occupied and unoccupied electronic states is consistent with a surface layer with a high Al content. For a surface containing significant amounts of a transition metal element such as Co, larger changes should be expected due to the asymmetry of the density of states

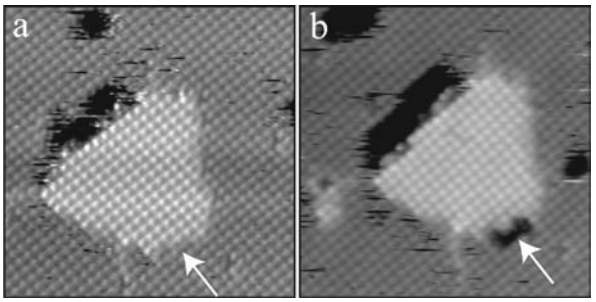


Figure 5. 20 nm × 20 nm high-resolution STM images acquired at 40-min interval at the same location ((a) V_b = −2.0 V, I_t = 0.19 nA; (b) V_b = −2.6 V, I_t = 0.05 nA). The overall shape of the triangular defect varies slightly with time. The arrow points to an area which displays an inverse contrast from one image to the next.

(DOS) resulting from localized d states below and in the vicinity of the Fermi level, i.e., within the energy range used in this study.[38] Regardless of the tunneling conditions selected, the contrast remains homogeneous across the surface (see Figure 4c), except at localized defects (vacancies and protruding atoms for instance).

Within several terraces, nanometer-sized defects resembling islands have been observed (see Figure 5). The high resolution of the STM image allows a precise determination of the lattice parameters on these defects. The unit mesh parameters and its orientation are identical to those reported above for the "defect-free" terraces. The overall height difference between such defect (not necessarily faceted) and its surrounding is estimated at 0.5 Å. Hence, these features cannot be considered as islands as this value is below the monatomic height for Al and Co adatoms. As highlighted by the arrow in parts a and b of Figure 5, the defect environment and shape can evolve over time. The origin and the chemical nature of these defects might be explained by the presence of subsurface defects or underlying stacking faults.

4. RESULTS FROM CALCULATIONS

Figure 6 shows the Al_9Co_2 atomic structure projected along the [010] direction. This structure can be described by zigzag strands of polyhedra parallel to the c axis. Each polyhedron made of 9 aluminum surrounding a cobalt atom is referred as a single-capped square antiprismatic cluster.[37] Two types of atomic layers are stacked along the [001] direction: pure aluminum atomic layers (labeled P_{Al}), containing 5 Al atoms per surface unit cell and atomic layers containing both aluminum and cobalt atoms (4 Al + 2 Co atoms per surface unit cell) labeled $P_{Al,Co}$. From the

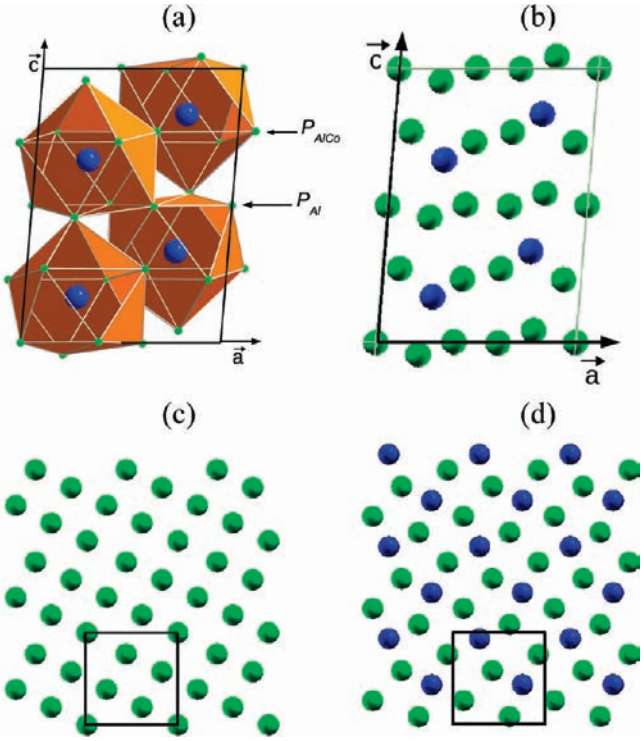


Figure 6. Al_9Co_2 atomic structure. Gray (green) spheres correspond to Al atoms and black (blue) spheres to Co atoms. (a) Single-capped square antiprismatic clusters of the structure have been highlighted. (b) Structure projected along the [010] direction showing the sequence of two types of atomic layers in the structure. (c) (001) pure Al atomic plane (P_{Al}). (d) (001) atomic plane containing both aluminum and cobalt atoms ($P_{Al,Co}$).

structural bulk model, two different types of surface terminations are obtained by bulk truncation perpendicular to the (001) surface plane: P_{Al} and $P_{Al,Co}$. These two terminations present distinct surface atomic densities and compositions. In addition, since the cobalt atoms of the structure lie in the center of the single-capped square antiprismatic clusters, the $P_{Al,Co}$ layers contain truncated polyhedra whereas this is not the case for P_{Al} terminations.

Geometry optimization calculations for bulk Al_9Co_2 lead to lattice parameters in good agreement with the experimental data[37] (in parentheses): a = 6.20 Å (a = 6.2163 Å), b = 6.28 Å (6.2883 Å), c = 8.55 Å (c = 8.5587 Å), and β = 94.898 (β = 94.772). Total energy calculations yield a formation energy of −0.33 eV/atom, in good agreement with both theoretical and experimental values given by Mihalkovič et al. (−0.35 eV/atom)[49] and de Boer et al. (−0.31 eV/atom).[50]

4.1. Relative Surface Energies of the Considered Surface Models. In simple metals, the surface energy of a low-index surface (of area A) can be calculated directly by the surface free energy at zero temperature $(E_{slab} - NE_{Bulk})/(2A)$ where E_{slab} is the total energy of the slab, N is the total number of layers in the slab, and E_{Bulk} is the energy per atom in the bulk crystal. In Al_9Co_2, the situation is more complex, since the structure is described by a stacking of two atomic layers with different stoichiometries. To compare the energies of the considered surface models, we use the methodology described previously.[24,51,52] The sum of the two surface energies $\gamma^{(\alpha)}_{top} + \gamma^{(\alpha)}_{bottom}$ of a given nonsymmetric slab α (of infinite, but periodic extension along the two in-plane crystal directions) is given by

$$A(\gamma^{(\alpha)}_{top} + \gamma^{(\alpha)}_{bottom}) = E^{(\alpha)}_{slab} - \sum_i \mu_i N_i \quad (3)$$

where A is the surface area, E_{slab} is the total energy of the slab, μ_i is the chemical potential for the species i, and N_i is the corresponding number of atoms. Since the stability of the ordered phase Al_9Co_2 prevails against phase separation ($\Delta H_f = \mu^{Bulk}_{Al_9Co_2} - 9\,\mu^{Bulk}_{Al} - 2\,\mu^{Bulk}_{Co} < 0$), the chemical potential μ_i of the species i in the intermetallic has to be smaller than the corresponding bulk chemical potential μ_i^{Bulk}. This condition gives the following range of variation for μ_{Al}

$$\frac{\Delta H_f}{9} < \mu_{Al} - \mu^{Bulk}_{Al} < 0 \quad (4)$$

The relative surface energies as a function of $\mu_{Al} - \mu^{Bulk}_{Al}$ are shown in Figure 7 (solid lines). One clearly sees that among the two terminations obtained by bulk truncation, the pure Al termination P_{Al} is always more stable than the $P_{Al,Co}$ one. The surface energy difference goes from 19.9 meV Å^{-2} (0.32 J m^{-2}) when $\mu_{Al} = \mu^{Bulk}_{Al} + \Delta H_f/9$ to 71.9 meV Å^{-2} (1.15 J m^{-2}) when $\mu_{Al} = \mu^{Bulk}_{Al}$.

Among the two structural surface models obtained by bulk truncation, the P_{Al} termination is more stable than the $P_{Al,Co}$ model. These two surface models have both a different surface stoichiometry and surface atomic density. To understand the influence of these two parameters on the surface stability, the surface energies have been calculated for (i) two surfaces with identical chemical composition (pure Al topmost layers) but different surface atomic densities and (ii) two surfaces with the identical surface atomic density but different stoichiometries. To this end, four additional structural models are considered. The P^{-1Al}_{Al} model is obtained from the P_{Al} model by removing the aluminum atom slightly above the mean position of the plane (then the surface unit cell contains four aluminum atoms). The P^{+1Co}_{Al} is obtained by adding an extra cobalt atom (the one which lies slightly underneath the average position of the $P_{Al,Co}$ atomic layer) to the P_{Al} model. Here, the surface unit cell is composed of five aluminum atoms and one cobalt atom. The $P^{-1Co}_{Al,Co}$ model is obtained from the $P_{Al,Co}$ model by removing the cobalt atom lying slightly above the mean position of the plane (then the surface unit cell contains four aluminum atoms and one cobalt atom). The $P^{-2Co}_{Al,Co}$ model is built by removing the two surface

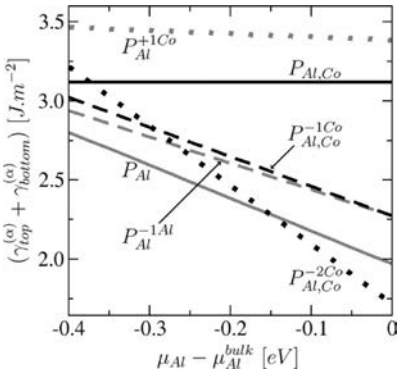


Figure 7. Surface energies $\gamma^{(\alpha)}_{top} + \gamma^{(\alpha)}_{bottom}$ as a function of $\Delta H_f/9 \le \mu_{Al} - \mu^{Bulk}_{Al} \le 0$. Gray lines: the models derived from the P_{Al} model. Black lines: the models obtained from the $P_{Al,Co}$ model (see text).

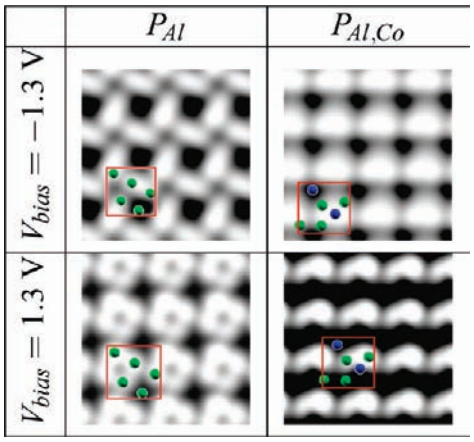


Figure 8. Simulated STM images of the two surface models P_{Al} and $P_{Al,Co}$. The simulated images are calculated with a tip−surface distance equal to 3 Å. One surface unit cell has been superimposed on the calculated STM images (the Al atoms are in gray (green) and the Co atoms in black (blue)).

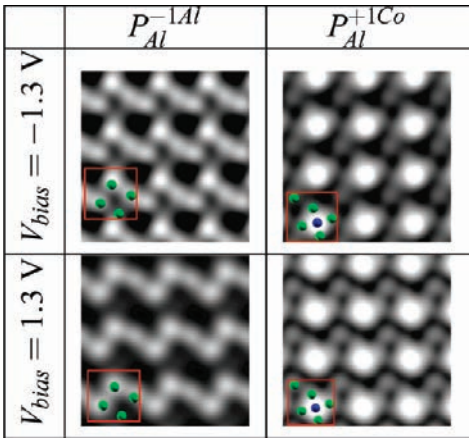


Figure 9. Simulated STM images of the two surface models P_{Al}^{-1Al} and P_{Al}^{+1Co} built from the bulk truncated P_{Al} model. The simulated images are calculated with a tip−surface distance equal to 3 Å. One surface unit cell has been superimposed on the calculated STM images (the Al atoms are in gray (green) and the Co atoms in black (blue)).

cobalt atoms. Thus, the corresponding surface unit cell contains four Al atoms.

The relative surface energies of these additional models are displayed in Figure 7. As expected, a comparison of the relative surface energies among the pure aluminum topmost surfaces (models P_{Al} and P_{Al}^{-1Al}) indicates that the densest surface is the most stable one. The surface energy difference between these two models varies from 19 meV Å^{-2} (0.30 J m^{-2}) when $\mu_{Al} = \mu_{Al}^{Bulk}$ to 8 meV Å^{-2} (0.14 J m^{-2}) when $\mu_{Al} = \mu_{Al}^{Bulk} + \Delta H_f/9$. The comparison of the surface energy of the P_{Al} model with the P_{Al}^{+1Co} model shows that the presence of surface cobalt atoms is disadvantageous, even if the atomic density of the ending layer is increased. Indeed, the surface energy difference is more than 41 meV Å^{-2} (0.67 J m^{-2}).

If we now focus on the models derived from the $P_{Al,Co}$ termination, the situation is more complex with a relative stability of the surface planes depending closely on the chemical potentials. When $\mu_{Al} = \mu_{Al}^{Bulk}$, the removal of a cobalt atom from the $P_{Al,Co}$ model leads to a greater stability of the corresponding surface plane: the $P_{Al,Co}^{-1Co}$ model is more stable by about 53 meV Å^{-2} (0.85 J m^{-2}). This difference increases also (by about 35 meV Å^{-2} or 0.56 J m^{-2}) when removing the second cobalt atom from the $P_{Al,Co}$ model leading to the $P_{Al,Co}^{-2Co}$ configuration. These results are consistent with the calculations where the cobalt atoms tend to sink below the surface upon relaxation (see section 4.3). The low elemental surface energy of Al (1.16 J m^{-2} for fcc Al(111)) compared to Co (2.55 J m^{-2} for heagonal cubic packed (hcp) Co(0001)) could explain this behavior.[50]

4.2. Simulated STM Images of the Considered Surface Models. STM images for all models considered in the previous subsection have been calculated within the Tersoff−Hamann approximation.[53] In this scheme, the tunneling current I is proportional to the local density of states at the tip position

$$I(\mathbf{R}) = \sum_{E_F - eV_{bias} < E_n < E_F} |\psi(\mathbf{R}, E_n)|^2 \quad (5)$$

where $\mathbf{R}$ is the position of the center of curvature of the tip, E_F is the Fermi level, and E_n the eigenstates of the crystal electrons.[54] In most usual cases, the Tersoff−Hamann approximation provides sufficiently detailed STM simulations to account qualitatively for the experimental observations.[55−58] The calculated images are shown in Figure 8 for the two types of surface terminations.

Although the P_{Al} surface plane contains only aluminum atoms, a small V_{bias} dependence is observed on the calculated STM images. For both negative and positive V_{bias} dark squares appear on the STM image, leading to a qualitatively good agreement between the experimental and the simulated images. However, when looking more precisely at the V_{bias} dependence, it is worth noticing that for negative bias, the STM image is characterized by bright crosslike features with dark centers, while for positive bias, squarelike features with dark centers dominate the image. In both cases, the darkest contrasts are associated with the Al atom situated slightly below the mean position of the plane (0.40 Å). The centers of the motifs (crosslike and squarelike) appear as a dark area due to the absence of atoms. The bright patches correspond to all Al atoms lying slightly above the mean position of the topmost plane (0.09 to 0.18 Å).

The $P_{Al,Co}$ surface presents a more pronounced V_{bias} dependency. For negative bias, the image consists of bright protrusions surrounded by four dark spots. For positive bias, the image can be described as horizontal dark lines separated by aligned features, each resembling comma. In both cases, the brightest points are related to the two Al atoms positioned slightly above the mean position of the atomic plane (see the description of the relaxed topmost layer in section 4.3). The Co atom close to the mean position of the topmost layer transforms the commalike feature into a bright contrast only for $V_{bias} < 0$. The cobalt atom below the mean position of the plane (0.79 Å) does not contribute to the bright spots in the STM image.

The simulated STM images for the additionnal models built from the P_{Al} model (P_{Al}^{-1Al} and P_{Al}^{+1Co}) are shown in Figure 9. A small V_{bias} dependence is observed on the calculated STM images for the two considered models. For $V_{bias} = -1.3$ V, the STM image of P_{Al}^{-1Al} shows very similar features compared to P_{Al}, the crosslike feature beeing less bright and distorted compared to P_{Al}. For $V_{bias} = +1.3$ V, a bright zigzag pattern appears on the simulated image. The STM images of the P_{Al}^{+1Co} model shows a bright spot for both positive and negative bias, due to the presence of the surface Co atom.

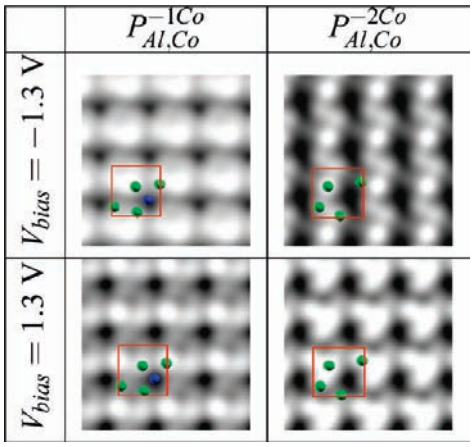


Figure 10. Simulated STM images of the two surface models $P^{-1Co}_{Al,Co}$ and $P^{-2Co}_{Al,Co}$ built from the bulk truncated $P_{Al,Co}$ model. The simulated images are calculated with a tip−surface distance equal to 3 Å. One surface unit cell has been superimposed on the calculated STM images (the Al atoms are in gray (green) and the Co atoms in black (blue)).

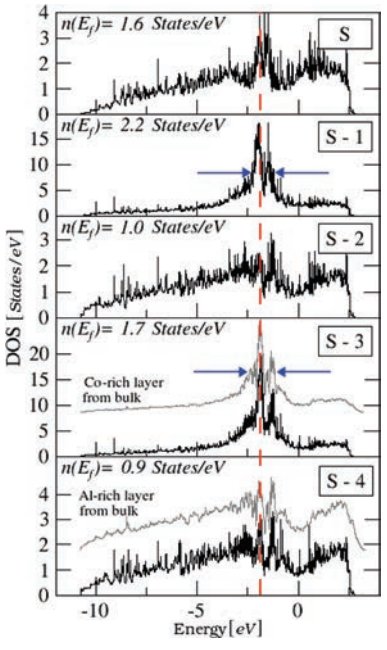


Figure 11. LDOS (black) of the pure aluminum P_{Al} topmost layer. The topmost atomic layer is labeled S, the sublayers $S-1$, etc. The LDOS of the "$S-3$" and "$S-4$" layers are compared with the corresponding calculated LDOS of the bulk (gray) P_{Al} and $P_{Al,Co}$ atomic planes, respectively. The vertical dashed (red) line points out the maximum of the "$S-3$" LDOS to give a reference point for its shifting. The (blue) arrows indicate the DOS value at which the band widths have been calculated.

The simulated STM images for the additionnal models built from the $P_{Al,Co}$ model ($P^{-1Co}_{Al,Co}$ and $P^{-2Co}_{Al,Co}$) are shown in Figure 10. The bright contrast of the STM images calculated for the $P^{-1Co}_{Al,Co}$ model is due to the Al atoms slightly above of the average position of the topmost layer. For V_{bias} = −1.3 V, the STM images simulated for the $P^{-2Co}_{Al,Co}$ model shows alternating light and dark lines. For V_{bias} = +1.3 V, the intensity of the observed features is changed to form a Y-like shape.

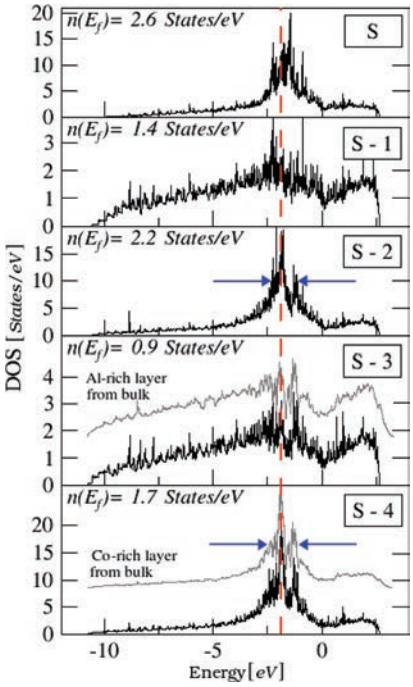


Figure 12. LDOS (black) of the $P_{Al,Co}$ topmost layer. The topmost atomic layer is labeled S, the sublayers $S-1$, etc. The LDOS of the "$S-3$" and "$S-4$" layers are compared with the corresponding calculated LDOS of the bulk (gray) P_{Al} and $P_{Al,Co}$ atomic planes, respectively. The vertical dashed (red) line points out the maximum of the "$S-4$" LDOS to give a reference point for its shifting. The (blue) arrows indicate the DOS value at which the band widths have been calculated.

4.3. Surface Relaxations of the Two Bulk Truncated Models (P_{Al} and $P_{Al,Co}$). The (001) surfaces generated by a bulk truncation are terminated either by P_{Al} or $P_{Al,Co}$, which show a different behavior after relaxation. The interlayer spacing $\Delta_{S,S-1} = (d_{S,S-1} - d_0)/(d_0) \times 100$ between the outermost surface plane (labeled S) and the contiguous $S-1$ plane placed immediately below is calculated to be $\Delta_{S,S-1} = -2.8\%$ for the P_{Al} model (+5.8% for the $P_{Al,Co}$ model). The mean interlayer distance d_0 in the bulk is equal to 2.13 Å. In both cases, the interlayer relaxations do not extend far from the surface layer: for $i \geq 2$, $d_{S-i,S-(i+1)} \leq 0.01$ Å.

The Al surface atoms of the P_{Al} model exhibit small relaxations when compared to the average position of the atomic plane, with only a weak flattening of the layer (the difference of corrugation before and after relaxation is 0.05 Å). The relaxations of the surface atoms of the $P_{Al,Co}$ model are more pronounced. While the cobalt atoms tend to sink below the surface, the aluminum atoms tend to protrude at the surface. Indeed, (i) the mean z-position of Co atoms before relaxation is the same as the mean position of the atomic layer, while it is about 0.42 Å below the mean position of the topmost surface layer after relaxation and (ii) the mean z-position of Al atoms before relaxation is the same as the mean position of the atomic layer, while it is about 0.42 Å above the mean position of the topmost surface layer after relaxation. It is also worth to mention that two of the Al atoms lie well above the surface (0.43 and 0.55 Å).

4.4. Surface Density of States of the Two Bulk Truncated Models (P_{Al} and $P_{Al,Co}$). Figure 11 and Figure 12 show the local density of states (LDOS) calculated for both terminations (P_{Al} and $P_{Al,Co}$ models). In both models, significant differences are visible between the LDOS of S planes and those calculated for

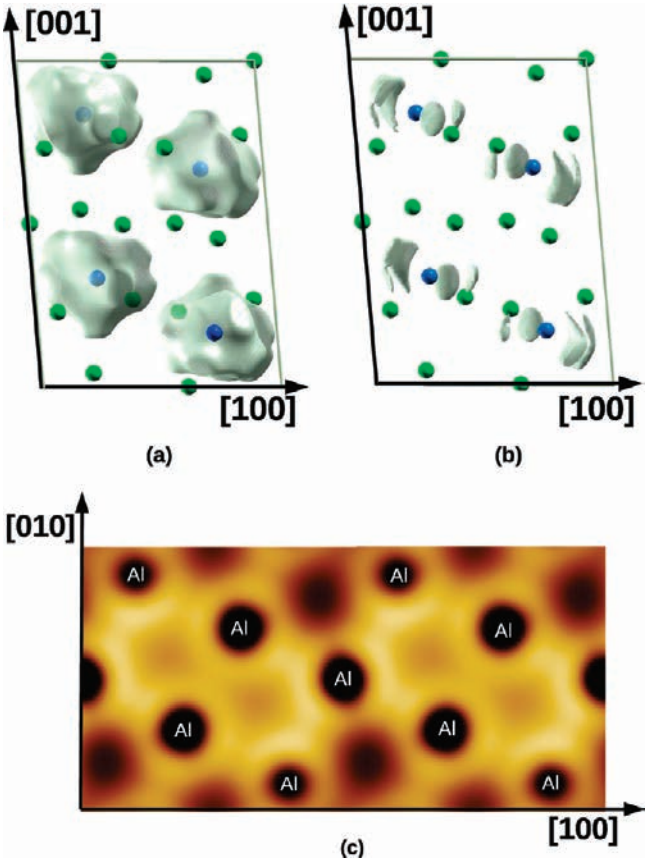


Figure 13. (a) Isodensity surface (0.28 Å^{-3}) of the total charge density of bulk Al_9Co_2 . (b) Isodensity surface (0.07 Å^{-3}) of the difference between the total charge density and the superposition of atomic charge density. (c) Contour plot of the total electron density in the P_{Al} plane (12.40 Å × 6.28 Å, z = 0.5).

$S-3$ or $S-4$ layers. The $S-3$ or $S-4$ layers can be qualified as "bulklike" layers, since the shape of the Al_9Co_2 bulk DOS, the Fermi level, calculated from the bottom of the 3s Al band (E_F = 10.9 eV) and the total DOS at E_F ($n(E_F)$ = 0.24 states eV^{-1} atom^{-1}) are in good agreement with ref 38. (E_F = 11.0 eV and $n(E_F)$ = 0.25 states eV^{-1} atom^{-1}).

As seen in Figures 11 and 12, the effect of the surface is mainly confined to the top surface layers S and $S-1$ for the P_{Al} model, S, $S-1$, and $S-2$ for the $P_{Al,Co}$ model. The Co 3d band narrowing observed in the surface for both models is attributed to the reduction in the coordination number of surface atoms compared to the bulk. The band widths are reduced by about 0.3 and 0.2 eV for the S layer of the $P_{Al,Co}$ model and the $S-1$ layer of the P_{Al} model, respectively. The surface bands are also shifted toward higher binding energies for the $P_{Al,Co}$ model compared to the bulk. They are shifted toward lower binding energies for the P_{Al} model.

The presence of common peaks in the Al sp and Co d DOS near −1.95 and −1.34 eV for the bulk system suggests a relatively strong mixing of the two sets of electronic states, characteristic of a covalent character of the Al−Co bonds. This is in agreement with the shape of the electron density isosurface calculated for bulk Al_9Co_2 (Figure 13a), showing a non-uniform total charge density distribution between Al and Co atoms. The difference between the total charge density and the superposition of atomic charge density is plotted in Figure 13b. It shows an enhanced charge distribution between Al and Co atoms. An enhanced charge distribution along Al−Al bonds between the antiprisms is also noticed (Al atoms of the P_{Al} plane, see Figure 13c), in agreement with the DOS calculation. The presence of commons peaks in the Al sp and Co d DOS is still present for the topmost P_{Al} surface (S layer).

A noteworthy feature is the existence of a pseudogap at the Fermi level E_F both in the DOS of the surface layers (P_{Al} and $P_{Al,Co}$) and in the DOS of the bulk material. This pseudogap results from the combined effect of spd hybridization and a strong interaction between the Fermi surface and a predominant Brillouin zone.[38,59] For the model with a P_{Al} termination, the minimum of the pseudogap is shifted for the surface layer by ≃0.6 eV compared to the corresponding "bulklike" layer. In addition, the depth of the pseudogap is shallower at the surface, with the density of states at the Fermi energy (nE_F) equal to 1.7 states/eV for the bulk layer ($P_{Al,Co}$ model) compared to 2.6 states/eV for the corresponding topmost layer. The shallower pseudogap at the surface is also noticed for the P_{Al} structural model (nE_F = 0.9 states/eV for the bulk layer, while nE_F = 1.6 states/eV for the topmost layer). A similar behavior has been observed on the 5-fold surface of i−Al−Pd−Mn quasicrystal, although the decrease of the pseudogap depth is much more pronounced in that case (the surface DOS at E_F increases by a factor of 5 to 6).[60]

5. DISCUSSION

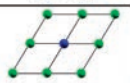
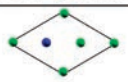
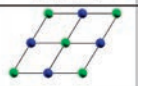
5.1. Surface Energy: Influence of the Co Surface Concentration. The calculations presented in section 4.1 demonstrate that the subsurfaces influence the relative stability of the different models. This point is illustrated by the P_{Al}^{-1Al} and $P_{Al,Co}^{-2Co}$ models that behave differently while having a similar surface atomic layer configuration (4 Al atoms/surface unit cell). In the following, the composition of an initially Al(111) topmost layer has been varied by the incorporation of Co atoms. This approach should allow us to gain insight into the influence of the surface Co concentration on the surface energy while disentangling the contribution of the extreme surface composition from the subsurface ones. For each stoichiometry considered, the formation energy has been calculated. Three symmetric slabs have been considered: they are built with 5 Al(111) atomic planes surrounded on each side by one atomic layer containing different atomic cobalt concentrations (25, 33, and 50%, see Table 1). Care has been taken to ensure that the slab (7 atomic layers) is thick enough: for a pure Al(111) slab, the energy difference between a 7-layer-thick and a 9-layer-thick slab is less than 5 meV. The formation energy $E_{form}(c)$ of a surface with a surface cobalt concentration c is given by the following equation

$$E_{form}(c) = \frac{E_{slab}(c) - E_{slab}(c = 0)}{2n_{Co}} - \varepsilon_{Co/Al} \qquad (6)$$

where $E_{slab}(c)$ is the energy of the considered slabs with c cobalt concentration, $E_{slab}(c = 0)$ is the corresponding total energy of a pure Al(111) slab (7 atomic layers), $\varepsilon_{Co/Al}$ the effective chemical potential at infinite dilution of a Co atom in substitution in a fcc aluminum system ($\varepsilon_{Co/Al}$ = −4.23 eV) and n_{Co} the number of Co atoms per surface.

As expected, for high cobalt surface concentration, the formation energy of an Al/Co layer on an Al(111) substrate is high (0.63 eV/Co atom). When the Co concentration decreases, the

Table 1. Topmost Atomic Layer of the Structural Models Considered for the Formation Energy Calculations and Their Respective Values[a]

c	25%	33%	50%
n_{Co}	1	1	2
cell	2×2	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°	2×2
			
$E_{form}(c)$	0.35	0.34	0.63

[a] $E_{form}(c)$ is the formation energy of an Al/Co surface layer at cobalt concentration c (units are in eV/Co atom).

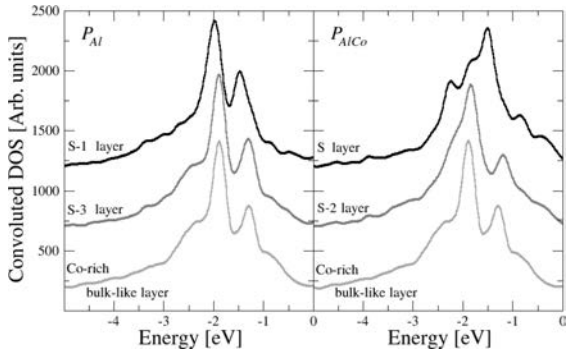


Figure 14. LDOS of the $S-1$ and $S-3$ surface atomic layers from the P_{Al} model (left) and S and $S-2$ layers from the $P_{Al,Co}$ model (right) compared to the contribution of a similar layer in the bulk.

