



HAL
open science

Influence de la liaison chimique sur la structure des surfaces d'alliages métalliques complexes

Matthias Meier

► **To cite this version:**

Matthias Meier. Influence de la liaison chimique sur la structure des surfaces d'alliages métalliques complexes. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0257 . tel-01754541

HAL Id: tel-01754541

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754541v1>

Submitted on 30 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>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de:

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: [Sciences des Matériaux]

Présentée par:

MATTHIAS MEIER

Influence de la liaison chimique sur la structure des surfaces d'alliages métalliques complexes

Thèse soutenue publiquement le 09/12/2015 à Nancy devant le jury composé de:

Stéphane Andrieu	Professeur	Président
Christine Goyhenex	Chargée de Recherche	Examinatrice
Joseph Morillo	Professeur	Rapporteur
Laurent Piccolo	Chargé de Recherche	Rapporteur
Vincent Fournée	Directeur de Recherche	Directeur
Émilie Gaudry	Maître de Conférence	Co-Directrice

Groupe 203: Métallurgie et Surfaces

IJL, UMR CNRS 7198, Université De Lorraine, 54011 Nancy cedex, France

Université de Lorraine - Pôle M4: matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Remerciements

Je souhaite remercier mon directeur de thèse Vincent Fournée, ma co-directrice Émilie Gaudry ainsi que Julian Ledieu pour m'avoir accueilli dans leur équipe, pour le temps et la confiance qu'ils m'ont accordés. Merci Vincent pour m'avoir présenté le domaine des alliages métalliques complexes. Merci Émilie pour m'avoir introduit dans le monde des calculs DFT. Merci Julian pour m'avoir initié aux techniques du vide et d'analyses de surfaces. Un énorme plaisir, voici comment je résume ces trois années qui se sont terminées beaucoup trop vite.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury: Stéphane Andrieu, Christine Goyhenex, Joseph Morillo et Laurent Piccolo. Merci pour votre temps et intérêt.

Un grand merci à Marie-Cécile de Weerd qui a créé les échantillons, sans lesquels cette thèse n'était pas possible. Je tiens aussi à remercier Pascal Boulet, responsable du centre XGamma et Dmytro Kandaskalov, ex-PostDoc du groupe. Les calculs NEB n'auraient pas été si "simples" sans toi, Dmytro.

Je suis également très reconnaissant pour tous les voyages que j'ai eu l'occasion de faire, pour élargir mon horizon en assistant à des écoles ou bien pour présenter nos travaux. À cet endroit, je tiens à remercier Christine Schwarz qui était d'une aide colossale pour organiser tous ces voyages. Merci.

Merci Francis Kosior, du service CC ERMIONE pour ton aide concernant le cluster de l'IJL et ta disponibilité.

J'ai eu la chance de pouvoir enseigner à l'EEIGM à Nancy. Merci Thierry Czerwiec pour cette opportunité qui m'a permis de découvrir l'enseignement dans le supérieur. Merci Sophie Hilpert, Eric Adoul et Julien Martin pour votre accueil et votre soutien.

Je tiens à remercier Thomas Mazet pour les expériences de chaleur spécifique, ainsi que John et Renee D. Diehl pour leurs efforts concernant le LEED I(V) et les calculs liés.

Merci Anne-Marie Airault, Martine Tailleur, Siham Makhoulfi, Géraldine Georges, Christine Sartori, Francine Tedesco, Cyrille Borde, Patricio Francisco et Claude Bourgraff, pour votre aide tout au long de ces trois années.

À cet endroit, j'aimerais faire un petit clin d'œil à toutes les personnes avec qui j'ai partagé le bureau: Garry Mc Guirk, Joris Kadok, Laurent Boulet, Philippe Scheid, Corentin Chatelier, Emmanuelle de Clermont-Gallerande et Benjamin Pages. Merci pour ces échanges et la bonne ambiance. Bonne continuation à vous!

Merci les copains (dans le désordre ou ... pas): Thomas Drouot (en citant ta thèse: "Mathias, mon punching-ball officiel du lundi soir" et qui après 6-7 ans ne sait toujours pas écrire mon prénom), Florent Hild (et son "avenir fructueux"), Lucas Eichenberger (le meilleur parmi nous, avec sa "découverte scientifique"), Mathilde Blaise (merci encore une fois pour ton aide le jour de ma soutenance), Anais Gillet, Thomas Moinel, Mohammed Salah Elhadri ("This is for you Momo") et sans oublier Guillaume "Marty" Nasello pour ces bons

moments à Nancy. Merci pour votre soutien et amitié. Merci également à mes amis actuellement sur Paris, sur Metz et aux membres du Rapide-Défense de Nancy, Vincent Roca et Sylvaine Philippon, UA!

Pour finir, je tiens à remercier mon frère Christoph et mes parents Ursula et Josef, qui m'ont soutenu toutes ces années d'études. Je ne serais pas ici sans vous.