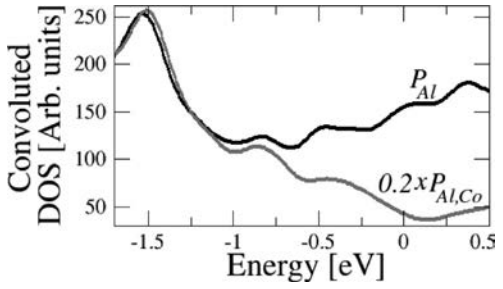


Figure 15. Convoluted total DOS of the surface plane from the P_{Al} (black) and $P_{Al,Co}$ (gray) models.

formation energy decreases, but it remains positive regardless of the surface concentration ($c \geq 25\%$) chosen. Thus, the presence of cobalt surface atoms seems unfavorable. This result could explain the P_{Al} plane selection in (001)Al_9Co_2.

5.2. Comparison between Experimental and First-Principle Calculations Results. At the Al_9Co_2 (001) surface, the selection of one type of termination has been highlighted experimentally. The LEED patterns are consistent with a bulk terminated surface within the full range of annealing temperatures investigated. The surface lattice parameters correspond to those expected from the bulk.[37] The investigation of the surface composition allows us to disregard any significant surface segregation. While not drastic, the angular dependence of the XPS signal indicates a slight Al-enrichment at the near surface region, which would be consistent also with a pure Al terminated surface. The step height measurements ($\sim c/2$) are in agreement with the selection of only one type of atomic plane among the two conceivable candidates obtained from a simple bulk truncation. The structural relaxations of the six models lead also to d_{13} values in agreement with $c/2$: 4.23 Å (P_{Al}), 4.10 Å (P_{Al}^{-1Al}), 4.46 Å (P_{Al}^{+1Co}), 4.42 Å ($P_{Al,Co}$), 4.27 Å ($P_{Al,Co}^{-1Co}$), and 4.23 Å($P_{Al,Co}^{-2Co}$). Similar relationships between the step height and the lattice parameters have been recently reported on other complex metallic alloys systems. For instance, the step heights are equivalent to $a/2$ for the $Al_{13}Co_4$ (100) surface, $b/2$ for the T-Al_3(Mn, Pd) (010), and the $\xi'-$Al$-$Pd$-$Mn (010) surfaces and half the period along the [00001] direction for the $d-$Al$-$Ni$-$Co quasicrystal.[20,22,61,62] For each of these samples, the topmost surface layer has been identified as corresponding to a (in)complete bulk plane.[20,22,61,63]

The electronic structure calculations are compared to experimental valence band spectra obtained using UPS measurements (left portion of Figure 3). To facilitate the comparison, the density of states calculated in Section 4.4 have been convoluted by a Gaussian function with a width at half-maximum equal to 0.08 eV, corresponding approximately to the experimental resolution ($3kT$). The resulting contribution of the mixed Al +Co atomic layers is presented in Figure 14. The positions of the different features observed experimentally are well reproduced by the calculation for the P_{Al} model, while it differs noticeably for the $P_{Al,Co}$ layer. The relative energy differences among the main features measured in the UPS spectra and in the convoluted bulk DOS (P_{Al} model) differ by less than 0.02 eV. However, the features of the UPS spectrum are shifted by about 0.05 eV to lower binding energies compared to the calculations. This shift is attributed to quasiparticle self-energy arising from electron$-$electron interactions, not taken into account in this DFT-GGA calculation. The shoulder discernible around -3.4 eV in the experimental spectra has been identified as a pure Co d state contribution, whose amplitude increases for Co atoms close to the topmost surface layer.

The electronic structure of the Al_9Co_2 (001) surface has also been probed by STS at room temperature (the right portion of Figure 3). The ratio ($d \ln I/d \ln V$) reproduces approximately the local density of states at the surface in the neighborhood of the Fermi level.[24] The asymmetric shape of the ($d \ln I/d \ln V$) curve, along with the minimum located close to the Fermi level (-0.1 eV) and the shoulder at about -0.6 eV are reproduced in the calculated P_{Al} S-layer density of states with a DOS minimum located at about -0.8 eV and one shoulder at -1.5 eV (see top panel of Figure 15). The calculated $P_{Al,Co}$ S-layer density of states does not present a minimum, which is an additional argument in favor of the P_{Al} model.

Thus, combining experimental (STM, STS, LEED, XPS, UPS) and DFT provides many arguments to match the observed (001) surface of Al_9Co_2 with the P_{Al} termination built from bulk truncation. Al-TM metal surfaces have recently been investigated for potential application in catalysis. This is based on the site isolation concept, stating that catalytically reactive surface atoms must be spatially isolated from each other to achieve selectivity.[64] The Al_9Co_2 is one such intermetallic compounds. Our conclusion—that the surface terminates at pure Al planes—might be disappointing at first glance, because Al does not show any interesting catalytic properties. However, our results show that the electronic structure of the surface plane (Figure 11) drastically differs from that of an Al surface due to its hybridization with the Co d band.

6. CONCLUSION

A precise determination of the surface structure is hardly deduced from the application of a single method and the combination of experimental studies in ultra high vacuum with ab initio calculations have proved to be very efficient to identify the structure of the Al_9Co_2 (001) surface. Thus, many arguments—calculated relative surface energies, measured and calculated step heights, LEED pattern, registered and simulated STM images, measured and calculated electronic structure—go with the match of the observed surface with the P_{Al} termination built from bulk truncation.

In this paper, we have shown that the plane selection rules generally accepted in the case of complex metallic alloys, selection of the densest Al-rich planes,[19] are maintained in the case of the simpler CMA Al_9Co_2 . The selection of the dense Al-rich plane obtained by bulk truncation at the interlayer spacing can be explained by (i) the low elemental surface energy of Al (1.16 J m^{-2} for fcc Al(111)) compared to Co (2.55 J m^{-2} for hcp Co(0001))[50] and (ii) the covalent character of the Al−Al bonding between the antiprisms of the Al_9Co_2 bulk structure.[37]

In addition to the surface atomic structure results, we have shown in this paper that the electronic bulk properties (presence of a pseudogap, hybridization) of Al_9Co_2 are maintained to the surface. Interesting adsorption properties are then expected: even if the topmost layer is pure aluminum, the sublayer contains cobalt atoms which can play an important role in the adsorption properties and surface reactivity.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: Emilie.Gaudry@ijl.nancy-universite.fr.

ACKNOWLEDGMENT

The European COST Action CM0904 and the "Agence Nationale de la Recherche" (ANR-08-BLAN-0041-01) are acknowledged for their financial support. This work was granted access to the HPC resources of IDRIS (Institut Français Développement et de Recherche en Informatique Scientifique) under the allocation 2010-99642 made by GENCI (Grand Equipement National de Calcul Intensif). S.A.V. thanks INC-CNRS and the "Région Lorraine" for financial support during his PhD thesis.

REFERENCES

(1) *Basics of themodynamics and phase transition in complex intermetallics*; Belin-Ferré, E., Ed.; World Scientific Publishing: Singapore, 2008.
(2) Shechtman, D.; Blech, I.; Gratias, D.; Cahn, J. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 1951.
(3) Dubois, J.-M.; Kang, S. S.; Stebut, J. V. *J. Mater. Sci. Lett.* **1991**, *10*, 537.
(4) Dubois, J. M.; Brunet, P.; Costin, W.; Merstallinger, A. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *334−335*, 475–480.
(5) Dubois, J.-M. *Useful quasicrystals*; World Scientific Pub Co Inc: Singapore, 2005.
(6) Jenks, C.; Thiel, P. A. *J. Mol. Catal, A* **1998**, *131*, 301–306.
(7) Tsai, A.; Yoshimura, M. *Appl. Catal.* **2001**, *214*, 237–241.
(8) Yoshimura, M.; Tsai, A. *J. Alloys Compd.* **2002**, *342*, 451–454.
(9) Tanabe, T.; Kameoka, S.; Tsai, A. *Catal. Today* **2006**, *111*, 153–
157.
(10) Ngoc, B. P.; Geantet, C.; Aouine, M.; Bergeret, G.; Raffy, S.; Marlin, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 1000–1007.
(11) *Properties and applications of complex intermetallics*; Belin-Ferré, E., Ed.; World Scientific Publishing: Singapore, 2008.
(12) Gierer, M.; Hove, M. V.; Goldman, A.; Shen, Z.; Chang, S.-L.; Jenks, C.; Zhang, C.-M.; Thiel, P. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 467.
(13) Gierer, M.; Hove, M. V.; Goldman, A.; Shen, Z.; Chang, S.-L.; Pinhero, P.; Jenks, C.; Anderegg, J.; Zhang, C.-M.; Thiel, P. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 7628.
(14) Papadopolos, Z.; Kasner, G.; Ledieu, J.; Cox, E. J.; Richardson, N. V.; Chen, Q.; Diehl, R. D.; Lograsso, T. A.; Ross, A. R.; McGrath, R. *Phys. Rev. B* **2002**, *88*, 184207.
(15) Papadopolos, Z.; Pleasants, P.; Kasner, G.; Fournée, V.; Jenks, C. J.; Ledieu, J.; McGrath, R. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 224204.
(16) Unal, B.; Lograsso, T.; Ross, A.; Jenks, C.; Thiel, P. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 165411.
(17) Sharma, H.; Franke, K.; Theis, W.; Riemann, A.; Fölsch, S.; Gille, P.; Rieder, K. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 235409.
(18) Sharma, H.; Fournée, V.; Shimoda, M.; Ross, A.; Lograsso, T.; Tsai, A.; Yamamoto, A. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 165502–1.
(19) Unal, B.; Jenks, C.; Thiel, P. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 195419.
(20) Deniozou, T.; Addou, R.; Shukla, A. K.; Heggen, M.; Feuerbacher, M.; Krajci, M.; Hafner, J.; Widmer, R.; Groning, O.; Fournée, V.; Dubois, J.-M.; Ledieu, J. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 125418.
(21) Gaudry, E.; Shukla, A. K.; Duguet, T.; Ledieu, J.; deWeerd, M.-C.; Dubois, J.-M.; Fournée, V. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 085411.
(22) Addou, R.; Gaudry, E.; Deniozou, T.; Heggen, M.; Feuerbacher, M.; Gille, P.; Grin, Y.; Widmer, R.; Groening, O.; Fournée, V.; Dubois, J.-M.; Ledieu, J. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 014203.
(23) Duguet, T.; Unal, B.; Ledieu, J.; Dubois, J.-M.; Fournée, V.; Thiel, P. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 076101.
(24) Bechstedt, F. *Principles of surface physics*; Springer: Berlin, 2003.
(25) Galanakis, I.; Bihlmayer, G.; Bellini, V.; Papanikolaou, N.; Zeller, R.; BlÃ1/4gel, S.; Dederichs, P. H. *Europhys. Lett.* **2002**, *58*, 751.
(26) Galanakis, I.; Papanikolaou, N.; Dederichs, P. H. *Surf. Sci.* **2002**, *511*, 1–12.
(27) Blum, V.; Rath, C.; Castro, G. R.; Kottcke, M.; Hammer, L.; Heinz, K. *Surf. Rev. Lett.* **1996**, *3*, 1409–1415.
(28) Blum, V.; hammer, L.; Schmidt, C.; Wieckhorst, O.; Müller, S.; Heinz, K. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 266102.
(29) Cai, T.; Shi, F.; Shen, Z.; Gierer, M.; Goldman, A.; Kramer, M.; Jenks, C.; Lograsso, T.; Delaney, D.; Thiel, P.; Hove, M. V. *Surf. Sci.* **2001**, *495*, 19.
(30) Barbier, L.; Floc'h, D. L.; Calvayrac, Y.; Gratias, D. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 085506.
(31) Ledieu, J.; McGrath, R. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, S3113.
(32) Diehl, R. D.; Ledieu, J.; Ferralis, N.; Szmodis, A. W.; McGrath, R. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, R63.
(33) Kraj)í, M.; Hafner, J. *Europhys. Lett.* **2004**, *63*, 63–68.
(34) McAlister, A. *Bull. Alloy Phase Diagram* **1989**, *10*, 646.
(35) Grushko, B.; Wittenberg, R.; Bickmann, K.; Freiburg, C. *J. Alloys Compd.* **1996**, *233*, 279–287.

(36) Cohen-Adad, M.; Laversenne, L.; Gharbi, M.; Boulon, G.; Cohen-Adad, R. *J. Phase Equilib.* **2001**, *22*, 379.
(37) Bostrom, M.; Rosner, H.; Prots, Y.; Burkhardt, U.; Grin, Y. Z. *Anorg. Allg. Chem* **2005**, *631*, 534–541.
(38) de Laissardière, G. T.; Manh, D. N.; Magaud, L.; Julien, J. P.; Cyrot-Lackmann, F.; Mayou, D. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 7920.
(39) de Laissardière, G. T.; Manh, D. N.; Mayou, D. *Prog. Mater. Sci.* **2005**, *50*, 679–788.
(40) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
(41) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269.
(42) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
(43) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
(44) Blochl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
(45) Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
(46) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
(47) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
(48) Seah, M. P.; Dench, W. A. *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1*, 2.
(49) Mihalkovič, M.; Widom, M. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 014207.
(50) Boer, F. D.; Boom, R.; Mattens, W.; Miedema, A.; Niessen, A. *Cohesion in metals*; Elsevier, Amsterdam, 1988.
(51) Moll, N.; Kley, A.; Pehlke, E.; Scheffler, M. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 8844.
(52) Dias, L.; Leitao, A.; Achete, C.; Blum, R.-P.; Niehus, H.; Capaz, R. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 5540–5545.
(53) Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805–813.
(54) Foster, A.; Hofer, W. *Scanning probe microscopy*; Springer, 2006.
(55) Hofer, W. *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *71*, 147–183.
(56) Lauritsen, J.; Basenbacher, F. *Adv. Catal.* **2006**, *50*, 97–147.
(57) Ledieu, J.; Kraj)í, M.; Hafner, J.; Leung, L.; Wearing, L.; McGrath, R.; Lograsso, T.; Wu, D.; Fournée, V. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 165430.
(58) Krajčí, M.; Hafner, J.; Ledieu, J.; McGrath, R. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 024202.
(59) Raynor, G. V.; Waldron, M. B. *Philos. Mag. Ser. 7* **1949**, *40*, 198–205.
(60) Kraj)í, M.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 214419.
(61) Fournée, V.; Ross, A.; Lograsso, T.; Anderegg, J.; Dong, C.; Kramer, M.; Fisher, I.; Canfield, P.; Thiel, P. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 165423.
(62) Gierer, M.; Mikkelsen, A.; Gräber, M.; Gille, P.; Moritz, W. *Surf. Sci.* **2000**, *463*, L654.
(63) Ferralis, N.; Pussi, K.; Cox, E.; Gierer, M.; Ledieu, J.; Fisher, I.; Jenks, C.; Lindroos, M.; R., M.; Diehl, R. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 153404.
(64) Grasselli, R. K. *Top. Catal.* **2002**, *21*, 79.

VI – Chapitre :
Étude de la structure de la surface (100) de l'alliage métallique complexe o-$Al_{13}Co_4$

6.1 Introduction

L'étude présentée dans ce chapitre fait suite au travail de thèse de Rafik Addou [1]. Nous avons adopté la même démarche que celle du chapitre précédent pour déterminer la structure de la surface (100) de l'alliage métallique complexe o-$Al_{13}Co_4$. Le résultat de ce travail est également présenté sous forme de publication en anglais. Il comprend trois grandes parties : (i) la partie expérimentale de LEED dynamique a été réalisée par l'équipe de R. Diehl, les résultats expérimentaux ayant été analysés par K. Pussi, (ii) la partie STM et LEED standard a été réalisée au sein de l'équipe, (iii) j'ai réalisé la partie plus théorique, basée sur des méthodes de premiers principes (DFT).

La structure atomique du cristal o-$Al_{13}Co_4$ (102 atomes par maille élémentaire) peut être décrite par un empilement de clusters pentagonaux bi-pyramidaux de symétrie dix le long de la direction [100] [2]. Spécifiquement, ce composé est considéré comme un *approximant* des quasicristaux (QC) décagonaux, *e.g.* la phase AlCoNi [3]. De facto, le même type de clusters pyramidaux présents dans les QC décagonaux peuvent être trouvés dans la structure locale du composé o-$Al_{13}Co_4$. Ces environnements atomiques locaux donnent au composé o-$Al_{13}Co_4$ des propriétés physiques similaires à celles des phases apériodiques quasicristallines. Nous comprenons alors que cette phase périodique approximante est utile pour élucider le puzzle qu'implique l'étude des phases quasicristallines.

Les paramètres de la maille élémentaire de o-$Al_{13}Co_4$ sont : a = 8,158 Å, b = 12,342 Å et c = 14,452 Å [2]. Selon la direction [100], la structure de ce CMA peut aussi être décrite comme un empilement de deux types de plans atomiques qui alternent : (i) des plans plats F (de l'anglais : « Flat ») contenant 17 atomes d'aluminium et 8 atomes de cobalt, et des plans corrugués P (de l'anglais : « Puckered ») avec 22 atomes d'aluminium et 4 atomes de cobalt. Dans le travail réalisé par R. Addou *et al.* [1], l'étude structurale par LEED, STM et XPS, montre qu'il n'y a pas de reconstruction, ni de ségrégation de surface. La structure de surface résulte d'une troncature du massif à l'espace inter-plan. Particulièrement, des mesures expérimentales de hauteur de marches montrent que les terrasses observées expérimentalement en utilisant la microscopie STM sont séparées par 4,2 ± 0,2 Å (~ a/2). Ceci démontre qu'il existe une sélection de seulement un type de plan atomique entre les deux candidats concevables obtenus par simple troncature du massif le long de la direction [100]. De plus, les images STM obtenues montrent que la structure de la surface (100) du cristal est en accord avec un plan incomplet du type P, avec présence de motifs bipentagonaux en surface, dépendant fortement des conditions de préparation de l'échantillon.

À partir des résultats précédents, nous avons construit plusieurs modèles structuraux pour résoudre la structure atomique de la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$. Ces modèles correspondent à différentes configurations incomplètes du plan P, obtenues par

simple troncature du système massif. Nous nous intéressons qu'aux modèles construits à partir de la terminaison P, car seuls ceux-ci présentent des motifs bipentagonaux comme sur les images STM haute résolution (voir section 6.4). Dans la suite, je présente les résultats les plus importants de l'étude réalisée.

6.2 Résumé des résultats obtenus

Modèles structuraux de surface

À partir du plan P du massif, contenant 22 atomes d'aluminium et 4 atomes de cobalt (voir figure 1), deux types de modèles de surface sont construits : (i) des modèles complets ou presque complets et (ii) des modèles incomplets, où presque la moitié des atomes de surface sont absents. Les principaux modèles sont obtenus de la manière suivante (la totalité des modèles de surface sélectionnés sont décrits dans les figures 2 et 3 de l'article (voir section 6.4)) : Le modèle 1 correspond au plan P (22 Al + 4 Co par maille élémentaire de surface). Le modèle 2 est obtenu en enlevant les deux atomes de cobalt qui sont légèrement au dessous de la position moyenne du plan P (signe (–) de la figure 1). Si nous enlevons les deux atomes de cobalt qui sont légèrement au dessus de la position moyenne du plan (signe (+) de la figure 1), nous obtenons le modèle 3. Le modèle 4 est obtenu en enlevant tous les atomes de cobalt du plan P. Les modèles incomplets 8 et 10 (10 Al + 2 Co par maille élémentaire de surface) correspondent à des surfaces où seulement un seul type de motif bipentagonal a été préservé.

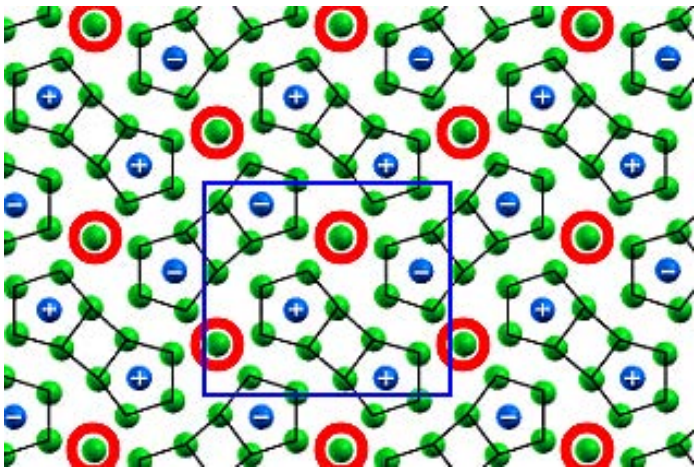


Figure 1 : Structure du plan corrugué P (22 Al + 4 Co par maille élémentaire de surface 1x1 – boîte bleue de la figure). Des motifs bipentagonaux sont présents : (i) Le signe (+) correspond aux atomes de cobalt qui sont légèrement au dessus de la position moyenne du plan ; le signe (–) correspond aux atomes de cobalt qui sont légèrement au dessous de la position moyenne du plan. Les sphères vertes représentent les atomes d'aluminium, tandis que les sphères bleues désignent les atomes de cobalt. Les atomes entourés d'un cercle rouge correspondent aux atomes d'aluminium ciment (« Al-glue »).

Calcul des énergies relatives de surface

Les énergies relatives de surface des différents modèles considérés sont évaluées. Le modèle de surface le moins stable est celui construit à partir du modèle qui sélectionne un seul type de cluster, en coupant la liaison Co-Al-Co.

Quand on compare les modèles de surface consistant en des terminaisons presque complètes du plan P, nous observons que quand $\mu_{Al} = \mu_{Al}^{bulk}$, l'énergie de surface la plus faible est pour le modèle ne contenant aucun atome de cobalt surfacique. Ceci est corrélé avec le pourcentage plus élevé d'atomes de surface dans les modèles qui contiennent du cobalt en surface (≥ 2 atomes par maille unitaire de surface). De même, le modèle incomplet qui préserve les atomes de cobalt légèrement au dessus de la position moyenne du plan (modèle 2) est moins stable que celui qui présente les atomes de cobalt légèrement au dessous (modèle 3). En conséquence, la présence d'atomes de Co en surface semble contribuer à la déstabilisation de surface. Comme dans le cas de la surface (001)Al_9Co_2, ces résultats peuvent être expliqués par la faible énergie de surface élémentaire de l'aluminium (1,16 J/m^2 pour la surface cfc (111)Al) par rapport à celle du cobalt (2,55 J/m^2 pour la surface hcp (0001)Co) [4].

Images STM

Dans l'étude de R. Addou *et al.* [1], les images STM ont été interprétées comme consistant en un plan P incomplet, où un seul ensemble de bipentagones contenant les atomes de Co en dessous restent à la surface. En plus, la rugosité RMS sur l'échantillon a été mesurée égale à 0,42 ± 0,05 Å et sa rugosité pic-à-pic égale à 2,1 ± 0,2 Å. Cela pourrait être interprété comme une preuve que l'une des séries de bipentagones de plans P a désorbé. Cependant, les calculs des énergies relatives de surface montrent que ce modèle est l'un des moins stables. D'autre part, les images STM correspondent à la variation de la densité d'états électroniques de surface et non pas directement à la topographie de la surface.

Une comparaison entre les images STM calculées pour les différents modèles de surface (voir figure 7 du papier) et celles de la première étude [1] ainsi que celles de la nouvelle étude, montre que les modèles de surface du plan complet P et presque complet qui contient des atomes de cobalt légèrement au dessus de la position moyenne du plan (modèle 2), ne donnent pas un bon accord, car aucun des motifs bipentagonaux isolés n'apparaît dans les images simulées. Un meilleur accord est obtenu avec les images STM simulées correspondant aux modèles presque-complet P sans atomes de cobalt (modèle 4) et presque-complet qui contient des atomes de cobalt légèrement au dessous (modèle 3) de la position moyenne du plan (et ses dérivés). Les motifs bipentagonaux de contraste plus brillant sont associés à des bipentagones d'aluminium légèrement au-dessus de la position moyenne du plan atomique de surface (+0,28 Å). Les atomes d'aluminium des autre motifs bipentagonaux se situent légèrement en dessous (-0,25 Å) de la position moyenne du plan, où ils apparaissent avec un contraste

sombre dans l'image STM. Enfin, concernant les atomes de ciment « Al-glues », les résultats expérimentaux montrent qu'ils présentent une occupation aléatoire. Selon les calculs d'énergies relatives de surface, ces atomes sont plutôt faiblement stabilisés, ce qui pourrait expliquer les observations sur les images STM obtenues.

LEED dynamique

La microscopie STM est l'une des meilleures techniques pour la détermination qualitative de la structure et de la morphologie d'une surface. Cependant, une analyse quantitative, par exemple la mesure des paramètres de relaxation des plans de surface, est impossible par STM. La diffraction d'électrons lents (LEED) s'impose pour les analyses quantitatives, mais n'a que récemment été appliquée à des surfaces complexes en raison de (i) la nécessité d'acquérir suffisamment de données expérimentales indépendantes afin de pouvoir déterminer un nombre de paramètres structuraux importants, (ii) la nécessité de disposer de moyens de calcul importants pour l'analyse des résultats expérimentaux. La complémentarité d'une analyse de LEED dynamique, de STM et des calculs ab initio est alors évidente afin de limiter le nombre de modèles à tester.

Parmi les modèles identifiés par les calculs de stabilité relative et la comparaison des images STM calculées et simulées, le meilleur accord a été trouvé pour un modèle qui consiste en une terminaison riche en aluminium : plan atomique P du massif sans atomes de cobalt (modèle 4 – 22 atomes d'aluminium par maille élémentaire de surface 1x1). Dans ce modèle, deux domaines sont présents et ils sont constitués de bi-pentagones (10 atomes d'aluminium chacun) qui peuvent être liés aux structures pentagonales pyramidales du massif, plus des atomes d'aluminium entre eux (deux atomes d'aluminium appelés « glue atoms »). Ces domaines ne sont pas strictement liés les uns aux autres par symétrie : ils présentent des relaxations de surface différentes.

6.3 Conclusion

En appliquant conjointement les techniques expérimentales (LEED dynamique et STM) et les calculs de structure atomique dans le cadre de la DFT, nous avons eu accès à la structure atomique de la surface (100) du CMA o-$Al_{13}Co_4$.

En particulier, les calculs des énergies relatives de surface montrent que plusieurs modèles émergent comme des candidats possibles pour résoudre la structure de surface. Cependant, une comparaison entre des images STM calculées et des images STM expérimentales nous a permis de discriminer entre les modèles possibles : le meilleur accord entre les images STM expérimentales et les résultats combinés issus de la DFT est obtenu pour les modèles de surface denses riches en aluminium (modèles 3 et 4).

En plus, l'étude expérimentale de LEED dynamique confirme la présente étude de stabilité des surfaces et trouve son meilleur accord avec le modèle 4 : le plan corrugué P du massif, où les atomes de cobalt sont manquants.

Du point de vue de la réactivité, la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$ présente des clusters bipentagonaux. Ces motifs spécifiques de surface peuvent être à l'origine d'une activité chimique importante de cette surface en tant que catalyseur, de même que les liaisons de type covalent entre les atomes d'aluminium et cobalt. Dans des études récentes [5, 6], ce CMA a été mis en évidence comme un matériau très prometteur pour de nouvelles applications technologiques dans le domaine de la catalyse, sans l'inconvénient du coût élevé des catalyseurs à base de palladium utilisés de nos jours.

Références

[1] R. Addou, É. Gaudry, T. Deniozou, M. Heggen, M. Feuerbacher, P. Gille, Y. Grin, R. Widmer, O. Gröning, V. Fournée, J. M. Dubois and J. Ledieu, Phys. Rev. B, **80** (2009) 014203.

[2] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner and K. Peters, J. Alloys Compd., **206** (1994) p. 243.

[3] M. Mihalkovic and M. Widom, Physical Rev. B, **75** (2007) 014207.

[4] F. D. Boer, R. Boom, W. Mattens, A. Miedema and A. Niessen, « *Cohesion in metals* », Elsevier, Amsterdam (1988).

[5] M. Armbrüster, Yu. Grin and R. Schlögl, *1st International conference on CMAs*, Nancy – France (2009).

[6] M. Krajčí and J. Hafner, Journal of Catalysis, **278** (2011) p. 200.

6.4 Article :
« Structure of the orthorhombic $Al_{13}Co_4$(100) surface using LEED, STM and *ab initio* studies »

Structure of the orthorhombic $Al_{13}Co_4(100)$ surface using LEED, STM, and *ab initio* studies

Heekeun Shin,[1] K. Pussi,[2] É. Gaudry,[3] J. Ledieu,[3] V. Fournée,[3] S. Alarcón Villaseca,[3] J.-M. Dubois,[3] Yu. Grin,[4] P. Gille,[5] W. Moritz,[5] and R. D. Diehl[1,*]

[1]*Department of Physics, Penn State University, University Park, PA 16802, USA*

[2]*Department of Mathematics and Physics, Lappeenranta University of Technology, P.O. Box 20 FIN-53851 Lappeenranta, Finland*

[3]*Department CP2S, Institut Jean Lamour, École des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France*

[4]*Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthinitzer Str. 40, 01187 Dresden, Germany*

[5]*Department of Earth and Environmental Sciences, Crystallography Section, LMU, Theresienstr. 41, D-80333 München, Germany*

(Received 27 April 2011; published 22 August 2011)

In a combined scanning tunneling microscopy (STM), low-energy electron diffraction (LEED), and density functional theory (DFT) study of the surface of $Al_{13}Co_4(100)$, all techniques have found that after annealing to 1165 K, the surface structure is consistent with a dense Al-rich plane with surface Co atom depletion. Various structure models were considered, and in the LEED study, the best agreement was found with a model that consists of Al-rich terminating planes with no Co atoms, and otherwise a structure similar to the bulk puckered layers. This structure was also found to be stable in the DFT study. The best-fit structural parameters are presented for the two domains of this structure, which contain bipentagons that can be related to the pentagonal bipyramidal structures in the bulk, plus additional glue atoms between them. These domains are not strictly related to each other by symmetry, as they have different surface relaxations. The STM study found significant differences in the surfaces of samples grown by different methods and is able to explain a different interpretation made in an earlier study.

DOI: 10.1103/PhysRevB.84.085411 PACS number(s): 68.35.bd, 61.05.jh, 68.37.Ef

I. INTRODUCTION

The aperiodic surfaces of quasicrystals have different physical properties from their periodic counterparts. For instance, they have lower coefficients of friction and lower adhesion energies against polar liquids.[1] Because their unit cells are infinite, they are often modeled using structures that have the same local arrangements but which, unlike quasicrystals, are periodic over a longer range, so-called quasicrystal approximants.[2–4] Due to the complexity of the structures, it can be difficult to ascertain in a quantitative way the degree to which the finite unit cell structures replicate the aperiodic crystals, i.e. are discrepancies due to the imperfect modeling methods or due to the model structure itself? It is also the case that the powders used for quasicrystalline coatings likely have a significant fraction of particles with periodic structures that are near to the quasicrystalline phase in the alloy phase diagram. For these reasons, it is desirable to study some examples of the quasicrystal approximants. In the past few years, several examples[5] of periodic complex metallic alloys have been grown in sizes large enough to investigate using experimental surface science methods.

Orthorhombic $Al_{13}Co_4$ is a complex metallic alloy that is an approximant of the decagonal Al-Co-Ni quasicrystal, and its (100) surface is an approximant of the 10-fold quasicrystal surface.[6,7] $Al_{13}Co_4$ has a unit cell containing just 102 atoms, and it contains the same basic pentagonal bipyramidal structure elements as the decagonal quasicrystal.[7] The crystal structure of o-$Al_{13}Co_4$ was first investigated from single crystal diffraction data and described in the space group $Pmn21$.[8] From these data, it was recognizable that there is some disorder present in the layers perpendicular to [100]. The re-investigation of the crystal structure from high-resolution single-crystal diffraction data[9] was able to resolve the disorder and to derive three ordered models with 102 atoms per unit cell, representing distortion variants of the pseudopentagonal columnar structural units characteristic for this group of complex metallic phases. The structure can be described as the stacking along the [100] direction of two types of layers, flat (F) having 17 Al and 8 Co atoms, and puckered (P), having 22 Al and 4 Co atoms per unit cell. There are two types of each plane, producing a stacking sequence $F_1P_1F_2P_2$ and a separation between planes of about 2 Å. This structure has $Pmn2_1$ symmetry, and the mirror plane is coincident with an F plane, i.e. parallel to the (100) surface.

The structures of the F and P layers are different, as shown in Fig. 1. The F layers can be described by a pentagon-and-rhombus tiling by connecting the Co atoms. Here, F_1 is related to F_2 by a translation of half a unit cell in the c direction and then a reflection through an ac plane. This is a glide operation with glide vector $(a + c)/2$. Normally, a glide plane along the c direction would be expected to cause an extinction of the $(0, k)$ beams with k odd if the scattering plane lies parallel to the glide plane. However, extinction is not expected in this case if the surface contains both F_1 and F_2 terminations because the scattering from different terraces is incoherently averaged. A single F terrace termination has no symmetry; however when the two F planes are averaged, there is an overall mirror symmetry along the c direction.

The P layers are described by a different tiling composed of elongated hexagons as shown in Fig. 1(d). The direction of the pucker in P_1 is related to that in P_2 by a mirror reflection with respect to the intervening F layer. An array of pentagonal bipyramid clusters that are the basic building blocks of this structure, and also the related decagonal quasicrystal, extend perpendicularly through these layers. The P layers do not exhibit the glide symmetry of the F layers due to its nonplanar

 ©2011 American Physical Society

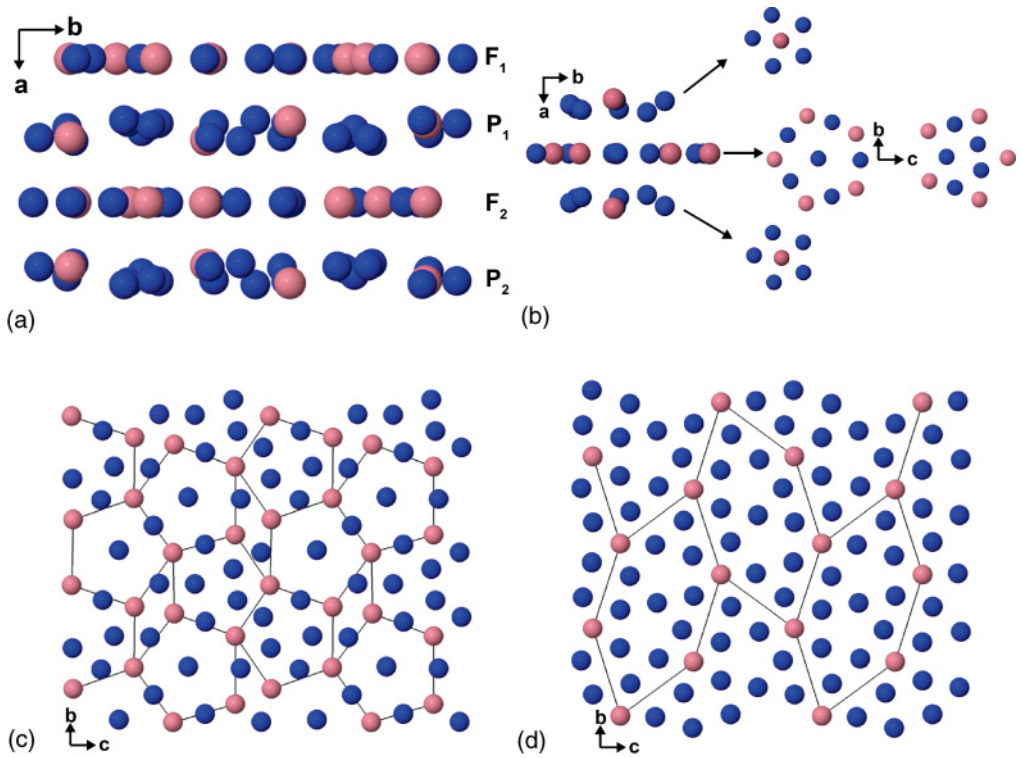


FIG. 1. (Color online) The bulk structure of $Al_{13}Co_4$. The dark (blue) spheres are aluminum and the light (pink) spheres are cobalt. (a) Side view of the unit cell, composed of four layers of atoms. (b) Side view (left) of the pyramid structure, and a top view (right) of each layer. The registry of the center *F* layer is different for F_1 and F_2; both are shown. (c) Top view of *F* layer. (d) Top view of *P* layer.

structure, but averaging the two *P* layers produces mirror symmetry along the *c* direction, as for the *F* layers.

Analysis of the chemical bonding in o-$Al_{13}Co_4$ using an electron density/electron localizability approach[9,10] revealed numerous covalent Co-Al and Al-Al bonds within the *P* and *F* layers (more in *F* than in *P*) as well as between *P* and *F* layers. A special feature obtained from the analysis was the formation of the linear Co-Al-Co groups aligned along [100]. Combination of the presence of the *F* planes and the Co-Al-Co groups opens the possibility of special atomic arrangements in the termination planes.

A recent scanning tunneling microscopy (STM) study[11] found that the surface termination of this crystal depends strongly on the preparation procedures. The procedure used in this case involved the fairly standard method of cycles of Ar^+ ion bombardment followed by extensive annealing. For annealing times of at least 2 h at temperatures of 1115 K, atomically flat terraces having similar structures and separated by 4.2 Å steps were observed. The average terrace size grew with additional annealing, revealing the presence of two types of terminations, separated by steps of 2.2 Å. The two terminations were denoted *T*1 and *T*2, and annealing to 1165 K resulted in the preferential removal of *T*2, leaving a surface almost entirely composed of *T*1. The conclusion of a detailed study of *T*1 was that this termination consists of an incomplete *P* layer, described in more detail later. A related *ab initio* study carried out to simulate the STM images showed consistency between the model deduced from the STM and the simulated STM images.[11] Following that study, additional *ab initio* studies were performed, as described below.

While STM excels at detecting the qualitative structure and morphology of the surface, it is much more difficult to measure parameters such as the layer registry and surface relaxation. For these, a scattering technique that is sensitive to several layers is advantageous. Low-energy electron diffraction (LEED) is the primary technique for quantitative surface structure analysis, but has only recently been applied to complex surfaces because its computational requirements increase rapidly with the size of the unit cell.[12,13] Increased computing capacity and speed brings new power to LEED, but also new challenges, including the acquisition of enough experimental data for the increased parameter space of complex structures and the ability to generate the appropriate model structures. Without additional information, generating and testing all possible model structures is impossibly time consuming, and this is where the input from other techniques, in this case STM and *ab initio* calculations, is invaluable. To our knowledge, the study presented here has the largest unit cell ever analyzed with LEED and the largest experimental data set, about four times larger than the next-largest one.[14]

II. STRUCTURE MODELS

As described above, the bulk structure of $Al_{13}Co_4$ consists of two types of planes in the (100) direction, *F* and *P*. The STM study concluded that the *T*1 termination to which the surface converts upon annealing is a *P* layer. It also concluded that not all atoms in the *P* layer are present in the surface layer. Therefore, we have constructed two types of models for *P*-layer terminations: the complete (or nearly complete) *P*

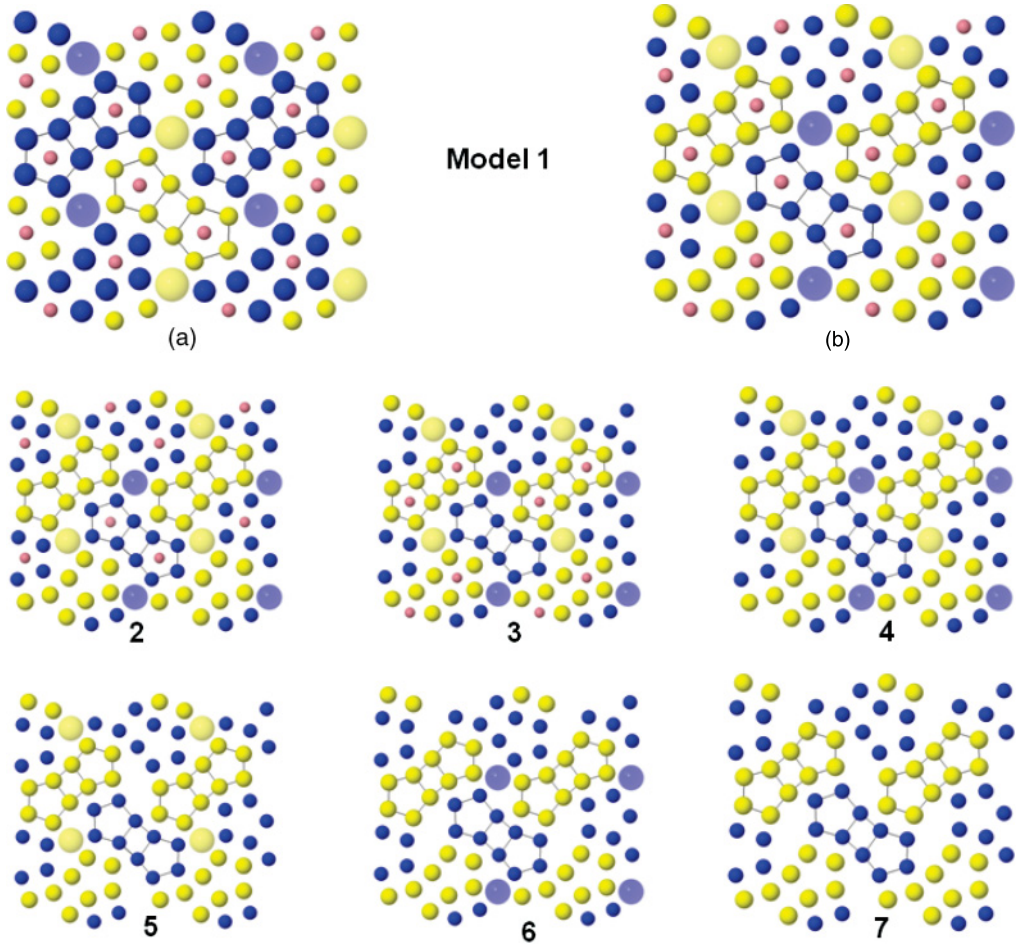


FIG. 2. (Color online) The model structures of complete *P*-layer termination. (a) and (b) show the two different *P* layers, P_1 and P_2, indicating the bipentagon features. The models are numbered as described in the text. Small (pink) circles indicate the Co atoms, present only in models 1–3. The larger circles correspond to Al glue atoms. The remaining blue (yellow) circles correspond to Al atoms above (below) the center of mass of the *P* layer.

layer, and the incomplete *P* layer, in which about half of the surface atoms are absent. We also constructed models based on an *F*-layer termination, for comparison.

Figure 2 shows several variations of the *P*-layer model. Only the P_2 models are shown here, but corresponding P_1 models were also included in the LEED analysis since the surface studied is expected to include both terminations. In each complete *P* layer, there are four Co atoms per surface unit cell. In the bulk planes, two of them reside above the center of mass of the *P* layer, and two reside below. We have generated four models from this complete (or almost complete) *P*-layer model, which include (1) all four Co atoms, (2) only the bottom Co atoms, (3) only the top Co atoms, and (4) no Co atoms. In the bulk structure, there are two Al atoms per unit cell that reside between the bipentagons of the puckered layer. The presence or absence of these glue atoms gives three additional models to consider, all of which start with model (4) and are: (5) minus one Al glue atom, (6) minus the other Al glue atom, and (7) minus both Al glue atoms. Models with Co atoms where glue atoms are removed were not considered because the initial results using LEED (see below) indicated a clear preference for the absence of Co atoms.

Figure 3 shows several variations of the *P* termination where only one set of bipentagons is present, described here as an incomplete *P*-layer model. The motivation for these models came from the STM images, where just one set of the bipentagons was clearly visible. The variations of this model that were tested include the incomplete model with the bipentagons (8) with the top Co atoms and (9) without Co atoms, and the incomplete model with the bipentagons (10) containing the bottom Co atoms and (11) without the Co atoms. None of these structures include the glue atoms. For completeness, we also tested models based on the *F* termination structure. Figure 4 shows the models that comprise (12) the complete *F*-layer model and (13) the *F*-layer without Co atoms.

III. *AB INITIO* CALCULATIONS AND RESULTS

A. Calculation methods

Our *ab initio* calculations are based on the density functional theory (DFT) framework. They have been performed with the Vienna *ab initio* simulation package (VASP).[15,16]

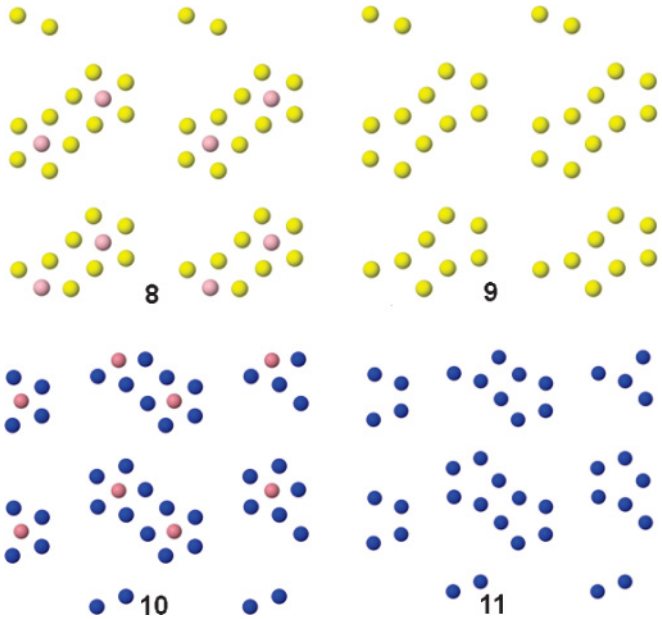


FIG. 3. (Color online) The model structures of incomplete P_2-layer termination. The color code is the same as that shown in Fig. 2.

The projector-augmented wave (PAW) method[17,18] is used to describe the interaction between the valence electrons and the ionic core. Electronic exchange and correlation is described by the generalized gradient approximation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).[19,20]

Although the present calculations are called *ab initio*, there are convergence parameters linked to the numerical implementation of the density functional theory framework. Two of them are the plane-wave cutoff energy E_{cut} and the density of k points sampling the Brillouin zone. We have, by means of a series of test calculations on bulk $Al_{13}Co_4$ (102 atoms/cell), determined the values for E_{cut} (400 eV) and the size of the Monkhorst–Pack k-points mesh ($6 \times 4 \times 4$) to achieve a target precision for the total energy smaller than 1.5 meV/atom. For the calculations using slabs, we have used a ($1 \times 4 \times 4$) k-grid mesh.

The optimization of the atomic coordinates (and unit cell dimensions for bulk material) is performed via the calculation of the Hellmann–Feynman forces acting on atoms and their minimization via a conjugate gradient algorithm. Simulations of the (100) surfaces of $Al_{13}Co_4$ are achieved by building asymmetric slabs separated by a 15 Å thick vacuum region. All slabs have the same bottom-ending layer; they differ only by the topmost atomic layer. Due to the large size of the $Al_{13}Co_4$ crystal cell, and since we are interested here in qualitative results concerning STM image simulations and in relative surface determination, we have decided to do all *ab initio* calculations with six-layer-thick slabs. These slabs are built as follows: the two atomic layers at the bottom are kept fixed, while the four remaining layers are relaxed. We check that the six-layer slab thickness is enough for relative surface energy calculations and qualitative STM simulations: the STM images simulated for models 1 and 3 using the previous six-layer-thick slabs or eight-layer-thick slabs (four fixed and four mobile atomic layers) are the same. The surface energy difference $\gamma_1 - \gamma_3$ has been evaluated to be the same within 1 meV Å^{-2}. In the following, surfaces described as stable are those that minimize the relative surface energy to within 5 meV. STM images have been simulated from electronic structure calculations by considering surfaces of constant local density of states integrated over an energy window from E_F to $E_F + V_{\text{bias}}$, where V_{bias} is the voltage applied between the sample and the tip. The bias V_{bias} and the tip-sample distance d have been chosen to match the experimental setting ($V_{\text{bias}} = -1.3$ V).

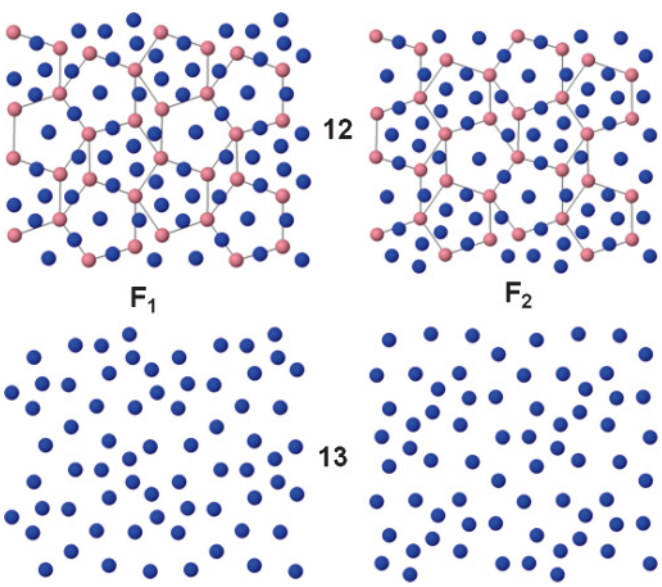


FIG. 4. (Color online) The model structures of the F-layer terminations. The color code is the same as that shown in Fig. 1.

B. Results

Optimization of the bulk $Al_{13}Co_4$ leads to the following cell parameters: $a = 8.20$ Å, $b = 12.40$ Å, and $c = 14.42$ Å. The latter are in good agreement with the experimental data[8] ($a = 8.158$ Å, $b = 12.342$ Å, and $c = 14.452$ Å), as well as with previous calculations.[21] Total energy calculations yield (i) the formation energy of the alloy $\Delta H_f = -0.39$eV/atom, where $\Delta H_f = \mu^{\text{bulk}}_{Al_{13}Co_4} - 13\mu^{\text{bulk}}_{Al} - 4\mu^{\text{bulk}}_{Co}$, which is also in good agreement with the value reported in Refs. 21 and 22 (-0.41 eV/atom). In the following, the considered slabs are built from the bulk crystal structure and the calculations are based on the P_2-layer models described above.

1. Energetics

The surface energies corresponding to structural models that differ by the topmost atomic layer cannot be compared directly by calculating the total energies of the corresponding slabs. In order to analyze the relative surface stability of surfaces with different stoichiometries, we follow the methodology proposed in Refs. 23–25.

The relative surface energy $\gamma^{\alpha}_{\text{surf}} - \gamma^{1}_{\text{surf}}$ of the termination of model α compared to the one of model 1 (α and 1 are the labels of the considered structural models, see Figs. 2, 3, and 4)

is evaluated from the total energy of the corresponding slabs by

$$\gamma^{\alpha}_{\text{surf}} - \gamma^{1}_{\text{surf}} = \frac{1}{A}\left[E^{\alpha}_{\text{slab}} - E^{1}_{\text{slab}} - \left(N^{\alpha}_{\text{Al}} - N^{1}_{\text{Al}}\right)\mu_{\text{Al}} - \left(N^{\alpha}_{\text{Co}} - N^{1}_{\text{Co}}\right)\mu_{\text{Co}}\right],$$

where E^{α}_{slab} (E^{1}_{slab}) is the total energy of the slab labeled α (1), A is the surface area, μ_i are the chemical potentials for each species i, N^{α}_{i} (N^{1}_{j}) is the number of i-type atoms in the slab α (1). It is possible to rewrite the previous equation with just one chemical potential, for example μ_{Al}, using the equation expressing the thermal equilibrium between the surface and the bulk: $\mu_{\text{Al}_{13}\text{Co}_4} = 13\mu_{\text{Al}} + 4\mu_{\text{Co}}$. The relative surface energy $\gamma^{\alpha}_{\text{surf}} - \gamma^{1}_{\text{surf}}$,can then be written as follows:

$$\gamma^{\alpha}_{\text{surf}} - \gamma^{1}_{\text{surf}} = \frac{1}{A}\left[E^{\alpha}_{\text{slab}} - E^{1}_{\text{slab}} - (M^{\alpha} - M^{1})\mu_{\text{Al}} - \frac{1}{4}\left(N^{\alpha}_{\text{Co}} - N^{1}_{\text{Co}}\right)\mu_{\text{Al}_{13}\text{Co}_4}\right],$$

where $M^{j} = N^{j}_{\text{Al}} - \frac{13}{4}N^{j}_{\text{Co}}$ (j is for label 1 or α). Since Al and Co elements form an alloy rather than segregate ($\Delta H_f < 0$), the chemical potential μ_i of the species i in the alloy has to be smaller than the corresponding bulk chemical potential μ^{bulk}_{i}. These conditions give the variation range for μ_{Al}: $\frac{\Delta H_f}{13} < \mu_{\text{Al}} - \mu^{\text{bulk}}_{\text{Al}} < 0$.

Figure 5 shows the relative surface energies $\gamma^{\alpha}_{\text{surf}} - \gamma^{1}_{\text{surf}}$ as a function of μ_{Al}. The surfaces 10 and 11 are not stable compared to the other structural models. This result can be understood by the low atomic density of models 10 and 11 (the surface unit cell contains 12 and 10 atoms, respectively) compared to the almost-complete P-layer models (models 1–7). Models 8 and 9 also present low surface atomic densities, but they are more stable. Their increased stability relative to models 10 and 11 is explained by the bonding interactions between the atoms in the F layers and the Co-Al-Co groups aligned along [100].[9,26,27] The surface models 10 and 11 result from a cut

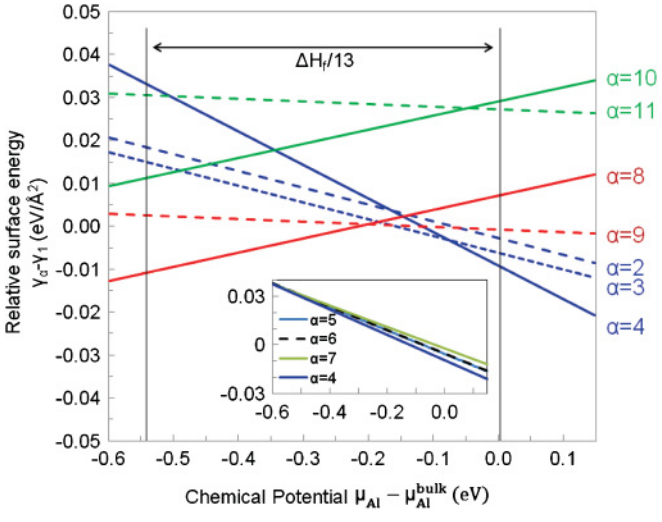


FIG. 5. (Color online) Relative surface energy (relative to model 1) vs the chemical potential μ_{Al} for the 11 different surface models shown in Figs. 2–4. The inset shows magnified results for the surface model 4 and its derivatives (models 5, 6, and 7).

through this Co-Al-Co molecular group, while models 8 and 9 preserve the Co-Al-Co molecular structure at the surface.

When comparing the almost complete P-layer models, it appears that for $\mu_{\text{Al}} = \mu^{\text{bulk}}_{\text{Al}}$, the surface energy is lower for model 4 compared to models 3, 2, and 1. This correlates with the higher percentage of Co surface atoms in models 3, 2, and 1 ($\geqslant$2 atoms per surface unit cell) compared to model 4 (no Co surface atoms). In addition, the Co atoms in model 3 are slightly below the mean position of the surface plane, while for model 2, they are slightly above. Therefore, the presence of surface Co atoms seems to contribute to surface destabilization. This can be associated with the higher elementary surface energy of Co [2.522 J m^{-2} (Ref. 28), 2.550 J m^{-2} (Ref. 29)] compared to Al [1.143 J m^{-2} (Ref. 28), 1.160 J m^{-2} Ref. 29)]. Therefore, models 4, 5, 6, and 7, which have no Co atoms and only differ by the presence or absence of glue atoms, appear to have the most stable structures. After optimization, there was little change of the top interlayer spacing for these structures, which was found to be about 2.04 Å relative to the bulk value of 2.05 Å.

2. STM images

Two sets of experimental images were acquired on two different samples of the same phase. Sample 1 was grown by the Bridgman method in Jülich. The initial melt composition was $Al_{84.5}Co_{15.5}$. Sample 2 was grown by the Czochralski method in Nancy. The initial melt composition was $Al_{85}Co_{15}$. The composition range of the o-$Al_{13}Co_4$ crystal is very narrow; with a Co content comprised between 23.9 and 24.4 atomic % according to Ref. 5. Therefore, the compositions of both crystals can be considered as equivalent. The crystals were oriented using Laue x-ray diffraction, cut perpendicular to the [100] direction, and then mechanically polished using diamond paste with decreasing grain size down to 0.25 μm and using Syton for the final polishing. A clean surface was obtained by repeated cycles of 1–2 keV Ar^{+} bombardment and annealing in the range between 1070 and 1170 K in ultra-high vacuum. The annealing temperature of the crystals was measured using an infrared pyrometer with the emissivity set at 0.35.

Typical high-resolution STM images obtained on both samples are shown in Fig. 6 and reveal a different contrast. The image in Fig. 6(a) corresponds to sample 1. It was interpreted in our previous report as consisting of an incomplete puckered layer where just one set of bipentagons containing the bottom Co atoms remains at the surface.[9] This corresponds to model 10 (see Fig. 3). In addition, glue atoms connecting the bipentagonal features are also observed with a random occupancy, but many of them are missing. An alternative possibility could be that this surface corresponds to model 10 with the other set of Al bipentagons being present but not visible in STM images because this other set of bipentagons lies slightly below the mean position of the plane. However, the root-mean-square (RMS) roughness is 0.42 ± 0.05 Å and peak-to-peak roughness is 2.1 ± 0.2 Å for sample 1. This could be interpreted as evidence that the second set of bipentagons has desorbed. However, STM probes the variation of the electronic density of states and not directly the surface topography.

The STM image in Fig. 6(b) is characteristic of sample 2 and shows a different contrast compared to sample 1. Individual

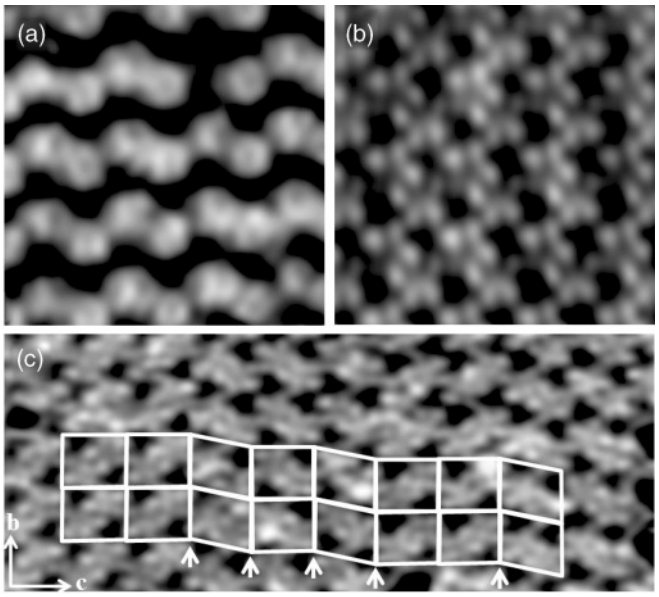


FIG. 6. STM images ($6 \times 6\,\mathrm{nm}^2$) of the (100) surface terminations of sample 1 [(a), $V = -1.3$ V] and of sample 2 [(b), $V = -0.6$ V]. (c) STM image (15 nm $\times$ 6 nm, $V = -0.6$ V) obtained on sample 2 showing twin planar defects in the (100) surface. A tiling is superimposed, with rectangular (orthorhombic) and oblique (monoclinic) cells. Arrows indicate domain boundaries.

atoms forming the bipentagonal features are now resolved. The four central atoms of each bipentagonal motif are imaged as two elongated bright features. Height profiles across the bipentagonal features reveal that their centers are frequently populated with an atom lying below the five Al atoms (a Co atom according to the model). The two types of glue atoms connecting the bipentagons are also observed. As a result, the surface plane is more compact than that observed on sample 1. The roughness measured on individual terraces is also lower on sample 2 compared to sample 1. The RMS roughness is 0.11 ± 0.02 Å and peak-to-peak roughness is 0.5 ± 0.1 Å. Again, it is likely that the second set of bipentagons is present but appears with a dark contrast in the images because they lie 0.25 ± 0.1 Å below the mean position of the plane. Simulated STM images will confirm this hypothesis in the following section.

Another difference between the two samples is the presence of special defects observed on some parts of the surface of sample 2, which we did not observe on sample 1. It is manifested by an inversion of the bipentagonal motifs with respect to the (001) plane and shifted along [010] by $b/(1+\tau) = 0.38b = 0.47$ nm.[30] This is clearly seen in Fig. 6(c) for both sets of bipentagons with either bright or dark contrast. A tiling has been overlaid on the image in Fig. 6(c) where the nodes are located at the centers of bipentagonal features with dark contrast. These defects result in the transformation from a rectangular orthorhombic unit cell to an oblique cell similar to that expected for the monoclinic m-$Al_{13}Co_4$ approximant. Similar observations for bulk materials using high-resolution electron microscopy have been reported earlier and in fact occur quite frequently in $Al_{13}TM_4$ phases (TM = transition metal).[30–32] All of these phases contain similar pentagonal columns and are related to each other by slightly different arrangements of these columns.