Tables des Matières

Remerciements

Table des Matières

Introduction générale et alliages métalliques complexes	1
0.1 Introduction générale	1
0.2 Structure du mémoire de thèse	3
0.3 Les Alliages Métalliques Complexes	4
0.3.1 Définition	4
0.3.2 Quasicristaux et approximants	4
0.4 Phase Hume-Rothery	5
0.5 Propriétés et applications	8
0.6 CMA's et propriété catalytique	8
0.7 Le composé Al_5Co_2	8
0.7.1 La littérature	9
0.7.2 Le cristal et ses surfaces	9
0.8 Références	10
1 Méthodes expérimentales et numériques	15
1.1 Introduction	16
Méthodes expérimentales	17
1.2 Croissance du cristal	17
1.3 Expériences sous ultra-vide (UHV)	18
1.3.1 Préparation des surfaces	18
1.3.2 Diffraction d'électrons lents (LEED)	18
1.3.3 Microscopie à effet tunnel (STM)	19
1.3.4 Spectroscopie de photoélectrons (XPS - UPS)	20
1.3.5 Dosage	22
1.4 Chaleur spécifique à pression constante (C_p)	22
Méthodes numériques	23
1.5 Simulation d'une surface: "slab"	24
1.5.1 Définition	24
1.5.2 Influence de la terminaison sur les critères des slabs	25
1.6 Calculs thermodynamiques	27
1.6.1 Énergie de cohésion et énergie de formation	27
1.6.2 Défauts simples et lacunes doubles	28
1.6.3 Domaine de validité de μ_{Al} pour les surfaces d' Al_5Co_2	29

1.7	Calculs électroniques	30
1.7.1	Densité d'états électroniques (DOS)	30
1.7.2	Transfert de charges et isodensité	30
1.7.3	Simulation d'images STM - Approximation de Tersoff-Hamann (T-H)	31
1.8	Calculs vibrationnels	32
1.8.1	Densité d'états vibrationnels (VDOS)	32
1.8.2	Bandes de dispersion	33
1.9	Énergie libre de surface et stabilité	33
1.10	Chaleur spécifique à volume constant (C_v , calcul)	36
1.11	Réactivité d'une surface	37
1.11.1	Énergie d'adsorption	37
1.11.2	Nudged Elastic Band (NEB)	38
1.11.3	Activité et Sélectivité	40
1.11.4	Moment magnétique, moment dipolaire et interactions Van der Walls (VdW)	42
1.12	Conclusion	43
1.13	Références	43
2	Le système massif Al_5Co_2	45
2.1	Introduction	45
2.2	Optimisation géométrique	46
2.3	Propriétés thermodynamiques	46
2.3.1	Les concentrations en défauts	47
2.3.2	Les potentiels chimiques	47
2.3.3	Lacunes doubles	49
2.4	Propriétés électroniques	50
2.4.1	Densité d'états électroniques (DOS)	50
2.4.2	Isodensité surfacique de différence de charges	51
2.5	Propriétés vibrationnelles	51
2.5.1	Densité d'états vibrationnels (VDOS)	51
2.5.2	Bandes de dispersion	52
2.5.3	Les chaleurs spécifiques, C_v et C_p	53
2.6	Conclusion	54
2.7	Références	55
3	Les surfaces d'Al_5Co_2	57
3.1	Introduction	57
3.2	Résultats $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$	58
3.3	Résultats $\text{Al}_5\text{Co}_2(100)$	60
3.4	Résultats $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$	61
3.5	Discussion	64
3.5.1	Domaines de la surface (001) et origine de la reconstruction	64
3.5.2	Influence des conditions de préparation	64
3.5.3	Impact de la structure du système massif sur les surfaces	65
3.5.4	Comparaison des orientations de surface: (001), (100) et ($2\bar{1}0$)	66
3.6	Conclusion	66
3.7	Références	68
3.8	Articles	68

4 Étude de réactivité d'Al₅Co₂	97
4.1 Introduction	97
4.2 Adsorption H	98
4.3 Adsorption C ₂ H _x	99
4.4 Chemin réactionnel sur (2 $\bar{1}$ 0)	102
4.5 Conclusion	104
4.6 Références	105
4.7 Article	105
Conclusions et perspectives	119
5.1 Conclusions	119
5.2 Perspectives	120
5.3 Références	121
Publications et présentations	123
6.1 Publications	123
6.2 Présentations	123
6.3 Posters	124
A Théorie de la fonctionnelle de la densité	125
A.1 Théorie	125
A.1.1 Équations de Schrödinger	126
A.1.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	126
A.1.3 L'approche de Kohn et Sham	127
A.1.4 Énergie d'échange et de corrélation ($E_{xc}[\rho(\vec{r})]$)	128
A.1.5 Itérations auto-cohérentes	129
A.2 Implémentation numérique	129
A.2.1 Maillage de l'espace réciproque	130
A.2.2 La fonction d'occupation électronique ("smearing")	130
A.2.3 Définition de la taille de la base d'ondes planes (E_{cut})	131
A.2.4 Pseudo-potentiels, PAW	132
A.3 Références	133
B Modèle statistique	135
B.1 Équations de base	135
B.2 Réactions possibles	139
B.3 Cas d'un composé non-stœchiométrique	144
B.4 Potentiels chimiques	149
B.5 Références	150
C Chaleurs spécifiques	151
C.1 Passage de C_v à C_p	151
C.2 Le module d'élasticité isostatique	151
C.3 Le coefficient d'expansion thermique	152
C.4 Références	152

D	Calculs	153
D.1	Général	153
D.2	Optimisation géométrique	154
D.3	DOS	154
D.4	Phonons	155
D.5	STM simulation	156
D.6	CI-NEB	156
D.7	Références	157
E	Scripts/programmes et logiciels	159
E.1	Liste des scripts/programmes en Python	159
E.2	Logiciels	160
E.3	Références	160

Introduction générale et alliages métalliques complexes

0.1	Introduction générale	1
0.2	Structure du mémoire de thèse	3
0.3	Les Alliages Métalliques Complexes	4
0.3.1	Définition	4
0.3.2	Quasicristaux et approximants	4
0.4	Phase Hume-Rothery	5
0.5	Propriétés et applications	8
0.6	CMA's et propriété catalytique	8
0.7	Le composé Al_5Co_2	8
0.7.1	La littérature	9
0.7.2	Le cristal et ses surfaces	9
0.8	Références	10

0.1 Introduction générale

La catalyse hétérogène est omniprésente dans notre industrie. Elle joue un rôle significatif dans des secteurs clés de notre société, comme l'agro-alimentaire, le pharmaceutique ou l'énergétique et l'environnement, *e.g.* pour la production de plastiques.

En particulier, la semi-hydrogénation d'acétylène est une réaction importante dans le processus de production de polyéthylène, qui est à la base de la majorité des plastiques utilisés aujourd'hui. Un enjeu économique conséquent y est lié avec une production annuelle de 80 millions de tonnes de polyéthylène [1]. Le développement continu de nouveaux catalyseurs est donc primordial.

Le polyéthylène est synthétisé par polymérisation d'éthylène, obtenu par "cracking" d'alcane légers. Lors de ce processus, environ 1 % d'acétylène est également produit, ce qui est néfaste [2] [3] [4] pour la réaction de polymérisation effectuée par la suite.

Il est donc nécessaire de réduire l'acétylène par semi-hydrogénation, c'est-à-dire de le convertir en éthylène. Ceci nécessite un catalyseur hautement actif, sélectif et stable. Hautement actif car il doit convertir l'acétylène jusqu'à de très faibles concentrations en acétylène [3], sélectif car il ne doit pas hydrogéner l'éthylène pour former de l'éthyle ou de l'éthane (qui ne participent pas à la réaction de polymérisation) et stable pour pouvoir garder son activité catalytique.

Le palladium (Pd) est un des catalyseurs les plus utilisés pour la semi-hydrogénation d'acétylène. Il est très actif pour des réactions d'hydrogénation mais dispose d'une sélectivité insuffisante pour la semi-hydrogénation d'alcynes [5]. Différents composés basés sur du palladium ont été mis au point, tel que Ag-Pd ou Au-Pd afin d'atteindre la sélectivité requise [6]. Cependant, certains de ces composés peuvent voir leur sélectivité drastiquement réduite à cause d'un phénomène de ségrégation [7]. Récemment, des alliages métalliques complexes ("Complex Metallic Alloys", CMA en anglais) à base de Pd ont été proposés, *e.g.* Ga-Pd [8] [9]. Leur structure peut être vue comme un arrangement de motifs géométriques d'atomes connectés par des atomes de "colle" ("glue" en anglais). Les atomes des motifs sont fortement reliés entre eux par des liaisons de type covalent, ainsi stabilisant la structure. Mais l'inconvénient majeur de ces composés à base de palladium reste leur coût important.

Les CMA à base d'aluminium constituent une alternative intéressante. Ce sont des intermétalliques composés de plusieurs éléments, ici d'aluminium et d'un métal de transition (TM), présentant également un arrangement de motifs, mentionnés précédemment. Certains de ces composés ont montré des propriétés intéressantes pour la catalyse hétérogène. Les alliages $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ avec $\text{TM} = \text{Co}, \text{Fe}$, ont été étudiés [10] [11] et identifiés comme des candidats prometteurs. Pour ces composés, les propriétés catalytiques sont expliquées par le concept de site isolé [8] [11] [12] où un ensemble atomique contenant un élément TM actif est responsable de l'activité catalytique. La réaction même se produit donc à la surface du catalyseur: les réactifs sont adsorbés, les réactions se produisent puis il y a désorption des produits. Le catalyseur peut présenter différentes orientations de surfaces de faible indice (hkl) où la densité électronique et l'arrangement atomique local sont les deux critères principaux qui déterminent le taux de conversion et la réactivité [13].

Ainsi, la surface du catalyseur, plus précisément sa description, est le prérequis pour des études ultérieures de réactivité. Nous déterminons les terminaisons de différentes surfaces d'un CMA en étudiant l'influence sur ces dernières de sa sous-structure en agrégats. On se pose la question de savoir s'il est possible d'avancer et de préciser des paramètres permettant de prédire si une surface ou un composé est réactif ou non.

Le composé choisi ici est Al_5Co_2 , un potentiel nouveau catalyseur pour la semi-hydrogénation d'acétylène [14]. Il s'agit d'un approximant de la phase quasicristalline décagonale (voir section 0.3.2), qui est de la même famille qu' $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, avec une composition chimique similaire mais une structure plus simple et donc

éventuellement plus facilement synthétisé. Il a également l'avantage de contenir seulement 28 atomes, ce qui facilite les calculs comparé à des systèmes similaires plus grands comme $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ (~ 100 atomes).