The calculated STM images for models 1 to 11 are shown in Fig. 7. Comparing first with the experimental STM contrast for sample 1 [Fig. 6(a)], it is quite clear that the almost complete *P*-layer models 1, 2, and 3 do not provide a good match, since no isolated bipentagonal features appear in the simulation. A better agreement is achieved with the simulated STM images corresponding to model 4 and its derivatives, models 5, 6, and 7. The bright bipentagonal motifs are associated with aluminum bipentagons slightly above the mean position of the plane (+0.28 Å). The atoms of the other

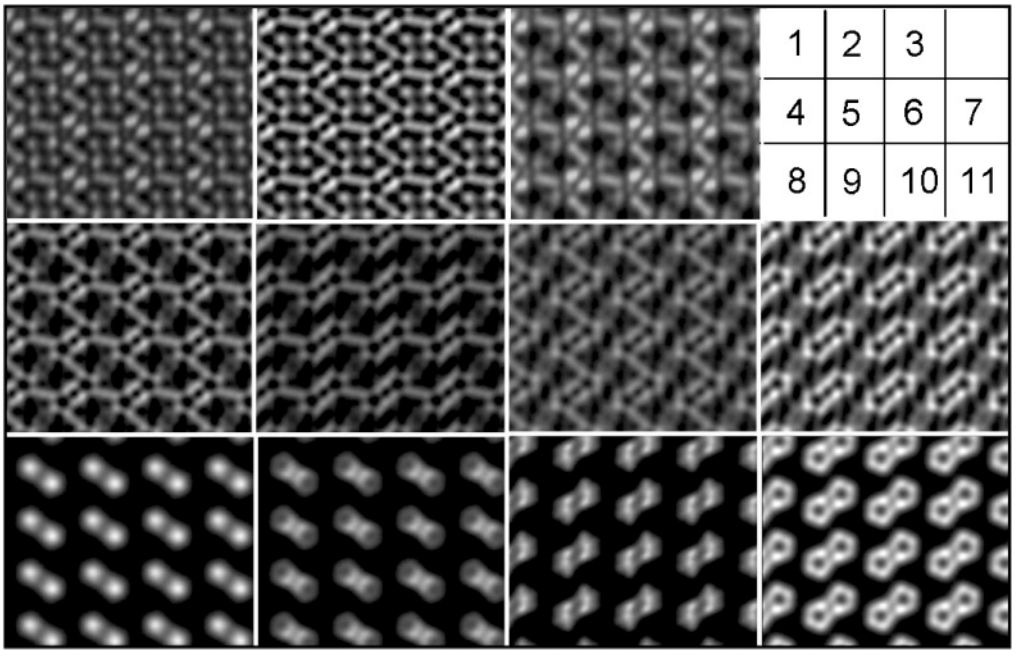


FIG. 7. Simulated STM images at $V_{\mathrm{bias}} = -1.3$ V for the models 1 to 11 considered. Each image spans an area of (4 $\times$ 4) unit cells.

bipentagons lie slightly below (−0.25 Å) the mean position of the plane, hence they appear with a darker contrast in the STM image.

The model 8 with only one set of bipentagons remaining with Co atoms on top leads to a simulated STM image characterized by two very bright points due to the presence the protruding Co atoms. This model is clearly not compatible with the STM image since the centers of the pentagons appear as depressions in Fig. 6(a). Low-density models 9 and 11, where the surface plane consists of only one set of bipentagons and no Co atoms, lead to the best agreement with the experimental image obtained for sample 1. The model 10 with the Co atoms below the bipentagons is also compatible with the experiment. However, the models 10 and 11 appear highly unrealistic based on relative surface energy DFT calculations presented above. In addition, we have recently reported the formation of rows extending along [010] upon Pb deposition on the surface of sample 1. These rows can only be reproduced by DFT calculations for dense substrate models where both sets of Al bipentagons are present. Therefore, models 4 to 7 are the most likely to account for the surface structure observed on sample 1.

If we now compare the simulated images with the STM contrast obtained on sample 2 [Fig. 6(b)], it is clear that low-density models 9 to 11 can be disregarded. The complete *P* layer (model 1) and model 2 with top Co atoms do not fit either. There is an excellent agreement with model 3 (complete *P* layer without top Co atoms) as well as with model 4 but to a lesser extent (complete *P* layer without any Co atoms). Models 5 to 7 can be disregarded as well, as all glue atoms are present in the experimental image. The presence of all glue atoms on sample 2 results in a smaller roughness and improved resolution by STM, providing evidence for the presence of bottom Co atoms (model 3). However, we cannot affirm from STM images that these Co sites are fully occupied over the entire surface area. If this was the case, the surface of sample 2 will consist of a mixture of models 3 and 4.

To summarize, the comparison between simulated and experimental images points toward a *P*-layer surface termination where both sets of Al bipentagons are present and top Co atoms have desorbed. Depending on samples, the density of Al glue atoms varies, resulting in a less stable surface termination according to DFT calculations.

IV. LEED EXPERIMENT, CALCULATIONS AND RESULTS

A. Experiment

The $Al_{13}Co_4$ sample used in this study was grown from Al-rich solutions using the Czochralski method in Munich,[5] which is the same method as for sample 2 in the STM study discussed earlier. The crystal was oriented using Laue x-ray diffraction, cut perpendicular to the [100] direction, and then mechanically polished using diamond paste with decreasing grain size down to 0.25 μm and using Syton for the final polishing. In ultra-high vacuum, a procedure similar to that followed in the STM study was followed, with cycles of 0.5 keV Ar+ bombardment and annealing as high as 1170 K. The annealing temperature of the crystal was measured using an infrared pyrometer with the emissivity set at 0.35. The LEED patterns after this procedure were similar to those observed under similar conditions in the STM experiments, shown in Fig. 8. Although the unit cell of the structure has no symmetry, the LEED pattern has two apparent mirror planes along the perpendicular principle axes of the diffraction pattern. From the symmetry of the bulk structure described earlier, and assuming equal amounts of the two *P* (or two *F*) terminations, we would expect to have a mirror plane along the direction corresponding to the vertical axis in the LEED patterns in Fig. 1. However, inspection of the LEED patterns and of the intensity curves indicates also mirror symmetry along the horizontal axis. While a mirror symmetry along this axis is not a true symmetry when considering two *P* or two *F* terminations of the structure, it is apparently close enough to make the LEED intensities indistinguishable. We note also that the relative intensities of the diffraction spots at 50 eV (not shown) observed for this sample are the same as those observed in the STM study for sample 2, but not sample 1.

The LEED measurements were carried out for a sample temperature of 80 K using a VG Scientific 2-grid LEED optics. The patterns were acquired using a frame grabber card interfaced to a PC, and the intensities were extracted using the in-lab HotLEED software. The extraction of the intensities

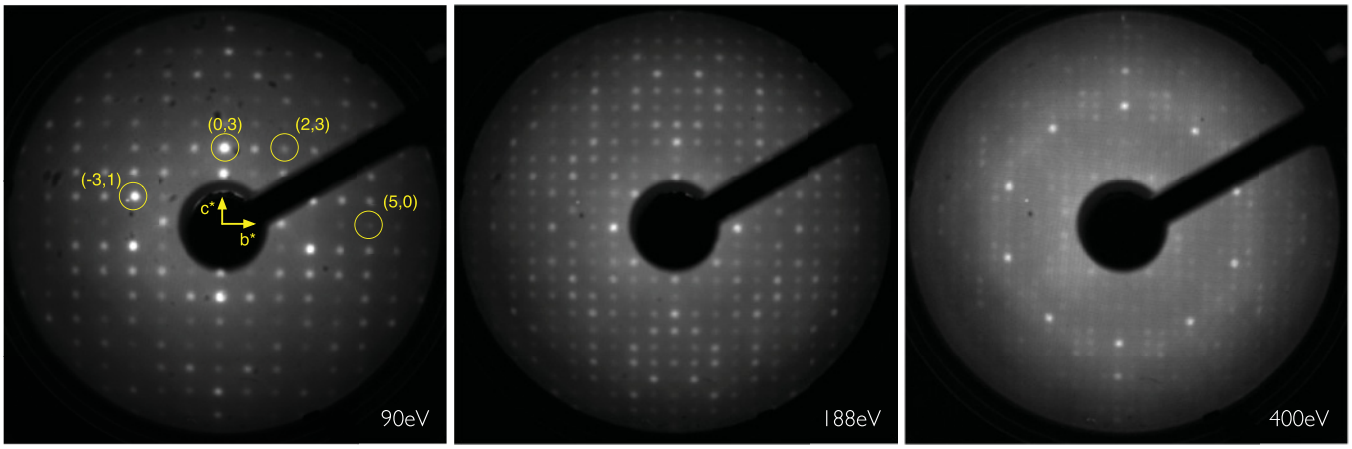


FIG. 8. (Color online) LEED patterns from $Al_{13}Co_4$ at a sample temperature of 80 K, for beam energies 90, 188, and 400 eV. The beam indices are indicated for selected beams.

involved integration of the spot intensities and subtracting a background equal to the perimeter intensity of the spot. The intensities from symmetry-equivalent beams were averaged assuming two perpendicular mirror planes, and the final dataset consists of 69 symmetry-nonequivalent beams, with a total energy range of 19 640 eV. The acquisition of such a large data set was possible due to the high density of diffraction beams (from the large unit cell), the relatively low symmetry of the structure, and by acquiring the data at low temperature to minimize thermal scattering.

B. Calculations

The procedure for structure determinations using LEED involves the assumption of a model structure, computation of the intensity spectra for that model structure, and comparison of the calculated spectra to the experimental spectra using the Pendry reliability factor (*R* factor).[33] These calculations were performed using the SATLEED suite of programs.[34] This program includes an automated search algorithm, which searches for the best fit (minimum *R* factor) between the experimental and calculated spectra. The phase shifts for the surface layer and for the deeper layers were calculated from the Van Hove package[34] using up to 12 phase shifts determined that nine phase shifts were required for the LEED calculations. The imaginary part of the potential was fixed at -5 eV. Because of the mirror symmetry exhibited in the experimental intensity curves, the structure optimization was carried out assuming two perpendicular mirror planes, which averages the intensities for the four symmetry-equivalent structures. These calculations were carried out separately for each termination, P_1, P_2, F_1, and F_2. As described before, each termination by itself has no symmetry, only the average of the two *P* or two *F* terminations has the (*c* axis) mirror symmetry. Therefore, the two *P* or *F* terminations should have their intensities mixed before optimizing the structure. However, because there was no facility in the SATLEED program for calculating and optimizing two terminations simultaneously, we performed the optimization (assuming two mirror planes) for each termination separately and then averaged them. Although this is not the most rigorous procedure, we believe that our results justify it, as explained in Sec. V.

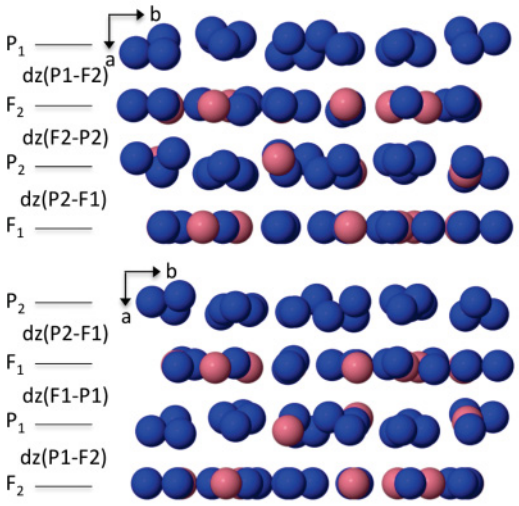
In the structural analysis, up to four layers of atoms (=98 atoms) were relaxed. The complete three-dimensional optimization of the positions of the 98 atoms in the unit cell, plus the real part of the inner potential, produces 294 adjustable parameters during the search. Since the total energy range is 19 640 eV, this gives 67 eV per adjustable parameter. Both the rule of thumb requiring at least 50 eV per parameter and the number of features (peaks and dips) in the diffraction spectra being at least as great as the number of parameters are satisfied in this analysis. However, it was necessary to be very cautious of local *R*-factor minima during the optimization procedure. The most reliable results were obtained by optimizing first the top layer in the *z* direction (i.e. perpendicular to the surface plane), then the top two layers, etc. until all four layers were optimized in the *z* direction. Then, the 3D optimization was performed for all four layers. The full calculation, during the final optimization, has a calculation time of 460 h for one run on a Murska super cluster. In order to make the computational time more manageable, the calculation was split into 46 parts, each taking about 10 h on a separate node of the cluster.

C. Results

Table I includes the best-fit *R* factors for all of the tested models. It is quite clear that the *F* termination, with a best *R* factor of 0.45, is not a good fit, which was expected from the STM result. The best *R* factor from the incomplete *P*-layer models was 0.38, which is also not a very good result. The *R* factors for the complete (or almost complete) *P*-layer models ranged up to 0.41, but removing the Co atoms from these models improved the fit significantly, and the best result was 0.26 for the complete *P* layer with no Co and both glue

TABLE I. Structure models, DFT results, and LEED *R* factors. The STM simulations for sample type 2 find that model 3 is the best fit, and model 4 is an acceptable fit. The LEED study finds that model 4 is the best fit.

Model	DFT stability	DFT-STM fit	LEED *R* factor
Complete puckered top with:			
1. All Co atoms	Yes	No	0.35
2. Only high Co atoms	Yes	No	0.41
3. Only low Co atoms	Yes	Yes	0.31
4. No Co atoms	Yes	Yes	0.26
5. No Co and without Al-1 glue atom	Yes	No	0.30
6. No Co and without Al-2 glue atom	Yes	No	0.29
7. No Co and without both glue atoms	Yes	No	0.32
Incomplete-1 puckered top with:			
8. High Co atoms	Yes	No	0.40
9. No high Co atoms	Yes	No	0.38
Incomplete-2 puckered top with:			
10. Low Co atoms	No	No	0.48
11. No low Co atoms	No	No	0.42
Complete flat top with:			
12. Co atoms present	N/A	No (Ref. 11)	0.45
13. No Co atoms	N/A	N/A	0.57



P_1 parameters	(Å)
dz(P1-F2)	2.06 ± 0.05
dz(F2-P2)	2.02 ± 0.06
dz(P2-F1)	2.05 ± 0.09
ΔP1	0.20
ΔF2	0.05
ΔP2	0.22

P_2 parameters	(Å)
dz(P2-F1)	2.02 ± 0.05
dz(F1-P1)	2.06 ± 0.06
dz(P1-F2)	2.04 ± 0.09
ΔP1	0.18
ΔF2	0.06
ΔP2	0.20

FIG. 9. (Color online) Relaxations of the surface layers of terminations P_1 and P_2 for the best-fit structure (4 in Table I). The *dz* parameters correspond to the average interlayer spacings, and the Δ parameters correspond to the puckering amplitude for each layer.

atoms, which is considerably better than the other terminations. Therefore, our conclusion from this LEED study is that the structure is a complete *P*-layer termination with no Co atoms, but with the presence of the glue atoms.

Figure 9 gives the relaxations of the surface layers in the best-fit terminations. There is a small amount of relaxation of the surface layers relative to the bulk structures. For the P_1 termination, the average relaxations are +1% and −1% for the first two layers, while the order is reversed for the P_2 termination, i.e. −1% and +1% for the first two layers. This reversal may seem unusual, but we recall that in the bulk structure, the two *P* layers are not identical because their puckering direction is reversed. This overall puckering is largely maintained in the surface structure, and the net effect at the surface appears to be that the intervening *F* layer resides closer to the P_2 layer than the P_1 layer in both terminations. Figure 9 shows the side-view drawings of the two terminations.

In Fig. 10, we present a histogram of all of the *R*-factor values, along with the spectra from the beams with the best and worst agreement. The individual *R* factors, the individual spectra and the final coordinates are all given in an supplementary material.[35]

V. DISCUSSION AND CONCLUSION

The STM results presented here indicate that the nature of the $Al_{13}Co_4(100)$ surface may be dependent on the method of crystal growth. The main difference in the surfaces studied here appears to be the presence or absence of the glue atoms. On crystals of type 2, the fact that all glue atoms are present allows much higher resolution images to be obtained because the surface is flatter. On this surface, STM finds the best agreement with the DFT simulations of the *P*-termination model that has all Al atoms present, but with only the top Co atoms missing (structure model 3).

For the same sample type, LEED finds the best agreement for the *P*-termination model that has all Al atoms present, and no Co atoms in the top layer (structure model 4). There is a small amount (1%) of relaxation in the surface layers, which has the opposite sense for the two types of *P* terminations. Otherwise, and aside from the missing Co atoms, the surface structure is quite similar to the structure of the corresponding bulk planes. For samples of type 2, both LEED and STM have effectively ruled out the *F* terminations and the *P* terminations in which the top Co atoms are present, or where nonglue Al atoms are missing. These experimental results are consistent with the DFT calculations, which find that structure models 3 and 4 are both stable surfaces.

The only disagreement, therefore, is in the preference for model 4 in the LEED result and the preference for model 3 in the STM result, and we would like to assess whether either technique can make a unique determination of the surface structure. The Pendry *R* factor from the LEED study for model 3 is 0.31, and for model 4, it is 0.26. Models yielding *R* factors greater than the optimum *R* factor + RR [RR = the variance of the Pendry *R* factor (Ref. 33)] can be significantly excluded based on statistical grounds. The RR factor is 0.01 for model 4, and therefore models having $R > 0.27$, including model 3, are very unlikely to be the true structure.

It is possible, however, that there is some actual difference in the samples studied by STM and LEED. While the samples used in the LEED and the STM type 2 studies gave similar LEED patterns, they were not the same crystal and were not grown in the same laboratory. The difference in the surface structures of the type 1 and type 2 samples grown using different methods and studied by STM is quite clear. Since the surface structure seems to be dependent on the details of the growth procedure, it is possible that the two samples used here in the STM and LEED studies are, in fact, different. The only resolution to this conundrum will be to carry out the two types of experiments on the same surface.

We also note that the LEED and STM techniques are quite different in their sampling of the surface structure. The STM measures local structures and can only sample small areas on the surface. It can be difficult to be sure that the areas measured are representative of the surface. LEED, on the other hand, measures over a relatively large area (up to 1 mm diameter) and therefore averages over all of the surface structures present. Since the diffraction intensities will be most intense for large well-ordered areas, the results may emphasize certain types

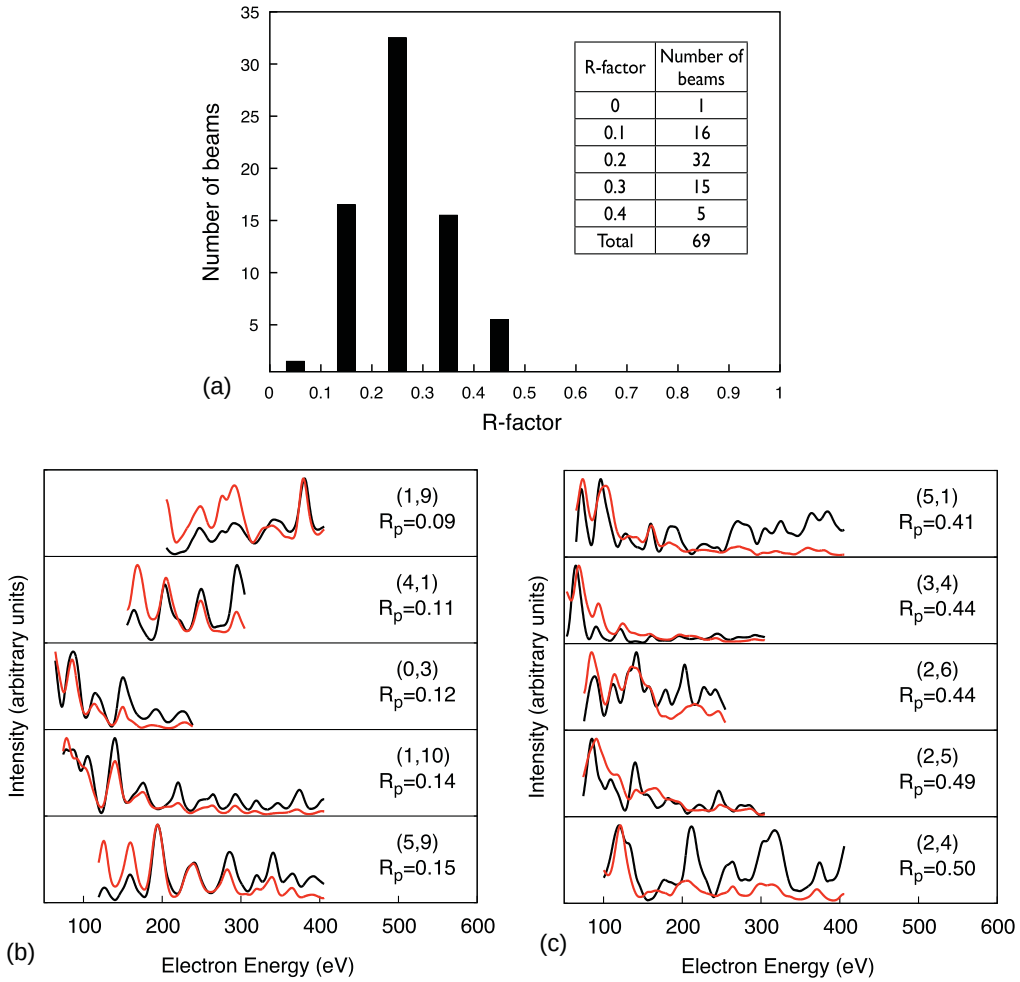


FIG. 10. (Color online) (a) Distributions of *R* factor for all beams in the best-fit structure. (b) best five beams, and (c) worst five beams of the experimental (black/bold) and best-fit calculated (red/light) LEED spectra, with individual *R* factors. The complete set of curves is given in the supplementary material (Ref. 35).

of areas over others. It is certainly possible that both of the surface terminations 3 and 4 are present on this surface.

We would like to emphasize the achievement of a reliable surface structure using LEED for this surface. As a comparison, the Al-Ni-Co fivefold surface has a quasiperiodic structure that is locally very similar to the $Al_{13}Co_4(100)$ surface. The amount of data that was obtained in LEED experiments on the quasicrystal surface is far less, requiring rather strict limitations on the structure models used in the analysis. Thus, although the *R* factors obtained in those studies ranged from 0.26 to 0.36,[36–38] the approximations required because of the smaller dataset effectively rule out a complete atomistic structure determination. In this paper, the large dataset in this study allows a complete atomistic structure determination. Nevertheless, there may be room for improvement in the LEED analysis. In this study, we have optimized each termination separately, comparing to the data obtained from a surface having both terminations. A better procedure would be to optimize the two terminations simultaneously with the experimental data. We are in the process of modifying the LEED programs to enable this method. Although we do not anticipate a large difference in the final structure, a comparison of the methods will be very useful for future studies of such surfaces.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank K. E. Marino, N. A. Stanisha, and J. S. Dulny for assistance with preparing the figures and the Penn State Materials Simulation Center for computational resources. Acknowledgment is made to the Donors of the American Chemical Society Petroleum Research Fund for partial support of this research. Additional financial support was provided by National Science Foundation (NSF) grant DMR-0505160, Academy of Finland Project No. 204726, CSC-IT Center for Science Ltd. for computation time, Agence Nationale de la Recherche, Reference No. ANR-08-Blan-0041-01, and the CNRS for the INCAS project (PICS05892). Computing time was partially supplied by the Institut Francais du Développement et de Recherche en Informatique Scientifique in Orsay (Project 96642). One of us (SAV) thanks INC-CNRS and the Région Lorraine for financial support during his Ph.D. thesis.

*Corresponding author: rdd2@psu.edu

[1]J. M. Dubois, *Useful Quasicrystals* (World Scientific Publishing Co., Singapore, 2003).
[2]M. Krajci and J. Hafner, Phys. Rev. B **71**, 184207 (2005).
[3]M. Krajci, J. Hafner, and M. Mihalkoviç, Phys. Rev. B **73**, 134203 (2006).
[4]T. Deniozou, R. Addou, A. K. Shukla, M. Heggen, M. Feuerbacher, M. Krajcí, J. Hafner, R. Widmer, O. Gröning, V. Fournée, J. M. Dubois, and J. Ledieu, Phys. Rev. B **81**, 125418 (2010).
[5]P. Gille and B. Bauer, Cryst. Res. Technol. **43**, 1161 (2008).
[6]M. Mihalkoviç and M. Widom, Phys. Rev. B **75**, 014207 (2007).
[7]W. Steurer, Mater. Res. Soc. Symp. **643**, K3.2.1 (2001).
[8]J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, and K. Peters, J. Alloys Compd. **206**, 243 (1994).
[9]Y. Grin, B. Bauer, U. Burkhardt, R. Cardoso Gil, J. Dolinsek, M. Feuerbacher, P. Gille, F. Haarmann, M. Hegen, P. Jeglič, M. Müller, S. Paschen, W. Schnelle, and S. Vrtnik, presented at the *European Congress on Advanced Materials and Processes*, Nürnberg, Germany, 2007 (unpublished).
[10]M. Armbrüster, K. Kovnir, Y. Grin, and R. Schlögl, in *Complex Metallic Alloys: Basics and Applications* (Wiley-VCH, Berlin, 2010), p. 385.
[11]R. Addou, E. Gaudry, T. Deniozou, M. Heggen, M. Feuerbacher, P. Gille, Y. Grin, R. Widmer, O. Gröning, V. Fournée, J. M. Dubois, and J. Ledieu, Phys. Rev. B **80**, 014203 (2009).
[12]M. Gierer, M. A. Van Hove, A. I. Goldman, Z. Shen, S. L. Chang, C. J. Jenks, C. M. Zhang, and P. A. Thiel, Phys. Rev. Lett. **78**, 467 (1997).
[13]K. Pussi, M. Gierer, and R. D. Diehl, J. Phys. Condens. Matter **21**, 474213 (2009).
[14]H. I. Li, K. Pussi, K. J. Hanna, L. L. Wang, D. D. Johnson, H. P. Cheng, H. Shin, S. Curtarolo, W. Moritz, J. A. Smerdon, R. McGrath, and R. D. Diehl, Phys. Rev. Lett. **103**, 056101 (2009).
[15]G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
[16]G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
[17]G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
[18]P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
[19]J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
[20]J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1997).
[21]M. Widom and M. Mihalkoviç, Alloy Database at [http://alloy.phys.cmu.edu/], last update 23 July 2009, accessed on March 1, 2011.
[22]F. Fleischer, T. Weber, D. Y. Jung, and W. Steurer, J. Alloys Compd. **500**, 153 (2010).
[23]N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **54**, 8844 (1996).
[24]L. G. Dias, A. A. Leitao, C. A. Achete, R.-P. Blum, H. Niehus, and R. B. Capaz, Surf. Sci. **601**, 5540 (2007).
[25]F. Bechstedt, *Principles of surface physics* (Springer, Berlin, 2003).
[26]P. Jeglič, M. Heggen, M. Feuerbacher, B. Bauer, P. Gille, and F. Haarmann, J. Alloys Compd. **480**, 141 (2009).
[27]P. Jeglič, S. Vrtnik, M. Bobnar, M. Klanjšek, B. Bauer, P. Gille, Y. Grin, F. Haarmann, and J. Dolinšek, Phys. Rev. B **82**, 104201 (2010).
[28]W. R. Tyson and W. A. Miller, Surf. Sci. **62**, 267 (1977).
[29]F. R. De Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedemia, and A. K. Neissen, *Cohesion in metals* (Elsevier, Amsterdam, 1988).
[30]X. Z. Xi, X. L. Li, and K. H. Kuo, Philos. Mag. Lett. **70**, 221 (1994).
[31]U. Burkhardt, M. Ellner, and Y. Grin, Z. Metallkd. **86**, 281 (1995).
[32]K. Saito, K. Sugiyama, and K. Hiraga, Mater. Sci. Eng. A **294-296**, 279 (2000).
[33]J. B. Pendry, J. Phys. C: Solid State **13**, 937 (1980).
[34]M. A. Van Hove, software download at [http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove.htm#Download_software], last update 10 August 2011, accessed on March 1, 2011.
[35]See Supplemental Material at http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.84.085411 for atomic coordinates plus a complete list of *R* factors, plotted spectra, and experimental and calculated intensities.
[36]K. Pussi and R. D. Diehl, Z. Kristallogr. **224**, 1 (2009).
[37]K. Pussi, N. Ferralis, M. Mihalkovic, M. Widom, S. Curtarolo, M. Gierer, C. J. Jenks, P. Canfield, I. R. Fisher, and R. D. Diehl, Phys. Rev. B **73**, 184203 (2006).
[38]N. Ferralis, K. Pussi, E. J. Cox, M. Gierer, J. Ledieu, I. R. Fisher, C. J. Jenks, M. Lindroos, R. McGrath, and R. D. Diehl, Phys. Rev. B **69**, 153404 (2004).

VII – Chapitre :
Adsorption d'atomes de plomb sur la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$

7.1 Introduction

Les propriétés physiques des CMAs résultent à la fois de leur structure atomique particulière et de leur composition chimique. Récemment, différentes études ont été menées pour démêler les rôles joués par la complexité structurale des CMAs et la nature des éléments chimiques qui les composent. D'un côté, une attention considérable a été portée à l'élaboration et l'étude de quasicristaux présentant une composition chimique « simple », comme par exemple les phases quasicristallines binaires [1, 2]. Une autre alternative consiste à utiliser les surfaces quasicristallines comme modèles pour la croissance pseudomorphique d'un seul élément [3 – 5]. Un exemple typique est la croissance de plomb sur une surface quasicristalline, qui conduit à la formation d'une monocouche de Pb quasipériodique [3, 6, 7], avec un site de nucléation préférentiel de symétrie 5.

L'utilisation de Pb comme adsorbat trouve son origine (i) dans la faible énergie de surface du plomb (0,5 $J.m^{-2}$ = 0,2 eV/atome [18]) par rapport à celle de la surface (111) de l'aluminium (1,3 $J.m^{-2}$ = 0,6 eV/atome [19]) [8, 18] et dans (ii) l'immiscibilité du plomb dans l'aluminium, réduisant ainsi la possibilité de phénomènes de mélange et de formation d'alliage en surface. En général, l'adsorption surfacique des atomes et la formation éventuelle d'un film pseudomorphique à la surface d'un solide – qui est typiquement un processus exothermique – dépend principalement du type de liaison créé entre l'adsorbat et la surface solide [9]. La surface d'un solide est réactive car les atomes de surface, ayant une coordination plus faible que dans le volume, sont enclins à interagir avec un adsorbat [10]. On distingue généralement deux types d'interactions possibles entre l'adsorbat et la surface : la physisorption et la chimisorption. Dans la physisorption, l'interaction entre l'adsorbat et la surface est faible (interaction de type van der Waals) et dans la chimisorption, l'interaction adsorbat-surface est plus forte, avec formation d'une véritable liaison chimique.

La surface des métaux simples ne contient qu'un nombre limité de sites d'adsorption potentiels inéquivalents (généralement hollow, bridge, top, voir chapitre suivant). Au contraire, la surface des CMAs contient généralement une grande variété de sites d'adsorption potentiels. Cette structure atomique particulière de surface peut conduire à la formation de sites d'adsorption actifs avec un comportement chimique spécifique, dépendant de la géométrie atomique locale et de la composition locale [12 – 15].

Le composé intermétallique o-$Al_{13}Co_4$ est un approximant des quasicristaux décagonaux. L'étude de l'adsorption de plomb sur sa surface (100) est alors susceptible de nous donner des pistes pour comprendre les mécanismes de formation d'un film pseudomorphique dans les CMAs. Dans ce chapitre, l'adsorption de Pb sur la surface (100) de o-Al13Co4 est analysée pour différents modèles de la surface nue. Les énergies

d'adsorption relatives de différents sites à la surface ont été évaluées, les images STM ont été simulées afin de les comparer aux données expérimentales. L'adsorption simultanée de plusieurs atomes de plomb à la surface a également été envisagée, afin d'interpréter les résultats expérimentaux.

7.2. Modèles de surface utilisés

La détermination des sites d'adsorption préférentiels est l'une des clés pour comprendre le processus de formation d'un film pseudomorphique. Nous avons ainsi évalué les énergies d'adsorption relatives $\Delta E^{(i)}$ pour différents sites d'adsorption (10 sites), selon l'équation suivante :

$$\Delta E^{(i)} = E^{(i)}_{Slab+Pb} - E^{(2)}_{Slab+Pb} \quad (1)$$

où $E^{(i)}_{Slab+Pb}$ est l'énergie totale du système (slab + l'atome de Pb adsorbé dans le site *i*).

Quatre modèles de surface ont été envisagés afin de comprendre l'influence de la stœchiométrie et de la géométrie de la surface sur le phénomène d'adsorption. Ces modèles de surface ont été obtenus à partir du volume [16], par clivage selon un plan (100) comme mentionné précédemment (voir chapitre VI). Les modèles sont ainsi construits à partir du plan dense corrugué *P* (de l'anglais « puckered »), contenant 22 atomes d'aluminium et 4 atomes de cobalt.

Le modèle S_1 (modèle 3 du chapitre VI) présente une terminaison similaire au plan complet *P* mentionné précédemment. Cependant, les deux atomes de cobalt légèrement au-dessus de la position moyenne du plan atomique *sont manquants*. Le modèle S_2 (modèle 4 du chapitre VI) présente la terminaison identifiée par l'étude conjointe LEED, STM et calculs *ab initio*. Cette terminaison est un plan dense ne contenant que des atomes d'aluminium (22 atomes d'aluminium). Le modèle S_3 (modèle 9 du chapitre VI) présente une terminaison correspondant à un plan atomique *P* incomplet. Un seul type de motif bipentagonal formé d'atomes d'aluminum est présent en surface (c'est celui dont la position moyenne est légèrement en dessous de la position moyenne du plan dans le cas du plan complet *P*). Ce modèle contient 10 atomes d'aluminium en surface. Le modèle S_4 (modèle 10 du chapitre VI) présente une terminaison correspondant à un plan atomique *P* incomplet. Un seul type de motif bipentagonal formé d'atomes d'aluminium est présent en surface : c'est celui dont la position moyenne est légèrement au-dessus de la position moyenne du plan dans le cas du plan complet *P*. Cette terminaison contient 10 atomes d'aluminium et 2 atomes de cobalt. Les quatre modèles de surface sont présentés sur la figure 1.

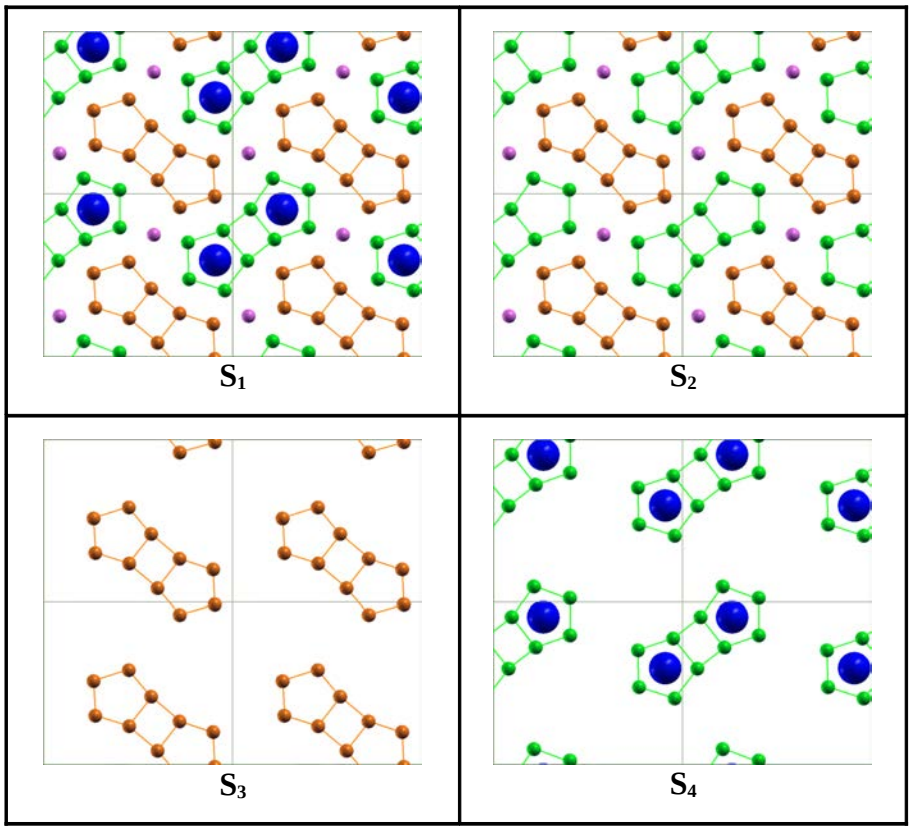


Figure 1 : Les 4 modèles de la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$ (cellule unité de surface de 2x2). Les petites sphères (vertes, oranges et roses) correspondent aux atomes d'aluminium, et grandes sphères (bleues) aux atomes de cobalt. Deux types de motifs bipentagonaux apparaissent sur les modèles : les atomes d'aluminium des motifs en vert (resp. orange) sont situés légèrement au dessus (au dessous) de la position moyenne du plan dans le cas du plan complet *P*. Les atomes d'aluminium représentés en rose sont les atomes ciments ou « glue atoms ».

Les sites d'adsorption potentiels testés présentent une configuration géométrique locale de symétrie 3, 4 ou 5. La figure 2 montre les différents sites d'adsorption pour chaque modèle de surface utilisé dans cette étude.

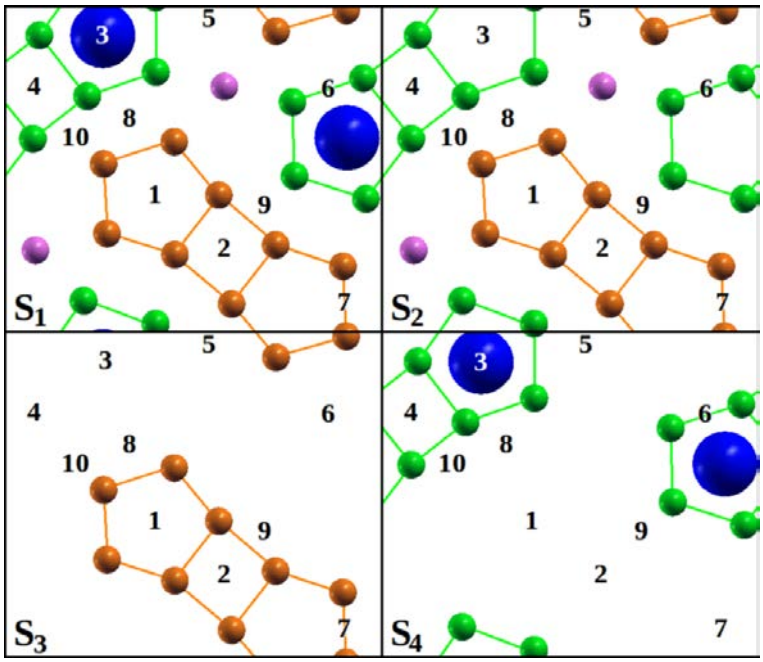


Figure 2 : Sites d'adsorption des 4 modèles considérés (cellule unité de surface 1x1). Les petites sphères (vertes, oranges et roses) correspondent aux atomes d'aluminium, et les grandes sphères (bleues) aux atomes de cobalt.

7.3 Mise au point des slabs pour l'adsorption des atomes de plomb

Avant de calculer les énergies relatives d'adsorption en utilisant l'équation (1), nous avons mis au point les slabs utilisés. Nous avons pris un espace vide au dessus de la surface (selon l'axe *x*) égal à 20 Å (15 Å pour les calculs présentés au chapitre VI), car les calculs d'adsorption ont été réalisés en laissant relaxer les atomes de plomb depuis une hauteur de 3 Å par rapport à la surface. Nous avons considéré que les dimensions latérales des slabs (selon axes *y* et *z*) – paramètres de maille élémentaire *b* = 12,40 Å et *c* = 14,42 Å (voir chapitre II, section 2.5.1, tableau 3) – sont suffisamment grandes pour ne pas avoir d'interactions entre les atomes de plomb des cellules de simulations adjacentes.

Nous avons choisi de travailler avec un slab composé uniquement de 6 plans atomiques. Pour tester si l'épaisseur de ce slab est suffisante, nous avons calculé l'énergie relative d'adsorption du site 1 par rapport au site 2 (modèle S_2) en utilisant des slabs construit avec 6 ou 8 plans atomiques. Le tableau 1 présente les résultats obtenus. La différence entre les énergies d'adsorption relatives des sites 1 et 2 $|E^{(1)}_{Slab+Pb} - E^{(2)}_{Slab+Pb}|$ augmente de 0,4 *eV* à 0,5 *eV* si l'épaisseur du slab augmente de 6 à 8 plans atomiques. Mais il est intéressant de noter que les différences entre les positions finales des atomes

de Pb relaxés en surface, pour les sites d'adsorption 1 et 2, pour les deux types des slabs considérés (voir tableau 2), est inférieure à 0,02 Å. Malgré des différences de l'ordre de 100 *meV* pour les énergies d'adsorption relatives, les positions géométriques finales du système adsorbat-surface sont très similaires. Construire un slab composé de 8 plans atomiques ajoute 51 atomes par rapport à un slab composé de 6 plans (le modèle S_2 contient déjà 149 atomes), augmentant aussi le temps de calcul.

Nous avons choisi de faire des calculs non polarisés en spin. Pour tester l'influence de la polarisation en spin sur les résultats, nous avons comparé les valeurs des énergies totales $E^{(i)}_{Slab+Pb}$ des slabs relaxés avec ou sans prendre en compte la polarisation de spin (sites d'adsorption 1 et 2). Les différences des énergies totales des différentes configurations sont inférieures à 1 *meV.* Cela justifie le fait de ne pas prendre en compte la polarisation en spin.

Site d'adsorption	$E^{(i)}_{Slab+Pb}$ [eV] avec 8 plans	$E^{(i)}_{Slab+Pb}$ [eV] avec 6 plans
1	-943,29	-692,12
2	-943,78	-692,50

Tableau 1 : Valeurs des énergies totales $E^{(i)}_{Slab+Pb}$ (slab + l'atome de Pb adsorbé sur le site *i*) pour des slabs contenant 6 et 8 plans atomiques.

Site d'adsorption	Positions finales (x ; y ; z) [Å] Slab contenant 8 plans atomiques	Positions finales (x ; y ; z) [Å] Slab contenant 6 plans atomiques
1	(12,06 ; 5,14 ; 8,58)	(12,04 ; 5,13 ; 8,56)
2	(12,30 ; 3,10 ; 5,96)	(12,30 ; 3,11 ; 5,96)

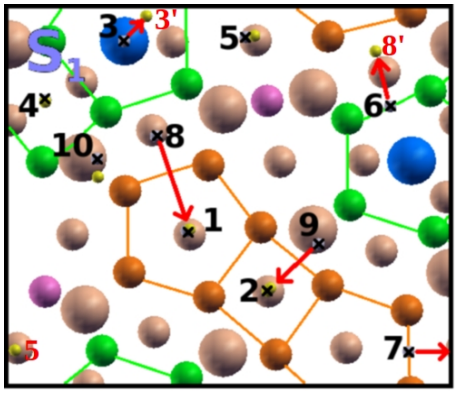
Tableau 2 : Positions finales des atomes de Pb adsorbés sur le site *i* de la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$ pour des slabs contenant 6 et 8 plans atomiques.

7.4 Résultats de l'adsorption des atomes de Pb sur les différents sites d'adsorption des modèles de surface (100)o-$Al_{13}Co_4$

Différents sites d'adsorption ont été testés pour chaque modèle de la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$. Les énergies d'adsorption correspondantes, ainsi que les positions initiales et finales (y, z) de l'adsorbat Pb, sont présentés dans les tableaux des figures 3, 4, 5 et 6, respectivement.

Modèle S_1

Les positions initiales de Pb conduisant à une faible relaxation sont les positions 1, 2, 4, 5 et 10. Les positions initiales 3, 6, 7, 8 et 9 conduisent à une relaxation importante. D'après le tableau de la figure 3, les sites d'adsorption favorables sont les sites 2, 5 et 8'.

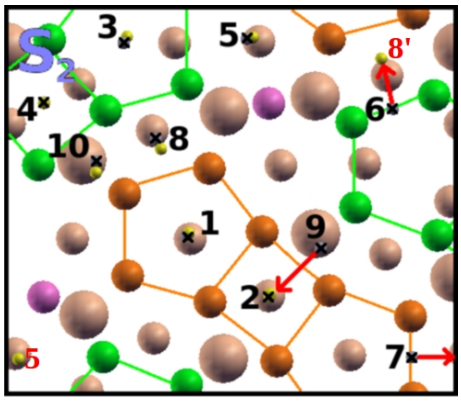


Site initial	Site final	$\Delta E^{(i)}(S_1)$
1	1	0,49
2	2	0,00
3	3'	0,79
4	4	0,35
5	5	-0,11
6	8'	0,21
7	5	0,08
8	1	0,49
9	2	0,01
10	~10	0,68

Figure 3 : À gauche : Positions initiales (croix) et finales (sphères jaunes) des atomes de Pb déposés sur le modèle de surface S_1. Les atomes de la sous-surface sont également montrés (sphères crème-orange). Les grandes sphères représentent les atomes de cobalt et les sphères de taille moyenne représentent les atomes d'aluminium. À droite : Énergies relatives d'adsorption $\Delta E^{(i)} = E^{(i)}_{Slab+Pb} - E^{(2)}_{Slab+Pb}$ (unités en eV) des différents sites finaux (initialement déposés sur le site i) occupés par les atomes de Pb.

Modèle S_2

Les positions initiales de Pb conduisant à une faible relaxation sont les positions 1, 2, 3, 4, 5, 8 et 10. Les positions initiales 6, 7 et 9 conduisent à une relaxation importante. D'après le tableau de la figure 4, les sites d'adsorption favorables sont les sites 2, 4, 5 et 8 (et son équivalent 8').

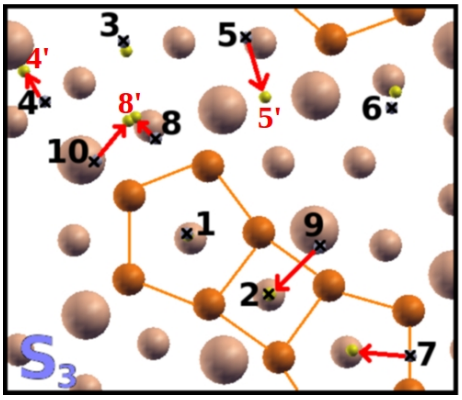


Site initial	Site final	$\Delta E^{(i)}(S_2)$
1	1	0,38
2	2	0,00
3	3	0,68
4	4	-0,01
5	5	-0,12
6	8'	0,04
7	5	0,01
8	8	0,04
9	2	0,00
10	10	0,65

Figure 4 : À gauche : Positions initiales (croix) et finales (sphères jaunes) des atomes de Pb déposés sur le modèle de surface S_2. Les atomes de la sous-surface sont également montrés (sphères crème-orange). Les grandes sphères représentent les atomes de cobalt et les sphères de taille moyenne représentent les atomes d'aluminium. À droite : Énergies relatives d'adsorption $\Delta E^{(i)} = E^{(i)}_{Slab+Pb} - E^{(2)}_{Slab+Pb}$ (unités en *eV*) des différents sites finaux (initialement déposés sur le site *i*) occupés par les atomes de Pb.

Modèle S_3

Les positions initiales de Pb conduisant à une faible relaxation sont les positions 1, 2, 3, et 6. Les positions initiales 4, 5, 7 8, 9 et 10 conduisent à une relaxation importante. D'après le tableau de la figure 5, les sites d'adsorption favorables sont les sites 1, 2 et 5'.

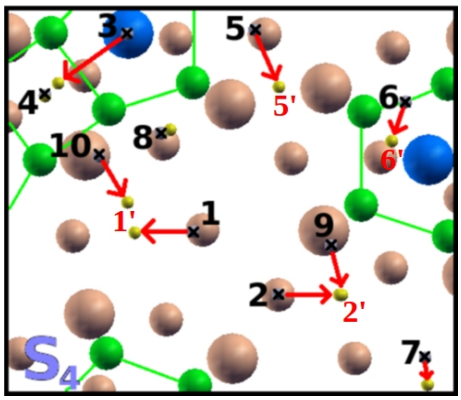


Site initial	Site final	$\Delta E^{(i)}(S_3)$
1	1	0,07
2	2	0,00
3	3	0,82
4	4'	0,54
5	5'	-0,11
6	~6	0,44
7	1	0,09
8	8'	0,43
9	2	0,00
10	8'	0,45

Figure 5 : À gauche : Positions initiales (croix) et finales (sphères jaunes) des atomes de Pb déposés sur le modèle de surface S_3. Les atomes de la sous-surface sont également montrés (sphères crème-orange). Les grandes sphères représentent les atomes de cobalt et les sphères de taille moyenne représentent les atomes d'aluminium. À droite : Énergies relatives d'adsorption $\Delta E^{(i)} = E^{(i)}_{Slab+Pb} - E^{(2)}_{Slab+Pb}$ (unités en *eV*) des différents sites finaux (initialement déposés sur le site *i*) occupés par les atomes de Pb.

Modèle S_4

Les positions initiales de Pb conduisant à une faible relaxation sont les positions 4 et 8. Les positions initiales 1, 2, 3, 5, 6, 7, 9 et 10 conduisent à une relaxation importante. D'après le tableau de la figure 5, les sites d'adsorption favorables sont les sites 1', 4 et 5'.



Site initial	Site final	$\Delta E^{(i)}(S_4)$
1	1'	-0,22
2	2'	0,00
3	~4	-0,21
4	4	-0,16
5	5'	-0,56
6	6'	0,16
7	~1'	-0,24
8	8	0,77
9	2'	-0,08
10	~1'	-0,25

Figure 6 : À gauche : Positions initiales (croix) et finales (sphères jaunes) des atomes de Pb déposés sur le modèle de surface S_4. Les atomes de la sous-surface sont également montrés (sphères crème-orange). Les grandes sphères représentent les atomes de cobalt et les sphères de taille moyenne représentent les atomes d'aluminium. À droite : Énergies relatives d'adsorption $\Delta E^{(i)} = E^{(i)}_{Slab+Pb} - E^{(2')}_{Slab+Pb}$ (unités en *eV*) des différents sites finaux (initialement déposés sur le site *i*) occupés par les atomes de Pb.

La figure 7 montre la dépendance de l'énergie d'adsorption relative de chaque site en fonction de la distance la plus proche entre un atome de cobalt (atome d'aluminium) et l'atome de plomb adsorbé dans le site *i*.

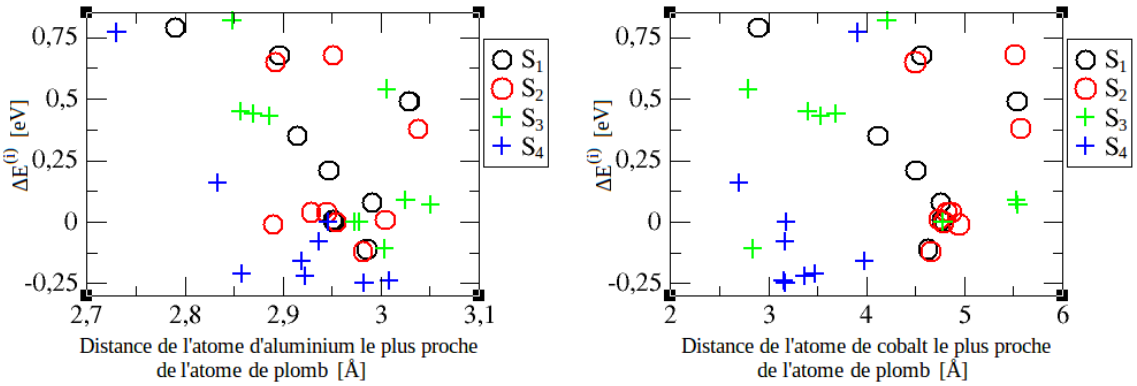


Figure 7 : Énergies relatives d'adsorption en fonction de la distance de l'atome de Co (Al) le plus proche de l'atome de plomb adsorbé en surface.

La figure 7 montre que les distances Al-Pb de premiers voisins varient peu (entre 2,73 et 3,05 Å) et qu'il n'est pas possible d'établir une relation simple entre la distance Al-Pb et l'énergie d'adsorption. Par contre, les distances de premiers voisins Co-Pb varient sur une plus grande plage, entre 2,70 et 5,57 Å. Comme précédemment, il semble difficile d'établir une relation simple entre la distance Pb-Co et l'énergie d'adsorption. Malgré tout, on peut noter qu'il existe une influence de la position de l'atome de cobalt sur l'énergie d'adsorption, le site d'adsorption le plus favorable se situant généralement à une distance Co-Pb la plus grande possible dans le cas des modèles de surface denses (distances Co-Pb comprises entre 4,5 et 5 Å). Ceci est en accord avec la remarque suivante. Dans le modèle S_1, l'atome déposé dans le site 3 (composé d'un pentagone de 5 atomes d'aluminium et un atome de cobalt central – voir figure 3) a été adsorbé dans le site 3', hors du centre du site pentagonal initial. Cependant, dans le modèle S_2 (où nous avons retiré l'atome de cobalt du site 3), l'atome de Pb est adsorbé dans la position initiale centrale du site pentagonal. Nous pouvons interpréter le résultat de l'adsorption du plomb dans le site 4 des modèles S_1 et S_2 de la même façon : dans le cas du modèle S_2, le site 4 est devenu favorable (voir tableaux des figures 3 et 4), la distance Co-Pb étant plus grande dans le cas du modèle S_2 par rapport au modèle S_1.

Dans le cas des modèles de surface peu denses, la situation est moins claire. On peut seulement faire remarquer que pour ces deux modèles incomplets, l'atome de plomb initialement en position 10, au dessus d'un atome de cobalt, relaxe vers deux positions différentes dans les modèles S_3 et S_4 (8' (S_3) et 1' (S_4)) sans doute à cause de l'influence des atomes de cobalt en sous-surface.

Un autre facteur à prendre en compte dans cette étude d'adsorption est la corrugation de la surface. Par exemple, si nous étudions les différences de hauteur entre les motifs bipentagonaux de surface, nous pouvons rendre compte des différences de comportement des sites 9 et 10, qui initialement semblent être équivalents pour le modèle S_2. Dans ce modèle de surface, la position moyenne (selon l'axe x) du bipentagone vert (voir figure 4) est légèrement au dessus du motif bipentagonal orange (différence de hauteur de 0,53 Å). L'atome de Pb déposé dans le site 9 aura tendance à se déplacer vers le centre du motif bipentagonal plus bas (site 2) et non à l'inverse. Effectivement, on ne constate pas, dans le cas de l'atome de plomb déposé dans le site 10, une relaxation vers le site 4. La même analyse peut être utilisée pour le comportement des sites 9 et 10 du modèle S_1, où le fait d'avoir des atomes de cobalt en sous-surface augmente très légèrement la corrugation surfacique (la corrugation est évaluée à 0,71 Å pour le modèle S_2 et 0,74 Å pour le modèle S_1) . Cet effet de corrugation surfacique est petit comparé à l'influence de la distance Co-Pb sur les énergies d'adsorption : l'atome de Pb déposé initialement dans le site 8 (proche d'un atome de Co dans le cas du modèle S_1, plus loin d'un atome de Co dans le modèle S_2) trouve sa position finale en 1 dans le cas du modèle de surface S_1, alors que sa position subit de faibles relaxations dans le cas du modèle de surface S_2.

7.5 Première étape de la formation d'un film pseudomorphique : colonnes des atomes de Pb sur la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$

Expérimentalement, à des expositions de 0,38 MLE (de l'anglais : « MonoLayer Equivalent ») et à 300 K, les images STM du substrat (100)o-$Al_{13}Co_4$ montrent que les atomes de plomb adsorbés sur la surface commencent à former des structures en forme de colonnes [17] orientées selon la direction [010] (voir figure 8). Pour pouvoir interpréter ce résultat expérimental, nous avons construit des colonnes en respectant les sites d'adsorption préférentiels (et les géométriquement équivalents) préalablement identifiés pour les modèles S_1 et S_2. Pour les modèles des surfaces incomplètes S_3 et S_4, les sites d'adsorption favorables ne donnent pas la possibilité de construire des colonnes orientées selon la direction [010]. Alors, nous avons utilisé les sites pouvant amener à la formation d'une structure colonnaire (voir tableau 3). Nous avons déposé l'ensemble des atomes sur ces positions (et à une hauteur de 3 Å) et nous avons laissé relaxer le système librement (les 4 premiers plans atomiques de surface + les atomes de Pb). Le tableau 3 présente les sites utilisés pour générer les colonnes pour chaque modèle. Les images STM obtenues pour chaque modèle sont présentées dans la figure 9.

S_1		S_2		S_3		S_4
Type 1	Type 2	Type 1	Type 2	Type 1	Type 2	Type 1
2, 5, 8'	4, 5, 8'	2, 5, 8'	4, 5, 8'	1, 2, 5', 8'	1, 2, 5, 8	1', 2', 4, 8

Tableau 3 : Sites utilisés pour construire les colonnes d'atomes de Pb observées expérimentalement. Pour les modèles S_1, S_2 et S_3 nous avons testé deux configurations possibles.

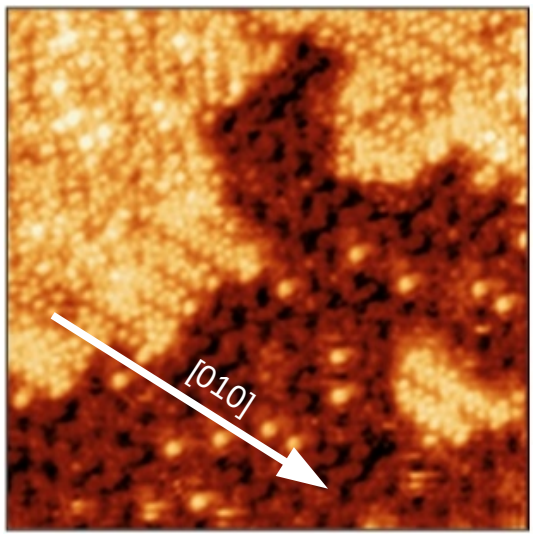


Figure 8 : Image STM expérimentale de haute résolution (20x20 nm^2) montrant la structure de surface après le dépôt de 0,38 MLE de Pb à 300 K sur le substrat (100)o-$Al_{13}Co_4$.

Pour les modèles de surface S_1 et S_2, le remplissage des sites d'adsorption préférentiels par des atomes de Pb conduit à la formation des structures en forme de colonnes après relaxation. Les images STM simulées montrent que ces lignes consistent en une ligne centrale de points brillants (plus ou moins ondulée) suivant la direction [010], accompagnée de points brillants de chaque côté. Tous les points brillants des images STM correspondent aux atomes de plomb adsorbés dans la surface. Ces images simulées sont en bon accord avec les observations expérimentales [17] (figure 8).

Deux types de colonnes ont été construites dans le cas des modèles de surface S_1, S_2 et S_3 (voir figure 9 – un seul modèle représenté pour S_2). Dans les colonnes de type 1 des modèles S_1 et S_2, la ligne centrale de points brillants passe par le centre des motifs bipentagonaux oranges de la surface (ceux qui sont légèrement en dessous de la position moyenne du plan atomique de surface). Dans les colonnes de type 2 du modèle S_1, la ligne centrale de points brillants est positionnée sur les structures bipentagonales vertes (celles qui sont légèrement au dessus de la position moyenne du plan atomique de surface). Ces deux types de configuration conduisent à des images similaires : la simple analyse d'image ne permet pas de conclure sur le type de colonne observé expérimentalement. De petites différences peuvent être notées dans les images STM des colonnes obtenues à partir des modèles de surface S_1 et S_2 : les points brillants de part et d'autre de la ligne brillante centrale sont équidistants dans le cas du modèle S_2, mais sont regroupés par paires dans le cas du modèle S_1. Cependant, ces différences sont trop petites pour identifier un modèle de surface par comparaison avec l'image STM expérimentale.

Les images STM générées pour les modèles S_3 et S_4 montrent clairement qu'il n'est pas possible de former des structures en forme de colonnes en remplissant les sites d'adsorption décrits précédemment. Pour le modèle S_3, deux types de calculs ont été réalisés. Le premier calcul consiste à relaxer les atomes de Pb depuis ses positions finales d'adsorption, alors que dans le deuxième calcul, les atomes de Pb ont été rélaxés à partir des positions initiales. Dans les deux cas, les images STM obtenues après relaxation de la structure sont très différentes des images expérimentales [17].