0.2 Structure du mémoire de thèse

Dans ce travail, les terminaisons des surfaces d' Al_5Co_2 sont étudiées expérimentalement par des techniques d'analyses sous ultra vide ("Ultra High Vacuum", UHV en anglais) comme la spectroscopie de photoélectrons ("x-ray photoelectron spectroscopy", XPS en anglais), la diffraction d'électrons lents ("low energy electron diffraction", LEED en anglais) et la microscopie à effet tunnel ("scanning tunneling microscopy", STM en anglais). Des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ("Densité Functional Theory", DFT en anglais) sont réalisés. La combinaison de ces deux approches, expérimentale et numérique, nous permet d'obtenir deux visions différentes mais complémentaires. De cette manière, on obtient une description atomique des surfaces qui est nécessaire pour pouvoir prédire leurs comportements en terme de réactivité, c'est-à-dire l'adsorption des molécules impliquées dans la semi-hydrogénation d'acétylène et leurs réactions. Le système massif est également analysé en utilisant la DFT afin d'acquérir davantage d'informations, ce qui permet potentiellement de mieux comprendre les terminaisons de surfaces observées.

Cette thèse comporte une introduction générale du contexte dans lequel se situe ce travail (domaine de la catalyse) ainsi qu'une présentation des CMA, plus précisément le composé Al_5Co_2 ("[Introduction générale et alliages métalliques complexes](#)").

Les méthodes, tant expérimentales que numériques, sont présentées par la suite, en mettant en avant la DFT et sa mise en pratique dans le cas particulier de cette thèse (chapitre 1). La théorie de la DFT sur laquelle les calculs sont basés est détaillée en appendice A.

Le système massif est étudié, de l'optimisation géométrique aux propriétés thermodynamiques, électroniques, vibrationnelles, jusqu'à la chaleur spécifique. Les résultats majoritairement numériques sont comparés avec des valeurs expérimentales et avec les données de la littérature lorsque cela est possible (chapitre 2).

Plusieurs surfaces ont été étudiées: $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$, $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ et $\text{Al}_5\text{Co}_2(100)$. Les résultats sont présentées au chapitre 3. Il s'agit d'une combinaison des deux approches, expérimentale et numérique, afin de déterminer la terminaison de chaque surface. Les résultats obtenus concernant le système massif sont utilisés afin de mieux comprendre les terminaisons observées.

La surface $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ fait l'objet d'un premier article (M. Meier, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, Ying-Tzu Huang, G. J. P. Abreu, R.D. Diehl, T. Mazet, V. Fournée, and É. Gaudry. "*Interplay between bulk atomic clusters and surface structure in complex intermetallic compounds: The case study of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface*". Phys. Rev. B, **91**: 085414, (2015) [15]). Un second article (M. Meier, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, V. Fournée, and É. Gaudry. "*Structural investigations of $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ et (100) surfaces: influence of bonding strength and annealing temperature on surface terminations.*" Phys. Rev. B, **soumis** (2015) [16]) reprend

les résultats concernant les deux autres surfaces étudiées: $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ et $\text{Al}_5\text{Co}_2(100)$. Cet article comprend également une comparaison et une discussion des trois surfaces et leurs résultats associés.

Les résultats précédents sont utilisés pour étudier la réactivité des surfaces (chapitre 4). Les sites et énergies d'adsorption des molécules impliquées dans la semi-hydrogénation de l'acétylène sont étudiés. Les résultats sont comparés entre les différentes surfaces du même composé et avec d'autres composés d'après les données de la littérature. Un possible chemin réactionnel sur la surface ($2\bar{1}0$), la surface la plus riche en cobalt et disposant d'une configuration locale en pentagones d'atomes d'aluminium est présenté.

Un dernier article (M. Meier, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, V. Fournée, and É. Gaudry. "*Semi-hydrogenation of acetylene on Al_5Co_2 surfaces.*", à soumettre (2015) [17]) présente le travail effectué principalement numérique, concernant la réactivité.

Ce mémoire de thèse s'achève par des "[Conclusions et perspectives](#)". Une liste de publications, présentations orales et posters est également fournie ("[Publications et présentations](#)").

0.3 Les Alliages Métalliques Complexes

0.3.1 Définition

Les alliages métalliques complexes, mentionnés précédemment, sont des composés intermétalliques à grandes mailles, le plus souvent binaires ou ternaires, constitués de métaux, de terres rares ou de métalloïdes.

Ce type de composés de structures complexes est connu depuis les travaux pionniers des années 50 et 60 (par exemple les phases de Laves [18] [19]) et plus récemment depuis la découverte des quasicristaux par D. Schechtman en 1982. Au-delà de leur structure, l'intérêt de ces composés intermétalliques réside dans leurs propriétés physico-chimiques particulièrement intéressantes.

La complexité de ces alliages est caractérisée par la taille de leur maille cristallographique qui peut contenir une dizaine d'atomes jusqu'à plusieurs milliers d'atomes, ou une infinité d'atomes comme dans le cas des quasicristaux [20].

Leur structure peut être vue plus précisément comme un empilement de motifs géométriques d'atomes (fortement liés entre eux, liaisons de type covalent) reliés par des atomes de "colle" [21].

0.3.2 Quasicristaux et approximants

Le premier quasicristal a été découvert par Dan Shechtman en 1982. Il a reçu le prix Nobel de chimie en 2011 pour cette découverte qui a forcé la communauté scientifique à redéfinir la notion même de cristal [22]. C'est un développement majeur de la physique de la matière condensée.

Les quasicristaux sont des composés ordonnés mais qui disposent d'une maille élémentaire infinie, donc non périodique au sens traditionnel du terme. Des symétries de rotation interdites en cristallographie peuvent être observées (*e.g.* rotation d'ordre 5, 10, ...). La difficulté pour étudier ce genre de composé réside dans leur quasipériodicité, qui rend impossible d'utiliser les outils standards d'analyse (étant donné que des conditions périodiques sont souvent requises aux limites).

Il existe des CMAs qui disposent de caractéristiques et propriétés proches de celles des quasicristaux, tout en étant périodiques. Ces phases sont appelées phases approximantes et disposent d'environnements atomiques locaux et structures électroniques similaires à ceux rencontrés des quasicristaux. Leur étude permet de comprendre certains aspects des quasicristaux et de leurs propriétés tout en présentant une structure périodique et pouvant donc être analysés avec les outils standards de la physique de la matière condensée.

0.4 Phase Hume-Rothery

Il existe une littérature importante sur l'origine de la stabilité de tels édifices complexes et sur le rôle de la contribution de l'entropie. Une portion importante de cette littérature concerne un mécanisme de stabilité d'origine électronique bien connu en métallurgie physique - le mécanisme de Hume-Rothery - qui s'applique à certains CMAs, dont celui qui fait l'objet de ce travail de thèse. Cette section est basée sur le travail de G. Trambly de Laissardière *et al.* [23] et le livre du professeur U. Mizutani [24]. La stabilisation de type Hume-Rothery (H-R) peut s'appliquer pour des alliages pour lesquels il existe:

- une faible différence d'électronégativité entre les différents éléments constituant l'alliage,
- une faible différence de rayons atomiques des différents éléments.

On définit le ratio e/a , nombre d'électrons de valence par atome. On observe expérimentalement une corrélation entre e/a et la structure adoptée par l'alliage. Pour des alliages avec des éléments type *sp* (nobles + II + IV (colonnes table périodique)), on observe pour un ratio $1 < e/a < 1.38$, une structure f.c.c., une structure c.c. pour un ratio $1.38 \leq e/a \leq 1.48$, une structure γ (structure complexe de 52 atomes) pour un ratio $1.48 \leq e/a \leq 1.62$ et une structure h.c. pour un ratio $e/a \approx 1.75$.

Dans la suite, on propose une interprétation théorique de cette séquence de phases observée expérimentalement. Il s'agit de la théorie de N. F. Mott et H. Jones [25].

La sphère de Fermi (de rayon k_F) comprend tous les électrons disponibles qui remplissent les états à 0 K. On peut montrer, dans le cadre du modèle des électrons libres (le potentiel lié au réseau est nul), que k_F dépend de e/a par:

$$k_F = \left[3\pi^2 \frac{e/a}{V_a} \right]^{1/3} \quad (0.1)$$

avec e le nombre d'électrons, a le nombre d'atomes, et V_a le volume par atome.

Cette équation est obtenue en considérant que le volume réciproque est quantifié par des unités de $\frac{2\pi}{L}$ de côté avec 2 électrons par unité (spin up et spin down, volume $[\frac{2\pi}{L}]^3$). Le nombre total d'électron e est le

nombre d'électrons dans la sphère de Fermi, donc $\frac{4\pi}{3}k_F^3$. On pose $L^3 = V = V_a \times a$ pour introduire le nombre d'atome a . La relation repose sur la proportionnalité entre une unité et la sphère de Fermi ($\frac{[\frac{2\pi}{L}]^3}{2} = \frac{4\pi}{3} \frac{k_F^3}{e}$, où e est le nombre d'électrons).

Dans le modèle de l'électron presque libre, il y a diffraction des ondes électroniques par les plans de Bragg, que l'on peut associer à un vecteur de l'espace réciproque \vec{G} . Ceci engendre une discontinuité au niveau des relations de dispersions, avec la formation d'un gap d'une largeur de $2 V_B(\vec{G})$ (Fig. 0.1(gauche)), avec $V_B(\vec{G})$ le potentiel de Bragg, qui correspond à l'interaction entre les électrons et un plan de Bragg. La densité d'états électroniques, qui correspond à une intégration sur l'espace des \vec{k} , indique une déplétion localisée et donc l'apparition d'une singularité de Van Hove (Fig. 0.1(droite)). Cette singularité est à l'origine d'un pseudogap dans la densité d'états intégrée. La largeur du pseudogap dépend à nouveau de $V_B(\vec{G})$. $V_B(\vec{G})$ est d'autant plus important que la diffraction est accentuée (exception possible, [26]), c'est à dire que les spots de diffraction (\vec{G}) sur un cliché sont intenses (cliché obtenu expérimentalement par diffraction x, par exemple). Plus $V_B(\vec{G})$ est important, plus le pseudogap est profond.

En supposant que la différence en énergie entre deux phases est entièrement donnée par la différence en énergie de structure de bande, on peut écrire:

$$\Delta E_B = \Delta \left[\int_{-\infty}^{E_F} E n(E) dE \right] \quad (0.2)$$

avec E l'énergie et $n(E)$ la densité électronique.