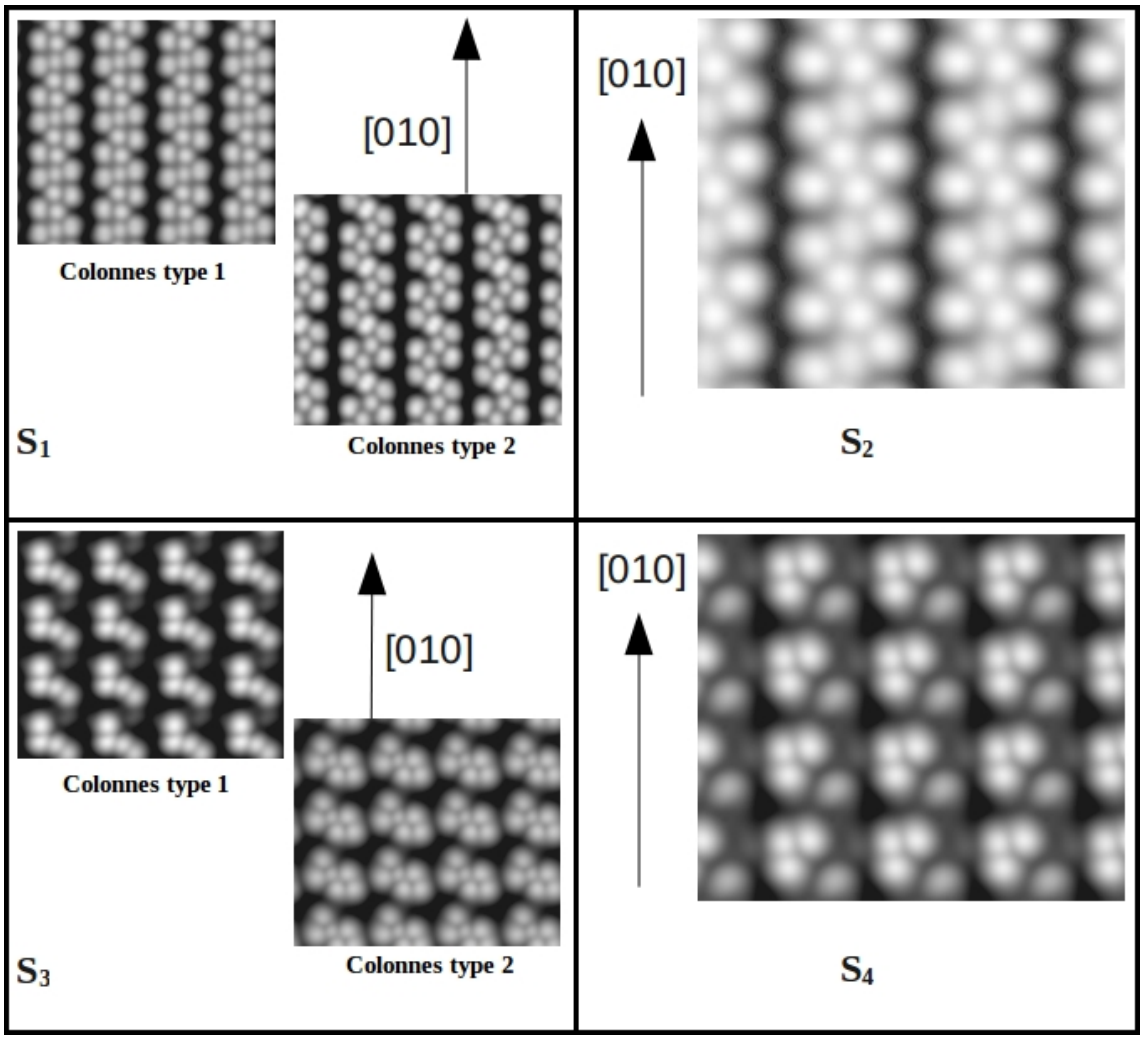


Figure 9 : Images STM simulées (obtenues à une distance de 4 Å et V_{bias} = -0,7 eV – maille élémentaire 4x4) du dépôt de Pb (0,4 MLE) formant des structures en forme de colonnes selon la direction [010] sur les surface des modèles S_1, S_2, S_3 et S_4. Pour les modèles S_1 et S_3 nous présentons les deux types de colonnes construites (voir texte).

7.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons caractérisé l'adsorption des atomes de Plomb sur la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$. Pour cela, nous avons utilisé différents modèles de surface pour étudier l'influence de la composition chimique locale, ainsi que de l'arrangement géométrique local des atomes de surface sur le phénomène d'adsorption.

Les résultats obtenus montrent que les atomes de cobalt en surface et en sous-surface exercent une influence sur la détermination des sites d'adsorption préférentiels. En particulier, les atomes de plomb semblent « s'écarter » des atomes de cobalt. Le rôle joué par la corrugation de la surface n'est pas négligeable. Les distances Pb-Al varient sur une petite plage pour l'ensemble des modèles considérés (2,73 - 3,05 Å).

Le site d'adsorption 5, de symétrie pentagonale, est le plus favorable pour tous les modèles étudiés. Cependant, expérimentalement le site 5 semble rester vacant dans les images STM générées pour des faibles taux de couverture de Pb [17]. Ce fait peut être rapproché de travaux antérieurs : les « étoiles noires » présentes dans les images STM obtenues pour la surface quasicristalline de type AlPdMn apparaissent comme des sites d'adsorption potentiellement favorables dans les calculs, alors que les expériences montrent qu'ils ne sont pas initialement décorés par des atomes de Pb (températures comprises entre 57 et 300 K) [6]. Ces différences entre la simulation et l'observation expérimentale pourraient être liés à un effet de la température, ou aux approximations réalisées lors des calculs.

Les sites de symétrie 4 correspondent aussi à des sites d'adsorption favorables : sites 2 et 8' pour le modèle S_1 ; sites 2, 4, 8 et 8' pour le modèle S_2 ; site 2 pour le modèle S_3 et site 4 pour le modèle S_4. Expérimentalement, l'étude d'adsorption sur la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$ [17] montre que le site situé entre les deux pentagones imagés par STM est préférentiellement peuplé avec des atomes de Pb (voir figure 10). Ce site a été identifié par nos calculs comme un site d'adsorption favorable dans le cas du modèle de surface S_2 (site 4). Pour le modèle S_1, le site 4 est défavorable, et ne permet pas d'interpréter facilement l'image expérimentale obtenue à faible taux de couverture.

Enfin, nous avons aussi étudié la formation de colonnes d'atomes de plomb sur la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$, première étape vers la formation d'un film pseudomorphique. Ces colonnes ne peuvent être reproduites qu'en utilisant les modèles de substrats denses S_1 et S_2, où les deux ensembles de motifs bipentagonaux d'aluminium sont présents. Les images STM simulées sont en bon accord avec les images expérimentales [17]. Ces résultats renforcent encore plus l'idée que les modèles denses, comme S_1 et S_2, sont les plus susceptibles de tenir compte de la structure atomique de la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$ observée expérimentalement. En particulier, le modèle S_2 est le seul qui rend compte des observations expérimentales pour les deux cas : l'adsorption de Pb à des faibles taux de couverture, ainsi que dans la formation des structures colonnaires.

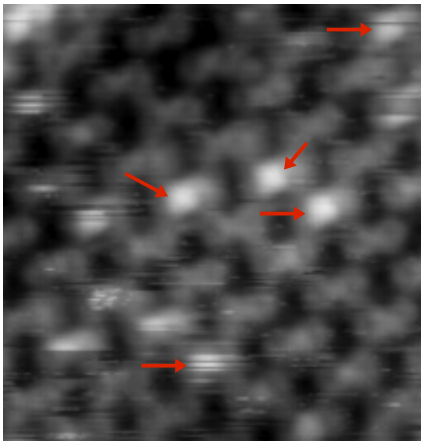


Figure 10 : Image STM expérimentale (10x9,5 nm^2) enregistrées après le dosage de Pb à 0,38 MLE et 300 K sur le substrat (100)o-$Al_{13}Co_4$ [17]. Les flèches rouges indiquent la position des atomes de plomb adsorbés sur la surface.

Références

[1] A.P. Tsai, J.Q. Guo, E. Abe, H. Takakura and T.J. Sato, Nature, **408** (2000) p. 537.

[2] H. Takakura, C.P. Gomez, A. Yamamoto, M. de Boissieu and A.P. Tsai, Nature Materials, **6** (2007) p. 58.

[3] J. Ledieu, L. Leung, L.H. Wearing, R. McGrath, T.A. Lograsso, D. Wu and V. Fournée, Phys. Rev. B, **77** (2008) 073409.

[4] M. Krajčí and J. Hafner, Phys. Rev. B, **75** (2007) 224205.

[5] M. Krajčí and J. Hafner, Phys. Rev. B, **77** (2008) 134202.

[6] J. Ledieu, M. Krajčí, J. Hafner, L. Leung, L.H. Wearing, R. McGrath, T.A. Lograsso, D. Wu and V. Fournée, Phys. Rev B, **79** (2009) 165430.

[7] J.A. Smerdon, L. Leung, J.K. Parle, C.J. Jenks, R. McGrath, V. Fournée and J. Ledieu, Surf. Sci., **602** (2008) p. 2496.

[8] J.D.R. Buchanan, T.P.A. Hase, B.K. Tanner, P.J. Chen, L. Gan, C.J. Powell and W. F. Egelhoff, Phys. Rev. B, **66** (2002) 104427.

[9] R. Hoffman, Rev. of Modern Physics, **60** 3 (1988) p. 601.

[10] S. Andrieu and P. Müller, *«Les surfaces solides: Concepts et méthodes»*, EDP Sciences, CNRS editions (2005).

[11] D. Rouxel et B. Weber, « *Physisorption – Chimisorption – Ségrégation* », Techniques de l'ingénieur, document **AF 3 680** (2009).

[12] M. Guisnet et C. Naccache, « *Catalyse hétérogène : mode d'action des catalyseurs* », Techniques de l'ingénieur, document **J1 250** (2004).

[13] A. Dąbrowski, Adv. In Colloid and interface Sci., **93** (2001) p. 135.

[14] M. Krajčí and J. Hafner, Journal of Catalysis, **278** (2011) p. 200.

[15] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Behrens, D. Teschner, Yu. Grin and R. Schlögl, J. Am. Chem. Soc., **132** 42 (2010), p. 14745.

[16] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner and K. Peters, J. Alloys Compd., **206** (1994) p. 243.

[17] R. Addou, A. K. Shukla, S. Alarcón Villaseca, É. Gaudry, Th. Deniozou, M. Heggen, M. Feuerbacher, R. Widmer, O. Gröning, V. Fournée, J.-M. Dubois and J. Ledieu, "*Lead adsorption on the $Al_{13}Co_4$ (100) surface: heterogeneous nucleation and pseudomorphic growth*", New Journal of Physics, (2011) under submission (12 pages).

[18] C. Nagl, E. Platzgummer, M. Schmid and P. Varga, Phys. Rev. Lett., **75** (16) (1995), p. 2976.

[19] H.L. Skriver and N.M. Rosengaard, Phys. Rev. B, **46** (11) (1992) p. 7157.

VIII – Chapitre :
Étude de l'adsorption d'oxygène atomique sur la surface (001)Al_9Co_2

8.1 Introduction

En conditions réelles, une surface solide est en contact avec son environnement. L'interaction de la surface avec les atomes et/ou molécules de son environnement est susceptible d'induire des modifications structurales importantes, par rapport à la structure de la surface déterminée sous ultra-vide [1]. En particulier, une surface placée « à l'air » (pression et température standard) est généralement oxydée [1, 2]. La faible résistance des surfaces métalliques à l'oxydation est reliée aux fortes valeurs d'enthalpies de formation des oxydes (voir tableau 1) [2].

Oxyde	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_3O_4	Fe_2O_3	FeO	Cu_2O	CuO	MnO_2	PdO
ΔH_f	-1675	-1134	-1120	-825	-272	-170	-156	-520	-180

Tableau 1 : Enthalpies de formation de différents oxydes en *kJ/mol* [2].

La corrosion de la surface d'un alliage métallique est un phénomène complexe, qui se développe en différentes étapes. La première étape peut être la dissociation de l'oxygène moléculaire à la surface de l'alliage, suivie par l'adsorption des atomes d'oxygène conduisant à la formation d'un oxyde en surface [3]. On peut également envisager d'autres étapes, comme la dissociation et la pénétration de l'oxygène en sous-surface du solide, ce qui peut générer des reconstructions de la structure atomique de surface ainsi que la formation d'une couche d'oxyde [3]. Ces effets sont à l'origine (i) des barrières d'oxyde formées dans les alliages à base d'aluminium, largement utilisées pour la fabrication de revêtements stables à haute température dans des environnements corrosifs [2], (ii) de la perte de performances des catalyseurs en conditions réelles lors de longues périodes d'exposition (de quelques secondes à quelques jours) [1].

On comprend bien que l'étude de l'interaction de l'oxygène avec les surfaces métalliques a une importance majeure dans la compréhension d'une large gamme de processus chimiques technologiquement pertinents. Une analyse de ces phénomènes à l'échelle atomique est indispensable pour comprendre les différentes étapes vers la formation d'oxyde en surface. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'adsorption d'oxygène atomique sur la surface (001) du système Al_9Co_2. La première section regroupe certains résultats bibliographiques sur l'adsorption d'oxygène sur les métaux simples, notamment l'aluminium (111), et les alliages métalliques simples. La deuxième section concerne l'adsorption d'oxygène atomique sur la surface (001)Al_9Co_2 proprement dite. Le modèle de surface déterminé dans le chapitre V a été utilisé pour identifier les sites d'adsorption préférentiels. En particulier, nous avons calculé les énergies d'adsorption relatives de différents sites et généré les images STM correspondantes, afin de les comparer aux images STM obtenues expérimentalement. La dernière section de ce chapitre concerne l'adsorption d'oxygène sur la surface plus complexe (100)o-$Al_{13}Co_4$. L'objectif est d'étudier l'influence de la complexité structurale sur la réactivité chimique de ces surfaces.

8.2 Adsorption d'oxygène sur les surfaces métalliques : bibliographie

8.2.1 Adsorption d'oxygène sur la surface (111) d'aluminium

Dissociation de O_2

Le processus d'oxydation d'une surface métallique est un phénomène complexe [3]. Même dans le cas simple de l'adsorption de O_2 sur la surface (111) de l'aluminium pur, des questions fondamentales restent ouvertes, notamment sur le processus de dissociation de la molécule de dioxygène en surface [5, 17]. Expérimentalement, des mesures de la probabilité de dissociation montrent que la molécule de dioxygène est dissociée à la surface quelle que soit l'énergie cinétique des molécules incidentes, le rendement de la réaction de dissociation augmentant avec l'énergie cinétique jusqu'à une saturation (à 0,6 *eV*) [3, 6]. Cependant, les calculs *ab initio* correspondants ne mettent pas en évidence la dissociation de la molécule de O_2 à la surface [3].

Les résultats les plus controversés viennent peut-être de la microscopie à effet tunnel. G. Ertl, H. Brune *et al.* [7, 8] prétendent que les distances de séparation entre les deux atomes d'une molécule O_2 dissociée à température ambiante sur la surface (111) de l'aluminium sont de l'ordre de 80 Å. Ils ont appelé cet effet la « migration de surface des atomes chauds » (de l'anglais : « surface migration of hot adatoms ») [7, 8].

Des études postérieures ont démontré que les atomes d'oxygène issus de la dissociation d'une molécule de O_2 parcourent des distances de 2 ou 3 fois le paramètre de maille, avec une distance de séparation de l'ordre de 10 – 15 Å [3, 5, 9, 10, 17]. Plusieurs modèles ont été élaborés pour expliquer ces nouveaux résultats. Le premier modèle fait intervenir des atomes d'oxygène chargés négativement, parcourant des trajectoires balistiques [3]. Un second modèle propose d'attribuer un rôle différent aux deux atomes d'oxygène issus de la dissociation : un des atomes de O_2 forme une liaison avec la surface et l'autre atome est éjecté (anglais : « canon ball motion ») [5]. Ces exemples montrent que la compréhension du phénomène de dissociation en surface de O_2 reste encore incomplète. Les calculs *ab initio* ne reproduisent que très partiellement ces résultats expérimentaux [5, 17].

Adsorption d'oxygène atomique

Une des méthodes utilisées pour étudier l'adsorption d'atomes d'oxygène à la surface (111)Al est la microscopie STM. Cependant, l'interprétation des images est délicate.

L'interprétation des images de microscopie à effet tunnel enregistrées après dépôt d'oxygène sur la surface (111) de l'aluminium est controversée. Les travaux de G. Ertl, H. Brune *et al.* [7, 8] montrent que les images STM à température ambiante

présentent des contrastes sombres qui sont attribués à la présence d'oxygène atomique (sites cfc). Cependant, dans les travaux de M. Schmid *et al.* [5], le même contraste sombre est attribué à la présence de groupes d'atomes en surface (dimère, trimère...). Ils justifient la différence avec les travaux précédents par la prise en compte de l'interaction entre la pointe du STM et l'échantillon (la structure électronique de la surface seule ne permettant pas alors de simuler une image STM correcte).

À des températures plus basses (80 K), les images STM montrent la présence de zones de contraste sombre sous forme de « paires de points noirs » [5]. Certains de ces points sombres sont parfois allongés selon les directions de faible indice de la surface et sont interprétés comme des paires d'atomes d'oxygène, situés chacun dans des sites cfc hollow adjacents. [5]. Cependant, les images STM présentent aussi des « paires de points noirs » pour lesquels ni la direction, ni la distance de séparation ne sont compatibles avec un groupe de deux atomes d'oxygène occupant des sites cfc [5].

8.2.2 Adsorption d'oxygène atomique sur les surfaces métalliques

Cas des surfaces de métaux

D'une façon générale, nous pouvons dire que l'adsorption d'O_2 sur les surfaces métalliques est dissociative, et que les atomes dissociés forment des liaisons fortes avec les atomes de la surface. Selon le métal considéré, les oxydes formés présentent des valeurs d'enthalpie de formation variées (voir tableau 1), les valeurs restant toutefois négatives [2, 11], ce qui signifie que les phases oxydées sont énergétiquement favorables. Dans un grand nombre de métaux, les sites d'adsorption préférentiels correspondent typiquement à des environnements « hollow » (voir figure 1) de symétrie 3 ou 4 (voir tableau 2). La probabilité de « collage » P_c d'un atome d'oxygène sur la surface d'un métal est élevée, *e.g.* à 300 K, P_c est de l'ordre de 1 pour Ni et Co [11]. Le tableau 2 montre les propriétés de l'adsorption d'oxygène pour un certain nombre de surfaces métalliques.

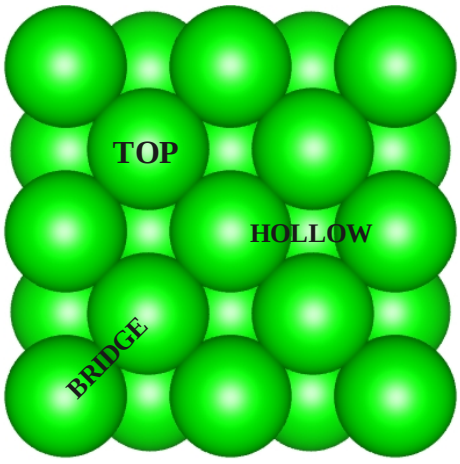


Figure 1 : Différents types de sites d'adsorption sur la surface (001) d'un cristal cfc (*e.g.* Al, Pd, Ni). (i) Site « Top » : l'atome adsorbé est en dessus d'un atome du substrat. (ii) Site « Bridge » : l'atome adsorbé forme un pont entre deux atomes du substrat. (iii) Site « Hollow » : l'atome adsorbé est entre les atomes du substrat.

Surface	Site d'adsorption préférentiel	Température de dissociation de O_2	Mobilité des atomes d'O dissociés
Al(111) [5, 10]	hollow de symétrie 3	163 K	10 – 15 Å
Cu(110) [12]	hollow de symetrie 4	45 K	5 – 15 Å
Ag(111) [13]	hollow de symétrie 3 hollow de symétrie 6	----	20 – 40 Å sur Ag(100)
Pd(111) [5, 14]	hollow de symétrie 3	> 200 K	4,8 – 5,5 Å En sub-surface
Ru(0001) [15]	hollow	Bases T°	En sub-surface (vers le bulk)
Ag/Cu(111) [4]	hollow	----	En sub-surface
PdAg(111) [16]	Sites contenant du Pd	----	Voyage de Pd en Pd

Tableau 2 : Propriétés de l'adsorption d'oxygène sur certaines surfaces métalliques.

Cas des surfaces d'alliages métalliques Al-TM

De même que dans l'aluminium pur, l'adsorption d'oxygène à la surface des alliages Al-TM conduit généralement à la formation d'une couche d'oxyde Al_2O_3 en surface. Cela est lié à la stabilité de l'oxyde Al_2O_3 comparé aux oxydes de métaux de transition (voir tableau 1). L'adsorption d'oxygène sur la surface (100)AlCo permet d'illustrer cela. Dans l'étude de V. Rose *et al.* [18], il est démontré que la formation d'une couche de Al_2O_3 à 300 K est thermodynamiquement plus favorable (ΔH_f = -1675 kJ/mol) que la formation des oxydes CoO (ΔH_f = -238 kJ/mol) et Co_3O_4 (ΔH_f = -891 kJ/mol). Cette étude montre que la surface (100)AlCo oxydée est complètement couverte par Al_2O_3 amorphe [18]. Dans les surfaces de faible indice des alliages AlNi, $AlNi_3$, GaCo et AlFe [20 – 22] la situation est similaire : la formation d'une couche de Al_2O_3 (Ga_2O_3) est favorisée [20 – 22].

De même que dans les travaux sur les premiers stades de l'oxydation de Al(111), l'interprétation des images STM enregistrées suite à l'adsorption d'oxygène sur les surfaces d'alliages métalliques Al-TM, sont délicates. Cependant, les atomes d'oxygène adsorbés en surface apparaissent généralement comme des dépressions (contraste sombre) [18, 19, 21, 22]. Un exemple est celui de l'oxydation de la surface (111) de l'alliage PdAg. Les zones de contraste brillant observées sur les images STM de la surface nue, correspondant aux atomes de palladium, deviennent sombres suite à l'adsorption d'oxygène atomique [16]. Cela peut être interprété comme une adsorption sélective d'atomes d'oxygène sur les sites de Pd isolés par des atomes d'Ag [16].

Cas des quasicristaux

Dans les quasicristaux (QCs), comme par exemple les systèmes i-AlPdMn et

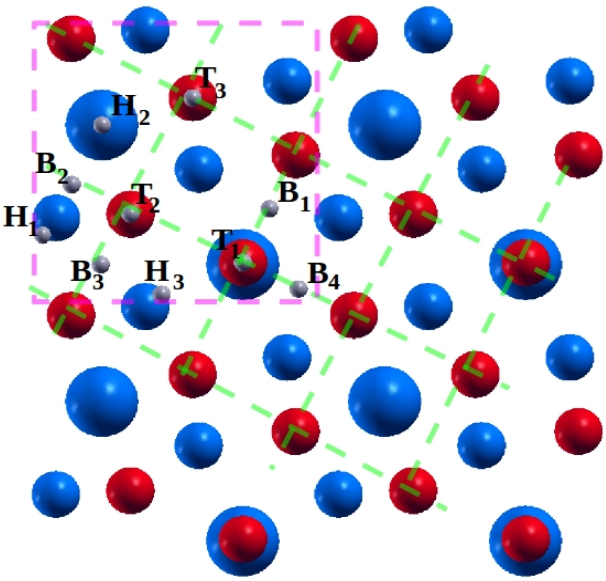
i-AgInYb, le comportement vis-à-vis l'oxydation est similaire à celui de ses éléments constitutifs majeurs [23, 24] : (i) il y a formation d'une couche d'oxyde qui atténue les caractéristiques de la structure électronique des TM et (ii) les TM (Pd et Ag, respectivement) restent inertes face l'oxygène. En particulier, dans les quasicristaux à base aluminium, *e.g. i*-AlPdMn, il y a formation d'une couche d'oxyde de composition Al_2O_3, similaire à celui des alliages à base aluminium [23, 24]. Cependant, contrairement aux alliages simples à base d'aluminium, la couche d'oxyde est moins épaisse dans le cas des QCs, ne dépassant pas quelques nanomètres (1 ou 2 couches atomiques) même à des températures proches du point de fusion de l'alliage [25].

8.3 Adsorption d'oxygène sur la surface (001)Al_9Co_2

L'objectif de cette section est de déterminer quels sont les paramètres jouant un rôle important dans les premiers stades de l'oxydation de la surface (001)Al_9Co_2. Les énergies d'adsorption relatives $\Delta E^{(i)}$, pour différents sites d'adsorption *i*, sont évaluées selon l'équation :

$$\Delta E^{(i)} = E^{(i)}_{Slab+O} - E^{(B_3)}_{Slab+O} \qquad (1)$$

où $E^{(i)}_{Slab+O}$ est l'énergie totale du système substrat-adsorbat (slab + l'atome d'oxygène adsorbé dans le site *i*) et $E^{(B_3)}_{Slab+O}$, l'énergie totale du slab plus l'atome d'oxygène adsorbé dans le site B_3 (voir figure 2). Le modèle de surface est celui établi au chapitre V (P_{Al}). C'est un modèle obtenu par troncature du système massif dans un plan perpendiculaire à la direction [001], obtenu en sélectionnant en surface un des deux plans riches en aluminium. Ce plan contient 5 atomes d'aluminium par maille élémentaire de surface.



H=Hollow
T = Top
B = Bridge

Figure 2 : Sites d'adsorption des atomes d'oxygène (petites sphères grises) sur la surface (001)Al_9Co_2 (cellule unité de surface de 2x2 – maille élémentaire de surface en ligne pointillée rouge). Les sphères rouges correspondent aux atomes d'aluminium d'extrême surface. Les sphères bleues correspondent aux atomes de la sous-surface : les sphères de taille moyenne correspondent aux atomes d'aluminium et les grandes sphères aux atomes de cobalt.

Plusieurs sites d'adsorption ont été envisagés : les sites de type *Top* (T), *Hollow* (H) et *Bridge* (B) avec une stœchiométrie locale différente dans la surface. La figure 2 montre les différents sites d'adsorption étudiés sur la surface (001)Al_9Co_2.

8.3.1 Mise au point des slabs pour l'adsorption des atomes d'oxygène

Avant de calculer les énergies d'adsorption en utilisant l'équation (1), nous avons mis au point les slabs utilisés dans le calcul. Cette mise au point comprend 3 étapes : mise au point de la distance de vide dans chaque cellule de simulation, mise au point des dimensions latérales de la cellule, mise au point de l'épaisseur du slab. Tous les calculs suivants sont réalisés sans prendre en compte la polarisation de spin pour les sites d'adsorption. Nous avons vérifié (pour les sites d'adsorption B_2 et B_3, avec un slab d'épaisseur 6 plans atomiques, la cellule élémentaire de surface étant 2x2) que les différences d'énergie totale avec ou sans prise en compte de la polarisation en spin sont inférieures à 1 *meV.*

Épaisseur de vide

Pour déterminer l'épaisseur de vide de la cellule de simulation, nous avons tracé l'énergie potentielle électrostatique moyenne $U_{élect.}$ (selon l'axe *z*) dans la supercellule pour des différentes valeurs de l'épaisseur de vide (voir figure 3). L'atome d'oxygène adsorbé est situé dans un site proche du site T_1 (voir figure 2).

La figure 3 montre que l'énergie potentielle oscille dans le slab, les oscillations coïncidant avec les positions des plans atomiques. Hors du slab, $U_{élect.}$ augmente jusqu'à former un plateau (calculs relaxés). Le plateau horizontal confirme l'absence d'interaction entre les surfaces du slab et ses image périodiques. La figure 4 compare la situation d'un slab simulant une surface propre (11 plans atomiques, région de vide de 20 Å, maille élémentaire de surface 1x1) et du système slab-adsorbat correspondant. L'influence de l'atome d'oxygène sur la simulation est la suivante : pour la valeur *z* = 25,7 Å, la différence entre les énergies $U_{élec.}$ de deux configurations est 0,4 *eV (*0,6 *eV* pour la position de l'atome d'oxygène).

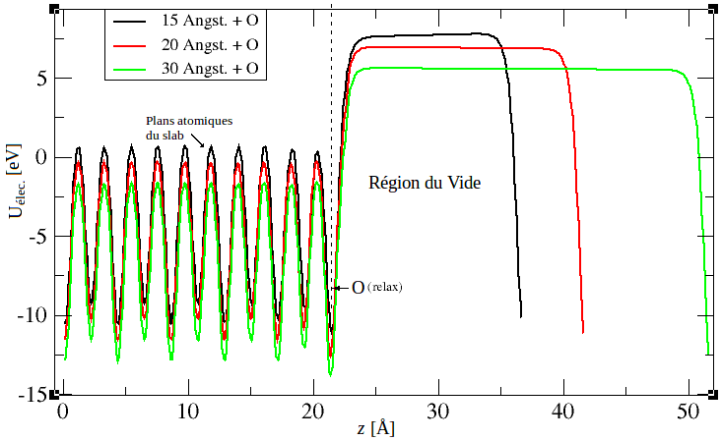


Figure 3 : Énergie potentielle électrostatique moyenne (après relaxation) selon l'axe *z* dans des supercellules contenant des slabs séparés par une région de vide de 15, 20 et 30 Å. L'atome d'oxygène (lignes pointillées) est initialement déposé sur le site T_1 à une distance de 4 Å de la surface.

Dans ce travail, les slabs utilisés sont asymétriques. On a considéré que la région de vide de 20 Å est suffisamment large pour s'assurer que le dipôle induit par la présence de l'adsorbât sur un seule coté du slab ne provoque pas d'artefact de calcul. Cela s'appuie sur les constations de T.A. Baker *et al.* [26, 27], pour qui une épaisseur de vide de 20 Å est suffisante (cas de l'adsorption de Cl sur Au(111)).

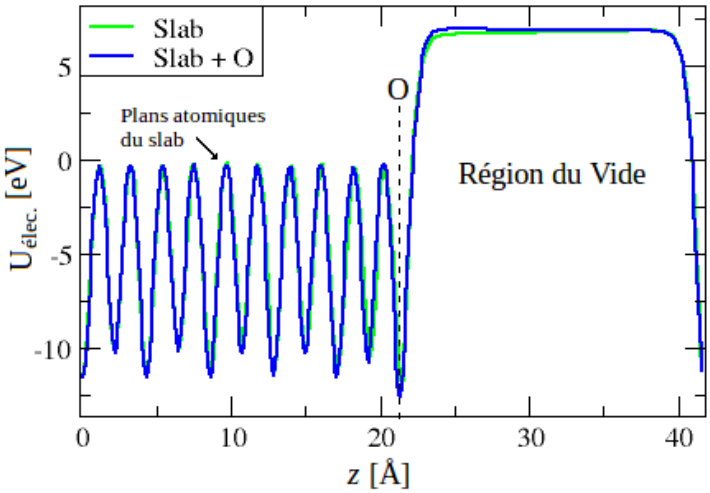


Figure 4 : Énergie potentielle électrostatique moyenne selon l'axe *z* d'une supercellule contenant (i) des slabs séparées par une région de vide de 20 Å et (ii) des slabs séparées par une région de vide de 20 Å plus un atome d'oxygène.

Dimensions latérales du slab

Ensuite, nous nous sommes posés la question de la détermination des dimensions latérales du slab pour éviter les interactions entre les atomes d'oxygène de deux slabs voisins. Deux configurations ont été envisagées, permettant de simuler une surface 1x1 et 2x2. Les simulations ont été réalisées avec 6 plans atomiques (les deux plans atomiques de la base du slab sont fixes, tandis que les quatre plans supérieurs peuvent relaxer librement). Plusieurs sites d'adsorption ont été testés : sites B_1, B_2, B_3, T'_1 et H_2. Le tableau 3 présente les résultats obtenus.

Site	$\Delta E^{(i)}$ [eV] Slab 2x2	$\Delta E^{(i)}$ [eV] Slab 1x1
B_1	0,45	0,43
B_2	0,36	0,38
B_3	0,00	0,00
T'_1	0,11	0,22
H_2	1,09	1,08

Tableau 3 : Énergies d'adsorption relatives $\Delta E^{(i)}$ sur différents sites de la surface (001)Al_9Co_2 dans les deux configurations considérées (6 plans atomiques).