On compare l'énergie de la situation avec des électrons libres (ligne pointillée, Fig. 0.1) et une situation avec les électrons presque libres (ligne continue, Fig. 0.1)). On obtient avec l'Eq. 0.2 un minimum si la singularité de Van Hove (et donc le pseudogap), se situe à proximité de l'énergie de Fermi E_F , qui correspond à l'énergie maximale des électrons à 0 K. Ce cas revient alors à la sphère de Fermi étant tangente aux plans de Bragg. La première zone de Brillouin est le volume compris dans les plans de Bragg et le contact de la sphère de Fermi avec la première zone de Brillouin, peut s'écrire comme une corrélation entre le moment de Fermi \vec{k}_F et \vec{G} , tel que la relation de Bragg est satisfaite:

$$2\vec{k}_F = \vec{G} \quad (0.3)$$

Plus la zone de Brillouin est sphérique, plus l'interaction avec la sphère de Fermi sera importante dans de nombreuses directions dans l'espace réciproque et donc le pseudogap dans la densité d'états intégrée sera profond.

En combinant les Eq. 0.1 et Eq. 0.3, on obtient une relation entre \vec{G} et e/a . Pour satisfaire cette relation et donc le rapport e/a , \vec{G} est adapté, ce qui revient à adapter la première zone de Brillouin et donc la structure. Ainsi on peut relier un choix de structure au rapport e/a .

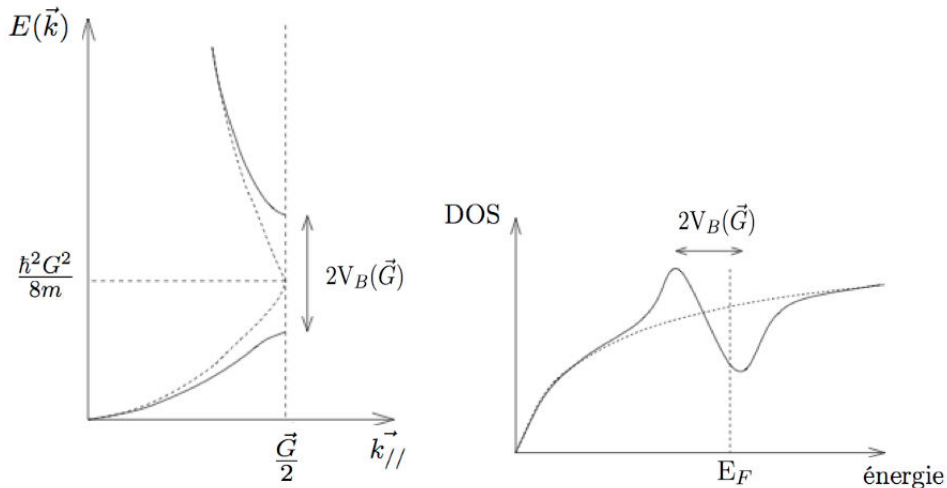


FIGURE 0.1: (gauche) Représentation schématique de l'énergie en fonction du vecteur d'onde dans la direction parallèle à \vec{G} (perpendiculaire aux plans de Bragg), (droite) densité d'états électronique en fonction de l'énergie. $V_B(\vec{G})$ correspond au potentiel de Bragg. La courbe en pointillé représente le comportement des électrons libres dans le métal. La courbe pleine représente les électrons presque libres diffractés par les plans de Bragg intenses. Une singularité de Van Hove est visible avec un pseudogap proche de l'énergie de Fermi E_F . Source: [23], avec figures légèrement modifiées.

On prend en compte maintenant le cas des alliages avec des métaux de transition, c'est-à-dire qui disposent d'une bande d . Raynor [27] prédit un transfert de charge de la bande sp à la bande d pour remplir les paires de spins incomplètes des TMs, et donc remplir la bande d . Il en résulte une valence apparente négative pour les atomes de TM (l'aluminium donne 3 électrons, Al^{+3} et par contre le cobalt accepte des électrons $Co^{-1.66}$ [27], valence apparente négative). Le problème rencontré est que dans les métaux, un transfert supérieur à 1 électron par atome engendre une énergie électrostatique trop élevée, ce qui n'est pas favorable.

Des calculs de combinaisons linéaires d'orbitales ("Linear Muffin-Tin Orbital", LMTO en anglais) montrent une augmentation de la DOS sp en dessous du niveau de Fermi due en partie à une hybridation $sp-d$. Ces états servent à remplir la bande d , ce qui explique la valence apparente négative des TMs, tout en gardant les électrons sp délocalisés. De plus, la valence dépend du composé. Dans le cas d' Al_5Co_2 , la valence de l'atome de cobalt est re-évaluée à -0.9 [27] (calcul LMTO).

Cette hybridation engendre une augmentation du potentiel diffractant $V_B(\vec{G})$ et un intervalle de vecteurs d'ondes affectés par la diffraction δk plus important. Ainsi, il existe plusieurs valeurs de \vec{G} , proches les unes des autres (*e.g.* plusieurs pics de diffraction avec une contribution majeure). Ces différentes valeurs de \vec{G} ($G^2 = h^2 + k^2 + l^2$), s'opposent donc à un ratio e/a unique. Dans ce cas, on prend en compte la bande d et on définit la concentration des électrons de valence ("valence electron concentration", VEC en anglais) qui devient le nouveau critère de stabilité (et non e/a).

Friedel *et al.* [26] propose un raisonnement alternatif où $2k_F > \vec{G}$, la sphère de Fermi englobe la zone de Brillouin, où la valence négative vient d'une sous estimation de la valence calculée avec $2k_F = \vec{G}$ (approche uniquement qualitative).

0.5 Propriétés et applications

Les CMAAs disposent de propriétés physiques intéressantes [28], comme par exemple:

- une résistivité électrique importante (qui augmente dans le cas d'un métal avec une température croissante, ce qui n'est pas le cas pour un quasicristal), avec des valeurs plus proches de celles des semi-conducteurs que des métaux [29].
- un renforcement mécanique, une dureté qui pour certains composés est proche de celle du silicium [30].
- un comportement fragile en fracture (différent des alliages simples) [20].
- une résistance à la corrosion due à une couche passivante en surface [29].
- une faible adhésion et un faible coefficient de frottement (composé Al-Cu-Fe par exemple) [31].
- un effet catalyseur (pour la réaction de semi-hydrogénation d'acétylène par exemple, section 0.6).

0.6 CMAAs et propriété catalytique

Les CMAAs ont montré de bons résultats en catalyse en général. La performance catalytique du composé, ou plutôt de sa(ses) surface(s), est attribuée à des petits ensembles atomiques contenant un métal de transition. Ceci est appelé le concept de site isolé [8] [11] [12].

Plus précisément, l'isolement d'un site d'adsorption pour C_2H_x avec $x \leq 3$, limite sa polymérisation en C_nH_m . Cette réaction devient possible si plusieurs sites sont à proximité les uns des autres [3], où les produits créés ne participent plus à la semi-hydrogénation d'acétylène (C_2H_2), et ainsi désactivent partiellement la surface. De plus, on réduit l'adsorption d'hydrogène atomique et on diminue ainsi la probabilité d'une hydrogénation d'éthylène (C_2H_4) en C_2H_x avec $x > 4$ (par exemple de l'éthyle, C_2H_5 qui est inutile pour la polymérisation et donc la production de plastique).

0.7 Le composé Al_5Co_2

Récemment, des aluminides comportant des métaux de transitions (Co, Fe) ont été identifiés comme candidats prometteurs en tant que catalyseurs pour des réactions d'hydrogénations hétérogènes. Un exemple est $Al_{13}Co_4$ [11], un approximant de la phase décagonale quasicristalline.

Al_5Co_2 dispose d'une composition chimique similaire de celle d' $Al_{13}Co_4$, légèrement plus riche en cobalt, ce qui semble intéressant en ce qui concerne les propriétés catalytiques. Des premières expériences [14] ont été réalisées afin d'étudier ses propriétés notamment en ce qui concerne la semi-hydrogénation d'acétylène.

0.7.1 La littérature

Cette sous-section a pour but de définir le contexte de ce travail en présentant succinctement les travaux précédents réalisés sur Al_5Co_2 .

Tout d'abord, le composé a été découvert pour la première fois en 1908 par Gwyer *et al.* [32].

Il est considéré comme approximant de la phase décagonale quasicristalline, précisé par Song *et al.* [33] en 1992. Il ne s'agit pas d'un approximant rationnel au sens de la méthode de coupe et projection, mais dans la mesure où le composé dispose d'un environnement local similaire (avec notamment des motifs en forme de pentagones d'aluminium sur la surface $(2\bar{1}0)$). Le ratio Al/TM (TM pour métal de transition) dans Al_5Co_2 est proche de celui dans d-Al-Co-Ni, un quasicristal décagonal [34] et de celui dans W-Al-Co-Ni, un approximant plus complexe [35] de cette phase décagonale. La distribution de liaisons est également similaire dans Al_5Co_2 par rapport à d-Al-Co-Ni [34].

La densité d'états électroniques (DOS) indiquant un pseudogap a été déterminée en 1997 [36], en utilisant des calculs TB-LMTO (de l'anglais "tight-binding" et "linear muffin-tin orbital" pour des calculs de combinaisons linéaires d'orbitales). Les règles de Hume-Rothery ont été appliquées et vérifiées [23]. La distribution de la densité électronique a été étudiée par diffraction de rayons x [37]. Les valences apparentes négatives des atomes de cobalt ont été estimées et comparées à l'aide de calculs de structure de bandes.

Une étude théorique concernant les liaisons chimiques a été réalisée en 2011, avec la méthode ELI ("Electron Localizability– Electron Density Approach" en anglais) [38]. Cette approche indique qu'il existe des liaisons de caractère covalent dans le composé, formant ainsi des motifs d'atomes fortement reliés entre eux. Plus précisément, il existe un motif tridimensionnel $(\text{Co}_1)(\text{Al}_3)_6$ et un motif bidimensionnel $(\text{Co}_2)_3(\text{Al}_2)_3$.

La stabilité et la structure de plusieurs systèmes Al-Co ont été étudiées par Mihalkovič *et al.* [39]. Les énergies de cohésion de différents composés ont été calculées afin de vérifier le diagramme de phase Al-Co. Le diagramme de phase Al-Co est présenté sur la Fig. 0.2 afin de situer le composé.

La première étude de surface, uniquement numérique, a été réalisée en 2011 [40] afin de déterminer les terminaisons de surface possibles. Ces calculs n'ont pu toutefois être confrontés à des résultats expérimentaux puisqu'aucun monocristal n'était disponible à cette date.