Les différences d'énergies relatives varient de 20 *meV* entre les configurations 1x1 ou 2x2 pour les sites B_1, B_2, B_3, H_2. Une différence plus importante (110 *meV*) est constatée pour le site T'_1, qui est due à des relaxations différentes des atomes de la surface. Dans la suite, nous avons utilisé un slab de dimensions latérales 1x1.

Épaisseur du slab

Deux épaisseurs de slab ont été testées dans le cas d'un slab avec les dimensions latérales 1x1 : 6 plans atomiques et 11 plans atomiques. Le tableau 4 présente les résultats obtenus.

Site	$\Delta E^{(i)}$ [*eV*] 6 plans	$\Delta E^{(i)}$ [*eV*] 11 plans
B_1	0,43	0,40
B_2	0,38	0,34
B_3	0,00	0,00
T_1	1,02	0,90
H_2	1,08	0,89

Tableau 4 : Énergies d'adsorption relatives $\Delta E^{(i)}$ d'atomes d'oxygène sur différents sites de la surface (001)Al_9Co_2 dans les configurations de slabs contenant 6 et 11 plans atomiques.

Ici, nous observons une différence relativement importante entre les valeurs des énergies relatives d'adsorption pour les deux configurations testées. Les différences $\left|\Delta E_{Ads}^{(i)}(6\text{plans}) - \Delta E_{Ads}^{(i)}(11\text{plans})\right|$ sont inférieures à 40 *meV* pour les sites type bridge B_1, B_2 et B_3, et inférieures à 200 *meV* pour les sites T_1 et H_2. Dans la suite, nous avons alors utilisé une configuration de slab contenant 11 plans atomiques.

8.3.2 Identification des sites d'adsorption préférentiels

Les énergies d'adsorption relatives des différents sites d'adsorption envisagés sont présentés dans le tableau 5. Le site d'adsorption le plus favorable correspond au site B_3 (site bridge), suivi par les sites H'_1, B_2, B_1 et T'_1. Les sites H_2 et T_1 sont les moins favorables. Les atomes d'oxygène initialement déposés dans les sites H_1 (équivalent à H_3), T_1 et T_2 (équivalent à T_3) sont relaxés vers la position du site B_3, tandis que les atomes initialement déposés sur les sites B_1 (équivalent à B_4), B_2 et B_3 ne présentent que de faibles relaxations (voir figure 6). Le site H_2 relaxe hors du centre du site (site H'_2).

On a constaté que les atomes adsorbés sur les sites T'_1, H'_2 et H'_1 impliquent une relaxation importante des atomes d'aluminium en surface (voir figure 5). Dans ces sites il y a un réarrangement des atomes d'aluminium pour former une structure de symétrie 3 (avec l'atome d'oxygène au milieu), changeant la structure locale de la surface.

Site Initial	Site Final	$\Delta E^{(i)}$ [eV]
B_1	B_1	0,40
B_2	B_2	0,34
B_3	B_3	0,00
H_1	H'_1 (proche B_3)	0,17
H_2	H'_2	0,73
H_2	H_2	0,89
T_1	T'_1	0,45
T_1	T_1	0,90
T_2	B_3	0,00

Tableau 5 : Énergies d'adsorption relatives $\Delta E^{(i)}$ des différents sites considérés sur la surface (001)Al_9Co_2.

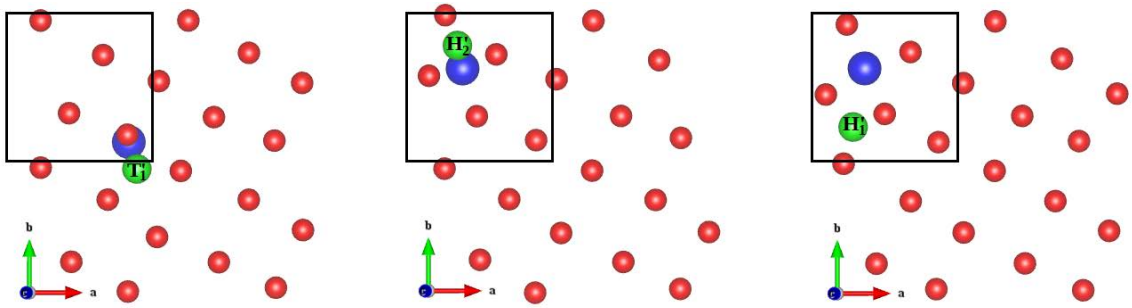


Figure 5 : Relaxation après l'adsorption d'oxygène sur la surface (001)Al_9Co_2 (maille élémentaire de surface 1x1 en ligne noire), formant un site de symétrie 3 dans les sites T'_1, H'_2 et H'_1. Les sphères rouges correspondent aux atomes d'aluminium d'extrême surface. La sphère bleue indique la position de l'atome de Co le plus proche de l'atome d'oxygène adsorbé (sphère verte).

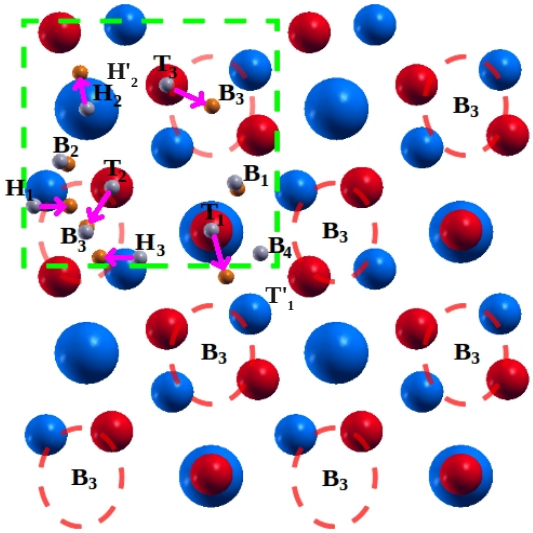


Figure 6 : Adsorption d'oxygène atomique dans différents sites sur la surface (001)Al_9Co_2 (maille élémentaire en lignes pointillées). Les positions initiales des atomes d'oxygène sont représentées par les petites sphères grises, les positions finales correspondantes sont représentées par les petites sphères oranges. Les relaxations les plus importantes sont indiquées par les flèches roses. Les sphères rouges correspondent aux atomes d'aluminium d'extrême surface. Les sphères bleues correspondent aux atomes de la sous-surface : les sphères de taille moyenne correspondent aux atomes d'aluminium, et les grandes sphères aux atomes de cobalt.

La figure 7 montre les variations des énergies relatives d'adsorption en fonction des distances entre l'atome d'oxygène adsorbé et l'atome de Co ou d'Al le plus proche. Le site le plus favorable (site B_3) est aussi le plus éloigné des atomes de cobalt (3,95 Å) et celui pour lequel la distance Al-O est la plus petite (1,75 Å). Cette dernière valeur correspond aux distances typiques d'adsorption d'oxygène à la surface (111)Al (1,73 – 1,84 Å [28]), ainsi qu'aux distances Al-O (i) dans la molécule Al_2O linéaire (1,7 Å [28]) et (ii) dans l'oxyde Al_2O_3 (1,86 Å [29], distance de premiers voisins Al-O). Dans le site moins favorable H_2, l'atome d'oxygène se trouve relativement proche d'un atome de cobalt (distance Co-O = 2,73 Å) et plus loin d'un atome d'aluminium (1,92 Å). L'énergie d'adsorption du site H_2 est défavorable, l'atome d'oxygène étant situé au dessus d'un atome de cobalt de la sous-surface.

D'une façon générale, nous pouvons conclure que l'énergie d'adsorption dépend fortement de la distance Co-O : une distance Co-O importante conduit à un site d'adsorption plus favorable.

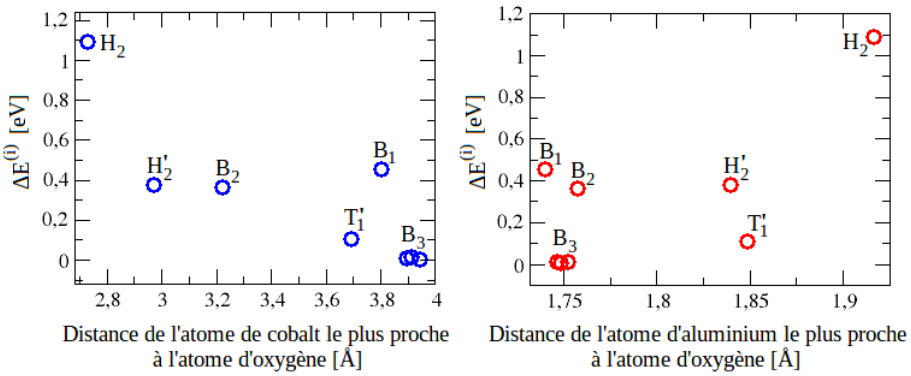


Figure 7 : Énergies relatives d'adsorption en fonction de la distance de l'atome de Co (Al) le plus proche de l'atome d'oxygène adsorbé en surface.

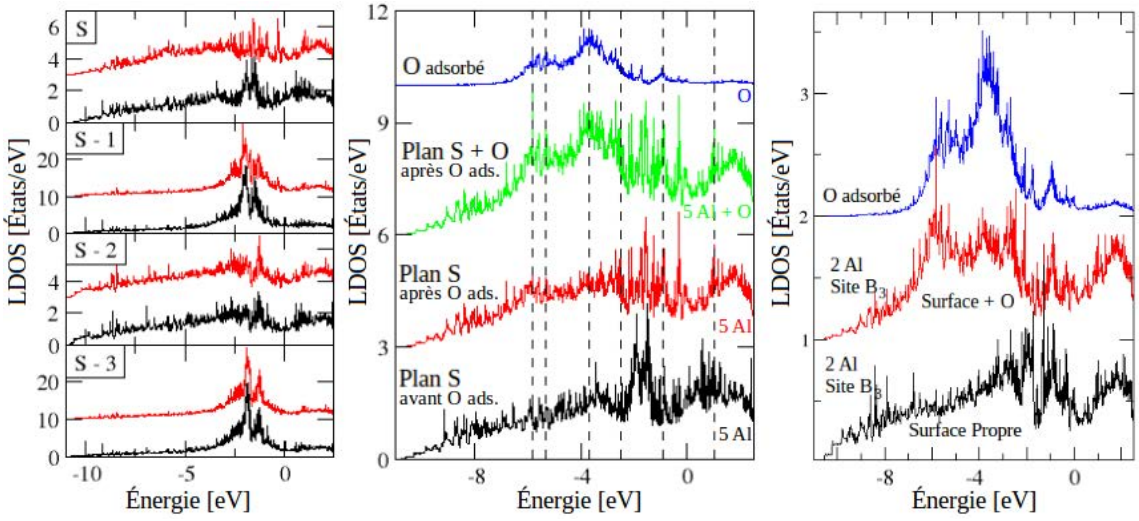
8.3.3 Structure électronique du système substrat-adsorbat : site B_3

Les modifications de la structure électronique de la surface (LDOS) suite à l'adsorption d'oxygène atomique sont représentées sur la figure 8. La figure 8*a* montre que les effets d'adsorption sont confinés dans les premières trois couches atomiques.

Dans les plans atomiques de surface S et S-1, différentes structures dans la densité d'état électronique du système adsorbat-substrat apparaissent par rapport à ce qui est observé pour le substrat seul. La figure 8*b* montre plus en détail la LDOS du plan atomique de surface S, ainsi que les contributions des seuls atomes d'aluminium de la surface ainsi que celle de l'atome d'oxygène.

Les figures 8*b* et 8*c* montrent qu'il existe un certain nombre de structures communes aux structures électroniques de la surface seule et de l'atome d'oxygène, entre le niveau de Fermi et -6 *eV* environ. Ceci montre une hybridation entre les états électroniques *s-p* de la surface et ceux de l'atome d'oxygène. En particulier, les LDOS partielles partagent des pics en commun, notamment à des énergies de -5,9 *eV* et -3,8 *eV*, -2,7 *eV*, -1,0 *eV* et -0,4 *eV* (figure 8*c*). Ce résultat est en accord avec la forme non uniforme de la distribution de la densités de charge entre l'atome d'oxygène et les atomes d'aluminium du site B_3 (Al_1 et Al_2 de la figure 9).

Enfin, dans la LDOS de la surface propre, nous observons un pic à -2,0 *eV* qui disparaît lors de l'adsorption d'oxygène. Sur la surface propre, cette structure est due à l'hybridation entre les états *s-p* de l'atome d'aluminium de surface et les états *d* de l'atome de cobalt sous-jacent. On peut penser que la disparition de cette structure suite à l'adsorption d'un atome d'oxygène à la surface est due à la création d'une liaison Al-O.



(*a*) (*b*) (*c*)

Figure 8 : (*a*) : Structure électronique des plans atomiques du slab avec un atome d'oxygène adsorbé dans le site B_3 (courbes rouges) comparées à la structure électronique de la surface propre (courbes noires). (*b*) : Contribution à la structure électronique du plan de surface S (5 atomes d'aluminium) et de l'atome d'oxygène (site B_3). (*c*) : Courbe noire : LDOS partielle des deux atomes d'aluminium du site B_3 de la surface propre ; Courbe rouge : LDOS partielle des atomes d'aluminium du site B_3 après l'adsorption d'oxygène ; courbe bleue : LDOS de l'atome d'oxygène adsorbé dans le site B_3.

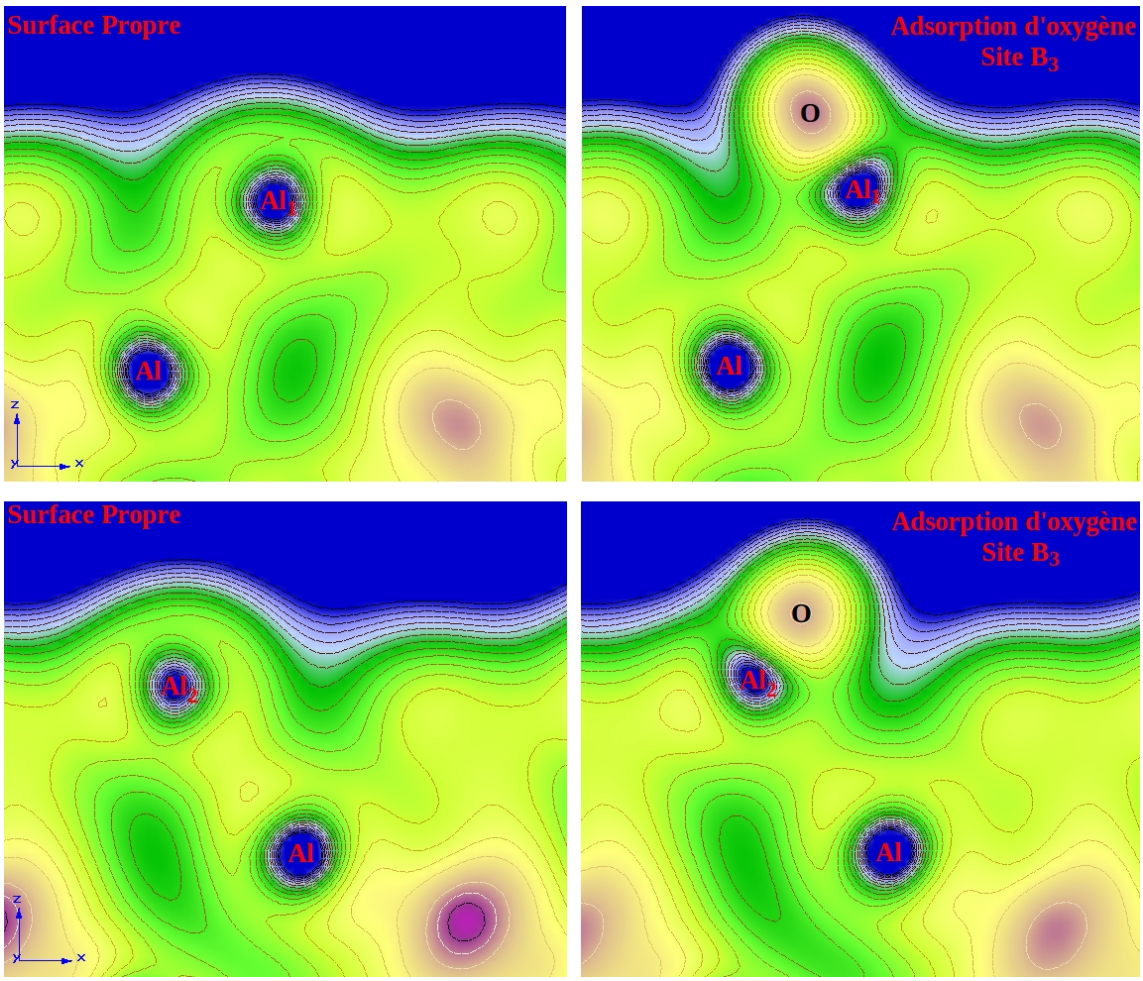


Figure 9 : Densité de charge du site B_3 (composé par les atomes Al_1 et Al_2) avant et après l'adsorption de l'atome d'oxygène.

8.3.4 Images STM enregistrées après dépôt d'oxygène sur la surface (001)Al_9Co_2

Expérimentalement, les images STM enregistrées à 300 K après l'adsorption d'oxygène sur la surface (001)Al_9Co_2 montrent trois types de contraste caractéristiques (voir figure 10) : (a) des carrés sombres avec un centre lumineux, (b) des zones sombres, et (c) des points brillants. Plus la quantité d'oxygène déposé est importante, plus le nombre de motifs type (b) et (c) est importante, le nombre de motifs de type (a) restant constant (ces affirmations sont déduites de l'analyse des images STM expérimentales ; un de ces résultats est représenté dans la figure 11).

Une première interprétation conduit à identifier les motifs de type (a) comme des impuretés de l'échantillon. Ces motifs étaient d'ailleurs déjà présents dans les images

STM obtenues pour la surface propre. Ils ne présentent aucune mobilité. Les motifs (b) et (c) présentent une certaine mobilité et pourraient correspondre à des atomes d'oxygène et/ou molécules d'O_2.

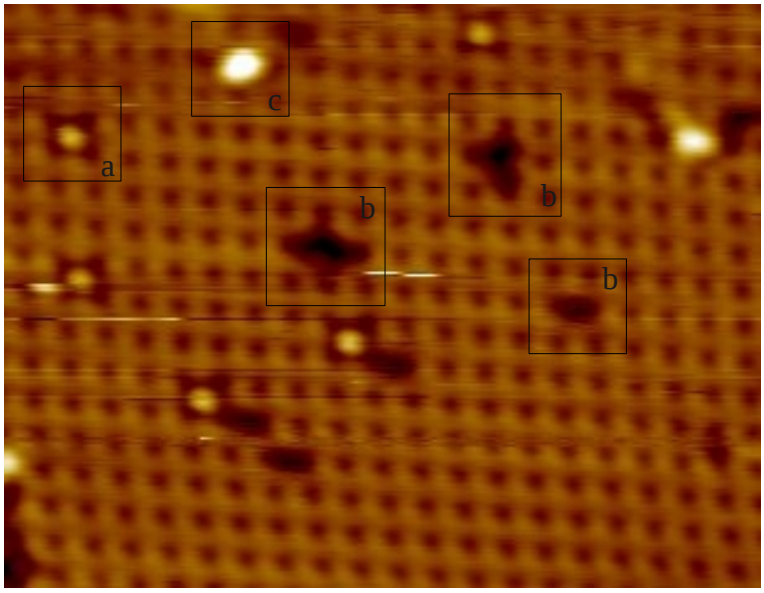


Figure 10 : Image STM expérimentale enregistrée à 300K et pour un taux de couverture égal à 0,5 MLE (9,58x12,13 nm^2, V_{bias} = -2 V). Différents types de motifs observés dans les STM sont entourés par un cadre noir.

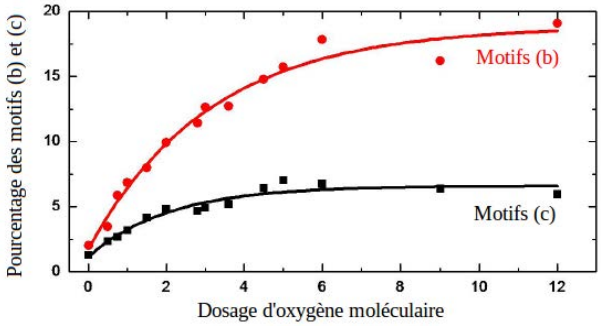
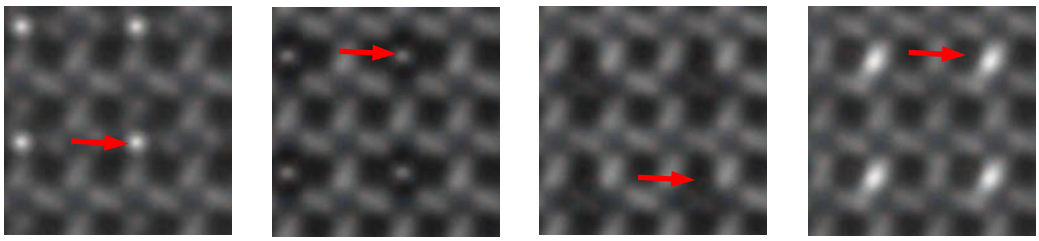


Figure 11 : Pourcentage de motifs de type (b) et (c) après dosage de O_2 (en nm^2/nm^2).

Pour pouvoir interpréter les résultats expérimentaux, nous avons simulé des images STM de l'adsorption d'oxygène dans les sites H_2, H_1, B_3 et T_1. La figure 12 montre les résultats obtenus.

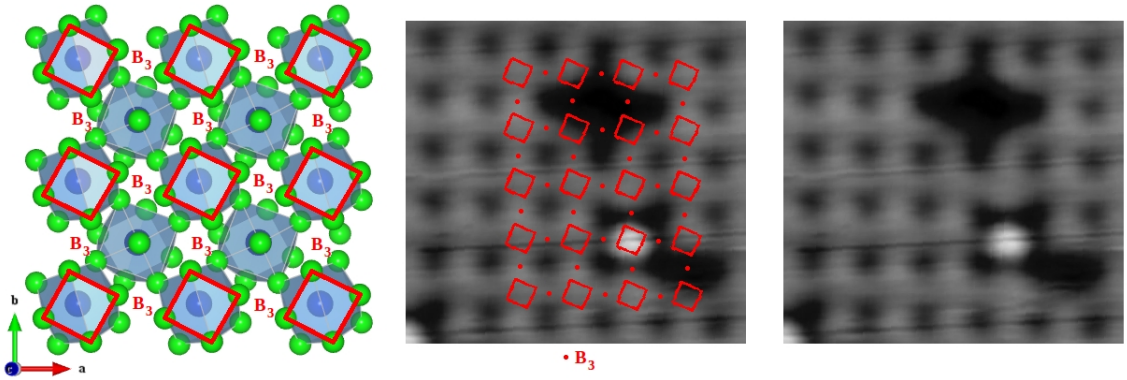
Les images présentées dans la figure 12 sont comparées aux images expérimentales. L'image simulée correspondant à l'adsorption d'oxygène dans le site B_3, présente des similitudes avec le motif « b » de l'image expérimentale : l'adsorption

d'oxygène dans le site B_3 (ou proche, comme la position du site H'_1) modifie certaines zones de contraste brillant de l'image STM, simulée pour la surface propre, en une zone de contraste sombre lorsque l'oxygène est adsorbé à la surface (voir figure 13).



H_2 B_3 H'_1 T_1

Figure 12 : Images STM simulées correspondant à l'adsorption d'oxygène dans les sites H_2, B_3, H'_1 et T_1. La distance pointe-surface est de 4 Å et V_{bias} = -1,3 *V*. La position de l'atome d'oxygène adsorbé est indiqué par la flèche.



(*a*) (*b*) (*c*)

Figure 13 : (*a*) : Structure en cluster de la surface (001)Al_9Co_2. Les sphères vertes représentent les atomes d'aluminium ; les sphères bleues, les atomes de cobalt ; les carrés rouges correspondent aux clusters se terminant à la surface. Le site B_3 se trouve au milieu des clusters. (*b*) : Image STM expérimentale après l'adsorption d'oxygène. Un maillage contenant les carrés rouges correspondant aux clusters se terminant à la surface, ainsi que des points rouges représentant le site B_3 a été superposé. (*c*) : Même image STM expérimentale (*b*), mais sans maillage.

L'image simulée correspondant à l'adsorption d'oxygène dans le site T_1 présente des similitudes avec le motif « c » de l'image expérimentale (figure 10). La simple comparaison des images STM simulées et expérimentales pourrait conduire à identifier le motif « c » de l'image expérimentale avec un atome d'oxygène adsorbé sur le site T_1. Cependant, du point de vue énergétique, le site T_1 n'est pas favorable, l'atome d'oxygène adsorbé relaxant vers le site T'_1 (voir tableau 5 et figure 6). L'interprétation précédente pour les motifs de type « c » est insuffisante, et pourrait plutôt correspondre à l'adsorption d'oxygène moléculaire.

Enfin, on remarque que les images simulées pour les sites H'$_1$ (T_1) présentent un contraste brillant à une position différente de celle de l'atome d'oxygène adsorbé. Cela montre encore une fois qu'une image STM est une image de la structure électronique de la surface et non une représentation directe des positions atomiques des atomes de la surface.

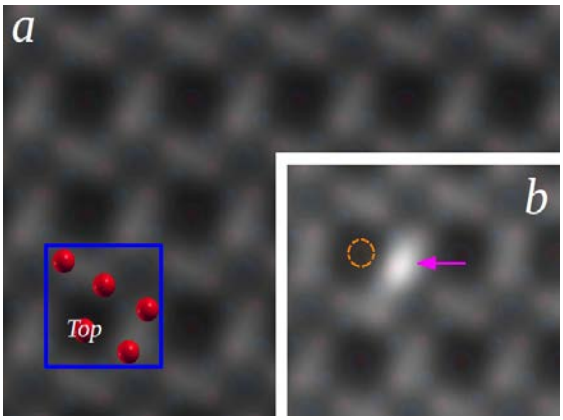


Figure 14: *a*) Image STM calculée pour la surface nue (001)Al_9Co_2 (V_{PS} = -1,3 *V* et *d* = 3 Å). Une maille élémentaire de surface est superposée. Les sphères rouges représentent les atomes d'aluminium de la surface. *b*) Image STM calculée correspondant à l'adsorption d'oxygène atomique dans la position *Top* T_1 (voir figure *a*). Le cercle orange représente la position de l'atome d'oxygène adsorbé en surface. La flèche rose indique la contribution de l'atome d'oxygène à la génération de l'image STM.

8.4 Influence de la complexité de la structure de surface sur l'adsorption d'oxygène atomique

Pour étudier l'influence de la complexité de la structure de surface sur l'adsorption d'oxygène atomique, nous avons commencé une étude similaire à l'étude précédente sur la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$. Le modèle utilisé pour cette surface est celui établi par l'étude faite au chapitre VI, combinant une approche *ab initio* et des résultats de STM et de LEED dynamique. Ce modèle propose une terminaison obtenue par troncature du système massif perpendiculairement à la direction [100], avec absence des atomes de cobalt en surface. C'est une surface dense, composée uniquement d'atomes d'aluminium (voir figure 15), comme dans le cas de (001)Al_9Co_2.

Les énergies relatives d'adsorption ont été évaluées avec l'équation (1). Le slab utilisé est le même que celui utilisé pour l'adsorption de Pb sur cette surface (chapitre VII) : épaisseur de 6 plans atomiques, séparés par un vide de 20 Å. Comme pour Al_9Co_2, nous avons réalisés des calculs sans considérer la polarisation en spin: les différences d'énergie totale correspondant à une cellule de simulation dans laquelle l'adsorption d'oxygène sur le site 1 (voir figure 15) sont inférieures à 9 *meV*. Les calculs sur le plomb ayant montré que l'on ne pouvait espérer évaluer une énergie d'adsorption à mieux de 100 *meV*, une différence d'énergie de 9 *meV* est considérée comme négligeable.

Les différentes valeurs des énergies relatives d'adsorption obtenues sont présentées dans le tableau 6. Comme pour le système précédent, nous avons tracé les

énergies relatives d'adsorption en fonction de la distance à l'atome de cobalt et à l'atome d'aluminium le plus proche de l'atome d'oxygène adsorbé en surface (figure 16).

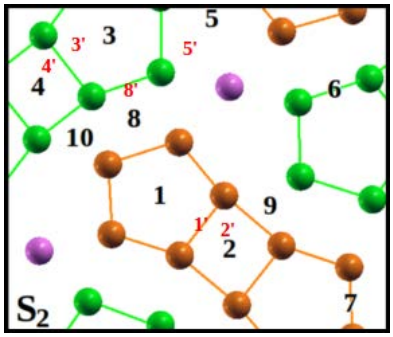


Figure 15 : Modèle de surface et sites d'adsorption envisagés sur la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$ (surface 1x1). Les sphères vertes, oranges et roses correspondent aux atomes d'aluminium de surface. Les sphères roses représentent les atomes d'aluminium « glue » entre les bipentagones.

Site Initial	Site Final	$\Delta E^{(i)}$ [eV]
1	1' = Site Bridge entre site 1 et 2	0,76
2	2' = Site de symétrie 3*, entre site 1 et 2	0,82
3	3' = Site de symétrie 3*, proche du Bridge entre sites 3 et 4	0,85
4	4' = Site de symétrie 3*, entre site 3 et 4	0,58
5	5' = Site de symétrie 3*, entre site 3 et 5	0,68
6	6	0,39
7	7	0,67
8	8' = Site Bridge entre site 3 et 8	0,39
9	9	0,02
10	10	0,00

Tableau 6 : Énergies d'adsorption relatives $\Delta E_{ads}^{(i)} = E_{Slab+O}^{(i)} - E_{Slab+O}^{(10)}$ pour les différents sites envisagés. Le * indique qu'il a eu une relaxation importante des atomes surface pour former un site de symétrie 3 (voir figure 17).

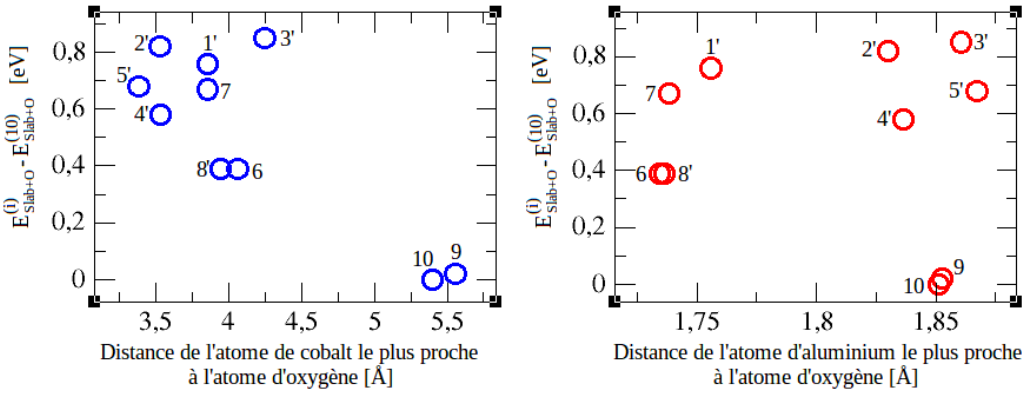


Figure 16 : Énergies relatives d'adsorption en fonction de la distance de l'atome de Co (Al) le plus proche à l'atome d'oxygène adsorbé en surface (voir tableau 6).

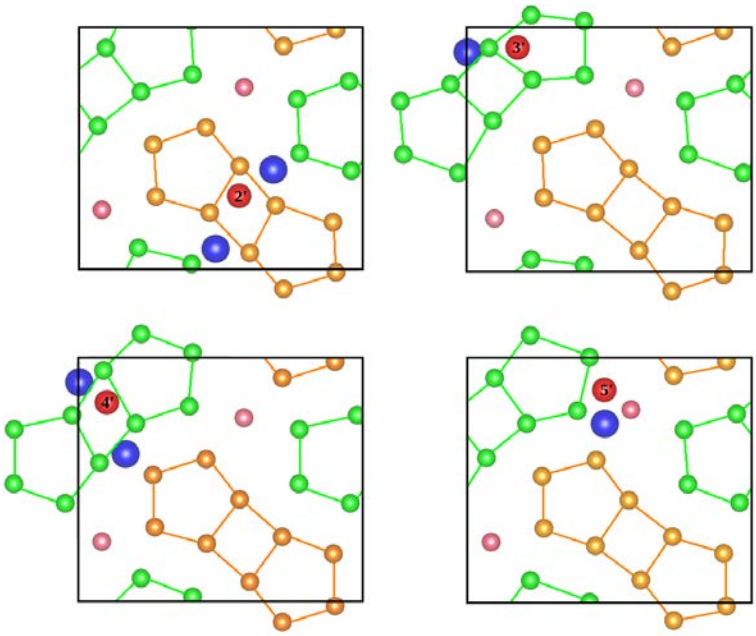


Figure 17 : Relaxation de la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$ (surface 1x1), après l'adsorption d'oxygène, formant un site de symétrie 3 dans les sites 2', 3', 4' et 5'. Les sphères vertes, oranges et roses correspondent aux atomes d'aluminium de surface. Les sphères roses représentent les atomes d'aluminium « glue » entre les bipentagones ; les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène ; les sphères bleues représentent les atomes de cobalt (en sous-surface) les plus proches à l'atome d'oxygène adsorbé (voir figure 15).

Le tableau 6 montre que les sites d'adsorption préférentiels sont situés en position hollow 9 et 10 (voir figure 15). Ces sites préférentiels sont situés à l'intérieur d'un triangle composé de 3 atomes d'aluminium (distance Al-O égale à 1,85 Å). De même que pour (001)Al_9Co_2, la distance entre l'atome d'oxygène et l'atome de cobalt le plus proche est maximale pour les sites les plus favorables (5,40 et 5,56 Å).

Comme dans le cas de (001)Al_9Co_2, plusieurs sites non favorables (2', 3', 4' et 5') impliquent une relaxation importante des atomes d'aluminium en surface (voir figure 17). Le réarrangement des atomes d'aluminium conduit à la formation d'un site de symétrie 3, contenant au centre l'atome d'oxygène adsorbé. Les sites 2', 4' et 5' sont également ceux pour lesquels l'atome d'oxygène adsorbé se trouve le plus proche d'un atome de cobalt (distance Co-O entre 3,38 et 3,53 Å).

Enfin, les sites 1', 6, 7 et 8' correspondent à une adsorption d'oxygène en mode bridge. Dans ces quatre sites, la distance Al-O est minimale (1,73 à 1,75 Å). La distance Co-O est également relativement petite (entre 3,85 et 4,06 Å). Ces sites ne sont pas énergétiquement favorables, ce qui peut être lié à la faible distance Co-O. On peut noter que les sites 6 et 8' sont des sites équivalents, ce qui explique les valeurs identiques pour l'énergie d'adsorption.

8.5 Conclusion

Ce chapitre présente une étude comparée de l'adsorption d'oxygène atomique sur la surface (001)Al_9Co_2 et (100)o-$Al_{13}Co_4$.

Le site d'adsorption préférentiel sur la surface (001)Al_9Co_2 est un site de type bridge (B_3) entre les structures en cluster présentes à la surface. La liaison Al-O entre l'adsorbat et la surface est de type covalente (hybridation entre les états $s-p$ de l'oxygène et $s-p$ des atomes d'aluminium de surface). Les images STM simulées à partir d'un slab comportant un atome d'oxygène adsorbé dans ce site présentent un contraste sombre, en adéquation avec les images STM expérimentales correspondantes.

Les sites d'adsorption préférentiels sur la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$ sont de type hollow (9 et 10) de symétrie trois. Géométriquement, ces sites sont différents des sites préférentiels identifiés pour la surface (001)Al_9Co_2. Cependant, ces sites correspondent à des zones situées entre les structures en cluster présentes à la surface, comme pour le système précédent.

Pour les deux surfaces étudiées, nous avons constaté des relaxations importantes des atomes de surface, notamment pour les sites de symétrie 4 et 5 : les atomes d'oxygène occasionnent un réarrangement des sites, les convertissant en des sites de symétrie 3. Nous avons également constaté de faibles relaxations lorsque l'atome d'oxygène est adsorbé sur un site bridge, l'atome d'oxygène ne subissant quasiment aucune relaxation dans les directions parallèles à la surface. Ces phénomènes (relaxation importante d'atomes de surface, relaxation faible de l'adsorbat sur un site bridge) sont très différents de ce qui a été observé lors de l'étude de l'adsorption de Pb sur la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$.

Pour les deux surfaces étudiées, la présence d'atomes de cobalt en sous-surface exerce une influence importante sur les énergies d'adsorption : dans les deux cas, les sites d'adsorption les plus favorables sont ceux qui se trouvent le plus loin d'un atome de cobalt. Ces distances sont égales à 3,95 Å pour l'adsorption d'oxygène sur (001)Al_9Co_2 et comprises entre 5,40 et 5,56 Å pour l'adsorption d'oxygène sur (100)o-$Al_{13}Co_4$.

Enfin, pour les deux surfaces étudiées, nous avons trouvé que en comparaison aux distances Co-O, les distances Al-O sont faibles pour les sites favorables. Dans les deux cas, les distances Al-O des sites bridges sont les plus petites (entre 1,73 et 1,75 Å). Pour les sites de symétrie 3, la distance Al-O est de l'ordre de 1,85 Å. Ces valeurs correspondent bien aux distances typiques d'adsorption d'oxygène atomique à la surface (111)Al (1,73 – 1,84 Å [28]), ainsi qu'aux distances Al-O dans les molécules Al_2O (1,70 Å) et Al_2O_3 (1,86 Å) [28, 29], ce qui laisse envisager la formation des ces oxydes en surface.

Références

[1] K. Reuter, C. Stampfl, M.V. Ganduglia-Pirovano and M. Scheffler, Chem. Phys. Letters, **352** (2002) p. 311.

[2] E. Belin-Ferré (ed.), « *Surface properties and ingineering of complex intermetallics* », book series on CMAs, Vol. 3, World Scientific Pub. Co., Singapore (2010).

[3] G. Katz, R. Kosloff and Y. Zeiri, J. of Chemical Physics, **120** 8 (2004) p. 3931.

[4] S. Piccinin, C. Stampfl and M. Scheffler, Phys. Rev. B, **77** (2008) 075426.

[5] M. Schmid, G. Leonardelli, R. Tscheließnig, A. Biedermann and P. Varga, Surface Science, **478** (2001) p. 355.

[6] L. Osterlund, I. Zoric and B. Kasemo, Phys. Rev. B, **55** (1997) 15452.

[7] H. Brune, J. Wintterlin, J. Trost, G. Erlt, J. Wiechers and R.J. Behm, J. of Chemical Physics, **99** (1993) p. 2128.

[8] H. Brune, J. Wintterlin, R.J. Behm and G. Erlt, Phys. Rev. Lett., **68** (1992) p. 624.

[9] G. Wahnstrom, A.B. Lee and J. Stromqvist, J. of Chemical Physics, **105** (1996) p. 326.

[10] Y. Yourdshahyan, B. Razaznejad, and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B, **65** (2002) 075416.

[11] B.E. Nieuwenhuys, in « *Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis* », R.W. Joyner and R.A. Van Santen eds., NATO ASI. Series C, Kluwer Academic Pub., Dordrecht (1993) p. 155.

[12] L.D. Sun, M. Hohage, R. Denk and P. Zeppenfeld, Phys. Rev. B, **76** (2007) 245412.

[13] M.-L. Bocquet, A. Michaelides, P. Sautet and D.A. King, Phys. Rev. B, **68** (2003) 075413.

[14] M. Todorova, K. Reuter and M. Scheffler, Phys. Rev. B, **71** (2005) 195403.

[15] C. Stampfl, S. Schwegmann, H. Over, M. Scheffler and G. Ertl, Phys. Rev. Lett., **77** 16 (1996) p. 3371.

[16] P.T. Wouda, M. Schmid, B.E. Nieuwenhuys and P. Varga, Surface Science, **423** (1998) p. 229.

[17] C. Carbogno, J. Behler, K. Reuter and A. Groß, Phys. Rev. B, **81** (2010) 035410.

[18] V. Rose, V. Podgursky, I. Costina and R. Franchy, Surface Science, **541** (2003) p. 128.

[19] N.D. Lang, « *Scanning Tunneling Microscopy III* », Springer series in Surface Science **29**, Springer Verlag, Berlin (1993).

[20] V. Rose, V. Podgursky, I. Costina, R. Franchy and H. Ibach, Surface Science, **577**

(2005) p. 139.

[21] R. Franchy, Surface Science, **38** (2000) p. 195.

[22] G. Schmitz, M. Eumann, D. Stapel and R. Franchy, Surface Science, **427-428** (1999) p. 91.

[23] P.J. Nugent, G. Simutis, V.R. Dhanak, R. McGrath, M. Shimoda, C. Cui, A.P. Tsai and H.R. Sharma, Phys. Rev. B, **82** (2010) 014201.

[24] S.-L. Chang, W.B. Chin, C.-M. Zhang, C.J. Jenks, P.A. Thiel, Surface Science, **337** (1995) p. 135.

[25] J.-M. Dubois, « *Les propriétés des quasicristaux* », Pour la science N°**266** (1996).

[26] T.A. Baker, C.M. Friend and E. Kaxiras, J. of Chem. Phys., **130** (2009) 084701.

[27] T.A. Baker, C.M. Friend and E. Kaxiras, J. of Chem. Phys., **129** (2008) 104702.

[28] A. Benali, thèse intitulée : « *Étude ab initio d'alliages AlCu : phénomènes de ségrégation et modification de la réactivité de surface vis-à-vis de l'oxygène* », École doctorale Science de la Matière, Toulouse – décembre 2010.

[29] W.B. Pearson, I.D. Brown and A.Mc.L. Mathieson, « *Structure Reports* », Vol. 27, (1962).

Conclusion et perspectives

a. Conclusion

Au cours de ce manuscrit, nous avons montré que l'étude des surfaces combinant à la fois des expériences sous ultra-vide et des calculs *ab initio* permet de parvenir à une description plus complète des surfaces propres des CMAs, ainsi qu'à leurs interactions avec différents adsorbats. Nous avons utilisé cette approche pour étudier à l'échelle atomique les surfaces des alliages métalliques complexes Al_9Co_2, Al_5Co_2 et o-$Al_{13}Co_4$. Les résultats de l'étude de la structure des surfaces propres sont regroupés dans la seconde et troisième partie de ce manuscrit, ceux des différentes études d'adsorption dans la quatrième partie.

Les calculs de volume montrent que chaque alliage étudié présente une structure électronique spécifique, ainsi qu'une enthalpie de formation favorisant la constitution d'une phase ordonnée et stable. La structure électronique de ces CMAs présente un pseudo-gap au voisinage du niveau de Fermi, propriété similaire à celle observée dans le cas des quasicristaux. Cette caractéristique, présente de façon générale dans les CMAs à base d'aluminium et métaux de transition, est généralement le résultat de (i) la diffraction des électrons dans les plans de Bragg et (ii) l'hybridation des orbitales *sp-d* des éléments de l'alliage. La structure électronique spécifique des CMAs étudiés est potentiellement intéressante pour la catalyse, puisque la réactivité chimique d'une surface solide résulte de l'interaction entre les états électroniques de l'adsorbat et du substrat. Ainsi par exemple, la spécificité des positions des états électroniques (états *d*) trouvée dans chaque phase intermétallique étudiée est une caractéristique intéressante qui permettrait d'avoir une activité et une sélectivité différentes pour chaque système.

La structure de deux surfaces de CMAs (surface (001) de Al_9Co_2, surface (100) de o-$Al_{13}Co_4$) a été déterminée au cours de ce travail. Expérimentalement, il a été établi que les surfaces des alliages étudiés ne présentent pas de ségrégation. Un modèle de surface peut alors être construit par troncature du système massif. L'approche combinant les résultats expérimentaux avec ceux issus des calculs *ab initio* (structure atomique et électronique, simulation d'images STM) montre que dans les deux cas étudiés, la terminaison de surface est un plan dense riche en aluminium. Ces résultats sont similaires à ce qui est observé sur les surfaces de quasicristaux. Nous avons également montré que pour toutes les surfaces étudiées, la présence d'atomes de cobalt en surface est défavorable. Ce résultat peut être lié à la faible énergie de surface élémentaire de l'aluminium (1,16 J/m^2 pour la surface cfc (111)Al) par rapport à celle du cobalt (2,55 J/m^2 pour la surface hcp (0001)Co) [1]. La nature quasi covalente de certaines liaisons présentes dans les CMAs étudiés joue également un rôle fondamental dans la sélection du plan de surface. En particulier, pour la surface (001)Al_9Co_2, la sélection du plan de surface est liée aux liaisons Al-Al interclusters présentes dans la structure du système massif. Ces résultats concernant la sélection en surface d'un plan dense riche en aluminium peuvent sembler décevant au premier abord. En effet, cela ne semble pas conférer à ces surfaces de propriété catalytique intéressante puisque aucun atome de

cobalt n'est présent en surface. Cependant, nos résultats montrent que la structure électronique du plan de surface de (001)Al_9Co_2 diffère radicalement de celle d'une surface d'aluminium pur, ce qui peut jouer un rôle important dans les propriétés d'adsorption et de réactivité de surface. De façon similaire, la structure atomique de o-$Al_{13}Co_4$ peut être décrite par un empilement de clusters (bipyramides pentagonales). La terminaison de surface (100)-o$Al_{13}Co_4$ a été identifiée comme un plan dense ne contenant que des atomes d'aluminium - la sous-surface contient néanmoins des atomes de cobalt. Malgré cela, il a récemment été montré que o-$Al_{13}Co_4$ présente de très bonnes propriétés comme catalyseur de la réaction de semi-hydrogénation de l'acétylène [2, 3].

La dernière partie de ce manuscrit concerne l'adsorption d'éléments simples (plomb et oxygène atomique) sur les surfaces (001)Al_9Co_2 et (100)o-$Al_{13}Co_4$. Dans cette étude, nous avons montré que les atomes de cobalt en surface et en sous-surface exercent une influence sur la détermination des sites d'adsorption préférentiels. La relaxation des atomes du substrat est importante dans le cas de l'adsorption d'oxygène atomique. Les distances entre l'atome adsorbé et l'atome d'aluminium le plus proche varient dans une plage pour les distances Al-Pb mesurées sur les différents modèles de surface considérés (2,73 – 3,05 Å), alors que les distances Al-O sont confinées dans un domaine plus restreint (1,73 à 1,85 Å). Ces dernières valeurs correspondent bien aux distances typiques d'adsorption d'oxygène atomique à la surface (111)Al (1,73 – 1,84 Å [4]), ainsi qu'aux distances Al-O dans les molécules Al_2O (1,70 Å) et Al_2O_3 (1,86 Å) [4, 5], ce qui laisse envisager la formation des ces oxydes en surface. Dan le cas de l'adsorption de plomb sur (100)o-$Al_{13}Co_4$, nous avons montré que la formation de colonnes d'atomes de plomb constitue la première étape vers la formation d'un film pseudomorphique.

b. Perspectives

Malgré tout le travail réalisé pendant cette thèse, il reste beaucoup de questions à résoudre pour comprendre en détail les mécanismes intervenants dans la stabilité des CMAs, les phénomènes de sélection du plan de surface et de réactivité de surface.

Concernant la question de la sélection des plans en surface, une étude visant à déterminer la structure atomique de la surface (010)$Al_{13}Fe_4$ permettrait d'étudier l'influence de la nature chimique sur la sélection de la terminaison de surface, par comparaison à la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$. Cette étude est actuellement en cours, aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue des calculs *ab initio*.

Concernant l'étude de la réactivité, plusieurs points peuvent être mentionnés. Nous avons déterminé par le calcul les sites d'adsorption préférentiels du plomb sur la surface (100)o-$Al_{13}Co_4$. Nous avons identifié la structure de la surface pour des faibles taux de couverture (apparition de « lignes » de plomb). Cependant, la structure de la surface à des taux de couverture plus élevés reste à déterminer. Ce travail est actuellement en cours. De plus, il pourrait être intéressant de comparer l'adsorption du

plomb sur o-$Al_{13}Co_4$ à celle du cuivre sur o-$Al_{13}Co_4$: une croissance pseudomorphique pour la première couche a été observée dans les deux cas, l'étude expérimentale menée par R. Addou pendant sa thèse [6] étant assez complète.

Continuer les études d'adsorption en incluant des adsorbats plus complexes, moléculaires, semble être l'étape logique à suivre. Maintenant que nous avons résolu la structure des surfaces (001)Al_9Co_2 et (100)o-$Al_{13}Co_4$, étudier l'adsorption d'oxygène atomique, l'adsorption de petites molécules O_2, NO, CO semble envisageable. L'objectif principal doit viser à corréler les propriétés électroniques de chaque alliage, par exemple la position de la bande *d*, en fonction des propriétés catalytiques en réacteur.

L'alliage métallique complexe Al_5Co_2 est également une piste intéressante, puisque nous avons montré que la terminaison stable de la surface (100) construite à partir de la troncature du système massif contient des atomes de cobalt en surface, avec des environnements géométriques isolés (à l'intérieur de pentagones constitués d'atomes d'aluminium). La synthèse d'un échantillon de taille millimétrique du cristal Al_5Co_2 reste aujourd'hui difficile, cette phase étant formée lors d'une réaction péritetique à une température supérieure à 1640°C. La croissance du monocristal nécessite de respecter une plage de température étroite (environ 50°C) et une gamme de composition étroite (de l'ordre de ±3% de composition atomique). La présence effective d'atomes de cobalt à la surface pourrait conduire à des applications intéressantes en catalyse hétérogène.

Enfin, un défi majeur consiste à considérer les phénomènes liés à la température que le cadre de la DFT ne considère pas. Les méthodes de la dynamique moléculaire permettraient d'avoir accès aux effets dû à la température, permettant de compléter les études réalisées.

Références

[1] F.D. Boer, R. Boom, W. Mattens, A. Miedema and A. Niessen, « *Cohesion in metals* », Elsevier, Amsterdam (1988).

[2] M. Armbrüster, Yu. Grin and R. Schlögl, *1st International conference on CMAs*, Nancy – France (2009).

[3] M. Krajčí and J. Hafner, Journal of Catalysis, **278** (2011) p. 200.

[4] A. Benali, thèse intitulée : « *Étude ab initio d'alliages AlCu : phénomènes de ségrégation et modification de la réactivité de surface vis-à-vis de l'oxygène* », École doctorale Science de la Matière, Toulouse – décembre 2010.

[5] W.B. Pearson, I.D. Brown and A.Mc.L. Mathieson, « *Structure Reports* », Vol. 27, (1962).

[6] R. Addou, Thèse de doctorat : « *Surface d'alliages métalliques complexes : structure, propriétés et nanostructuration* », INPL – Nancy (2010).

Liste de publications

a) Articles publiés et par publier dans des journaux scientifiques:

a.1. "First-principles study of low-index surfaces of the Al_5Co_2 complex metallic alloy", S. Alarcón Villaseca, J.-M. Dubois and É. Gaudry, Philosophical Magazine **91**(19&21), (2011) pp. 2894 – 2903.

a.2. "Structural investigation of the (001) surface of the Al_9Co_2 complex metallic alloy", S. Alarcón Villaseca, J. Ledieu, L.N. Serkovic Loli, M.-C. de Weerd, P. Gille, V. Fournée, J.-M. Dubois and É. Gaudry, Journal of Physical Chemistry C, **115** (2011) pp. 14922 – 14932.

a.3. "Structure of the orthorhombic $Al_{13}Co_4$ (100) surface using LEED, STM and *ab initio* studies", Heekeun Shin, K. Pussi, É. Gaudry, J. Ledieu, V. Fournée, S. Alarcón Villaseca, J.-M. Dubois, Yu. Grin, P. Gille, W. Moritz and R. D. Diehl, Physical Review B, **84** (2011) 085411.

a.4. "Lead adsorption on the $Al_{13}Co_4$ (100) surface: heterogeneous nucleation and pseudomorphic growth", R. Addou, A. K. Shukla, S. Alarcón Villaseca, É. Gaudry, Th. Deniozou, M. Heggen, M. Feuerbacher, R. Widmer, O. Gröning, V. Fournée, J.-M. Dubois and J. Ledieu, accepté dans le journal « New Journal of Physics » en septembre 2011.

a.5. "Lead adsorption on the pseudo-tenfold surface of the $Al_{13}Co_4$ complex metallic alloy: a first principle study", S. Alarcón Villaseca, J.-M. Dubois and É. Gaudry, en cours de soumission dans le journal « International Journal of Quantum Chemistry » – septembre 2011.

Par ailleurs, actuellement des papiers sur la structure de la surface (010)$Al_{13}Fe_4$ et l'adsorption d'oxygène sur les surfaces des alliages métalliques complexes Al_9Co_2 et o-$Al_{13}Co_4$ sont en cours de rédaction.

b) Présentations orales dans des conférences scientifiques:

b.1. "*Ab-initio* calculations of atomic and electronic structures of surfaces: Applications to Al–Co complex metallic alloys", S. Alarcón Villaseca, É. Gaudry, V. Fournée, J. Ledieu and J.-M. Dubois, Séminaire de l'école doctorale EMMA, Université Henri Poincaré, Nancy – France, Juin 2009.

b.2. "Atomic and electronic structure of the (001) surface of the Al_9Co_2 complex metallic alloy", S. Alarcón Villaseca, É. Gaudry, J. Ledieu, L. Serkovic, V. Fournée, P. Gille, M.-C. De Weerd and J.-M. Dubois, "New Achievements in Materials and Environmental Sciences (NAMES) IV France-Russia conference", Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy – France, Octobre 2010.

b.3. "Atomic and electronic structure of the (001) surface of the Al_9Co_2 complex metallic alloy", S. Alarcón Villaseca, É. Gaudry, J. Ledieu, L. Serkovic, V. Fournée, P. Gille, M.-C. De Weerd and J.-M. Dubois, "C-MAC Days meeting and conference at the Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids", Dresde – Allemagne, Novembre 2010.

c) Posters présentés dans des conférences scientifiques:

c.1. "*Ab-initio* calculations of atomic and electronic structures of surfaces: Applications to Al–Co complex metallic alloys", S. Alarcón Villaseca, É. Gaudry, V. Fournée, J. Ledieu and J.-M. Dubois, Journées de Simulation Numérique 2009 (JSNUM09), Université Pierre et Marie Curie, Campus Boucicault, Paris – France, Juin 2009. Aussi présenté dans le séminaire de l'école doctorale EMMA, Université Henri Poincaré, Nancy – France, Juin 2009. Entre les meilleurs 10 posters.

c.2. "Selection of the topmost atomic layer of the Al–Co based complex metallic alloys: *ab initio* calculations", S. Alarcón Villaseca, É. Gaudry, V. Fournée, J. Ledieu et J.-M. Dubois, "5th Euroschool 2010: Properties of Complex Metallic Alloys: Modeling, Simulation and Experiment", Ljubljana – Slovénie, Mai 2010. Élu meilleur poster de la conférence.

c.3. "Structure of the (001) surface of the Al_9Co_2 alloy", S. Alarcón Villaseca, É. Gaudry, J. Ledieu, V. Fournée, P. Gille, M.-C. De Weerd and J.-M. Dubois, "The 11th International Conference on Quasicrystals (ICQ11)", campus Sapporo, Université de Hokkaido, Hokkaido – Japon, Juin 2010. Aussi présenté dans la conférence "6th Euroschool 2011: Structure and crystal chemistry of complex metallic alloys", Toulouse – France, Mai 2011.

c.4. "(100) surface of the $Al_{13}Co_4$ Complex Metallic Alloy: Structure and lead adsorption study using first principle calculations", S. Alarcón Villaseca, É. Gaudry, J. Ledieu, V. Fournée, R. Addou, H. Shin, K. Pussi, R. D. Diehl, Yu. Grin and J.-M. Dubois, "14th International Density Functional Theory (DFT) conference", Centre de Recherche National Demokritos, Athènes – Grèce, Août 2011.

Souriant

L'homme regarde la fleur,
la fleur sourit ...

… Mais les mots ne peuvent tout décrire ...
Le message du cœur ne peut être délivré dans les mots.

De cœur à cœur,
d'âme à âme
et l'homme sourit ...

Taisen Deshimaru + SAV

Nancy-Université
INPL

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Carlo MASSOBRIO, Directeur de Recherche, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de STRASBOURG

Monsieur Joseph MORILLO, Professeur, Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales, TOULOUSE

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur ALARCÓN VILLASECA Sebastián Antonio

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Surfaces d'alliages métalliques complexes à base d'aluminium et cobalt : structure atomique et électronique, stabilité et adsorption. "

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Science des Matériaux »**

Fait à Vandoeuvre, le 17 octobre 2011
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY -

2 av. de la Forêt de Haye BP 3
54501 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex
FRANCE
Tél. : +33(0)3 83 59 59 59
Fax : +33(0)3 83 59 59 55

Institut National Polytechnique de Lorraine
inpl@inpl-nancy.fr | www.inpl-nancy.fr

Surfaces d'Alliages Métalliques Complexes à base d'aluminium et de cobalt : structures atomique et électronique, stabilité et adsorption

Les alliages métalliques complexes (CMAs) sont des composés intermétalliques dont la structure cristallographique diffère des alliages habituels par le nombre conséquent d'atomes dans la cellule unitaire et par l'occurrence d'agrégats de haute symétrie comme briques élémentaires. La structure spécifique des CMAs leur confère des propriétés physico-chimiques originales par rapport aux alliages métalliques plus classiques, en particulier ce qui concerne les propriétés de surface.

L'objet de cette thèse est la détermination de la structure atomique et électronique de surfaces d'alliages métalliques complexes à base d'aluminium et cobalt par des méthodes de calcul *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Plusieurs alliages de complexités différentes ont été considérés : Al_5Co_2, Al_9Co_2 et o-$Al_{13}Co_4$. Les résultats des calculs réalisés dans ce travail sont confrontés aux données expérimentales.

Le manuscrit comporte trois parties. La première partie porte sur les méthodes numériques utilisées. La deuxième partie porte sur l'étude des surfaces nues. Un modèle structural est proposé pour la terminaison des surfaces (001) de Al_9Co_2 et (100) de o-$Al_{13}Co_4$, qui consiste en un plan dense, riche en aluminium, obtenu par troncature du système massif. Ce résultat est en bon accord avec ce qui a été observé dans le cas des quasicristaux, qui sont un cas particulier de CMAs. Cette étude montre également que pour toutes les surfaces étudiées, la présence d'atomes de cobalt en surface est défavorable. La nature quasi covalente de certaines liaisons présentes dans les CMAs étudiés joue également un rôle fondamental dans la sélection du plan de surface.

La troisième partie de ce travail porte sur l'étude de l'adsorption de plomb et d'oxygène atomique sur les surfaces (001) de Al_9Co_2 et (100) de o-$Al_{13}Co_4$. L'étude réalisée révèle que les atomes de cobalt en surface et en sous-surface exercent une influence sur la détermination des sites d'adsorption préférentiels. La relaxation des atomes du substrat est importante dans le cas de l'adsorption d'oxygène atomique. Les distances Al-O calculées correspondent aux distances typiques d'adsorption d'oxygène atomique à la surface (111)Al, ainsi qu'aux distances Al-O dans l'oxyde Al_2O_3. Dans le cas de l'adsorption de plomb sur (100)o-$Al_{13}Co_4$, les premières étapes vers la formation d'un film pseudomorphique ont été simulées.

Mots clés : Alliage Métallique Complexe, structure atomique, structure électronique, surfaces, adsorption, calculs DFT, STM, LEED, XPS, UPS, Al_9Co_2, Al_5Co_2, o-$Al_{13}Co_4$.

Surfaces of aluminium-cobalt based Complex Metallic Alloys: atomic and electronic structure, stability and adsorption

Complex metallic alloys (CMAs) are intermetallic compounds whose crystal structure differs from the usual alloys by the number of atoms in the unit cell and the occurrence of high symmetry aggregates as building blocks. The specific structure of CMAs gives them unique physical and chemical properties compared to more conventional metallic alloys, particularly with regard to surface properties.

The overall goal of this thesis is the determination of the atomic and electronic surface structure of alumnium-cobalt based complex metal alloys using *ab initio* calculation methods based on the density functional theory. Several alloys of different complexity were considered: Al_5Co_2, Al_9Co_2 and o-$Al_{13}Co_4$. The calculation results of this work are confronted with experimental data.

The present manuscript contains three parts. The first part deals with numerical methods. The second part deals with the study of clean surfaces. A structural model is proposed for the termination of the (001)Al_9Co_2 and (100)o-$Al_{13}Co_4$ surfaces, which consist in a dense aluminum rich plan obtained by bulk truncation. This result is in good agreement with what is observed in the case of quasicrystals - a special case of CMAs. This study also shows that for all surfaces studied, the presence of cobalt atoms on the surface is unfavoured. The quasi-covalent bonds present in the studied CMAs plays a fundamental role in the selection of the surface plane.

The third part of this work deals with the adsorption of lead and oxygen atoms on the (001)Al_9Co_2 and (100)o-$Al_{13}Co_4$ surfaces. The study reveals that the surface and subsurface cobalt atoms influence on the determination of the preferential adsorption sites. The substrate atomic relaxation is important in the case of atomic oxygen adsorption. The calculated Al-O distances correspond to typical atomic oxygen adsorption distances on the (111)Al surface and with the Al-O distances in the Al_2O_3 oxide. In the case of atomic lead adsorption on the (100)o-$Al_{13}Co_4$ surface, the first step towards the formation of a pseudomorphic film was simulated.

Keywords : Complex Metallic Alloys, atomic structure, electronic structure, surfaces, adsorption, DFT calculations, STM, LEED, XPS, UPS, Al_9Co_2, Al_5Co_2, o-$Al_{13}Co_4$.

Institut Jean Lamour
UMR 7198 CNRS - Nancy Université - UPV Metz
École des Mines de Nancy, Parc de Saurupt
F-54042, Nancy-Cedex, France