0.7.2 Le cristal et ses surfaces

Le composé Al_5Co_2 initialement rapporté dans la Ref. [32] cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (hexagonal, hP28, groupe d'espace 194) avec des paramètres: $a = b = 7.6717 \text{ \AA}$, $c = 7.6052 \text{ \AA}$ [43] [44] [45]. La maille unitaire comporte 5 positions atomiques inéquivalentes (Tab. 0.1).

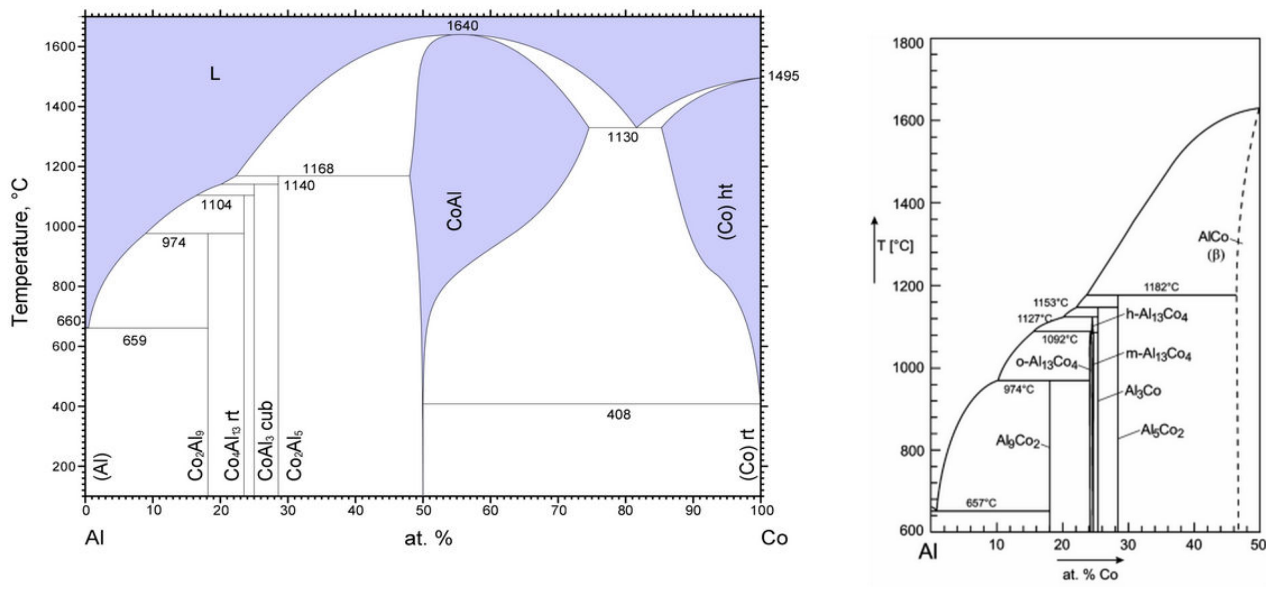


FIGURE 0.2: (gauche) Diagramme de Phase [41], en fonction du % at. de cobalt. Un domaine d'existence très restreint est observé pour Al_5Co_2 , (droite) diagramme de phase, partie riche en aluminium [42] (étude expérimentale).

Deux descriptions du système massif sont possibles:

- i) il peut être considéré comme un empilement de deux motifs [38], $(\text{Co}_1)(\text{Al}_3)_6$ et $(\text{Co}_2)_3(\text{Al}_2)_3$ (voir section 2.3.3), reliés entre eux par des atomes d' Al_1 (ces motifs sont visibles sur la Fig. 0.3 où les liaisons fortes sont représentées),
- ii) il peut être vu comme un empilement de plans dans la direction [001] ou [100]. Dans ces deux directions, on observe un empilement de plans plats ("flat", F) et de plans corrugués ("puckered", P), indexés sur la Fig. 0.3. Dans la directions [001], F comprend 7 atomes d'Al et P comprend 4 atomes de Co et 3 atomes d'Al. Dans la direction [100], F comprend 8 atomes d'Al et 4 atomes de Co et P comprend 12 atomes d'Al et 4 atomes de Co. On peut voir sur la Fig. 0.3, l'intersection de ces plans avec les motifs liés par les liaisons chimiques les plus fortes.

Le catalyseur peut être constitué de plusieurs surfaces d'orientations diverses sur lesquelles se produit la réaction chimique. Ainsi, trois orientations de faible indice (hkl) ont été considérées dans ce travail: (001), (100) et $(2\bar{1}0)$. La description en plans est particulièrement utile pour l'étude de ces surfaces et les orientations des surfaces sont indiquées sur la Fig. 0.3.

0.8 Références

- [1] *Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals, 2nd, Completely Revised Edition*, edited by O. G. Piringer and A. L. Baner (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).
- [2] M. Armbrüster, R. Schlögl, and Y. Grin, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15**, 034803 (2014).

TABLEAU 0.1: Notations de Wyckoff indiquant le nombre de sites inéquivalents dans le composé Al_5Co_2 . Le chiffre correspond à la multiplicité et la lettre donne des informations sur la symétrie du site.

Sites	Notations de Wyckoff
Al_1	2a
Al_2	6h
Al_3	12k
Co_1	2d
Co_2	6h

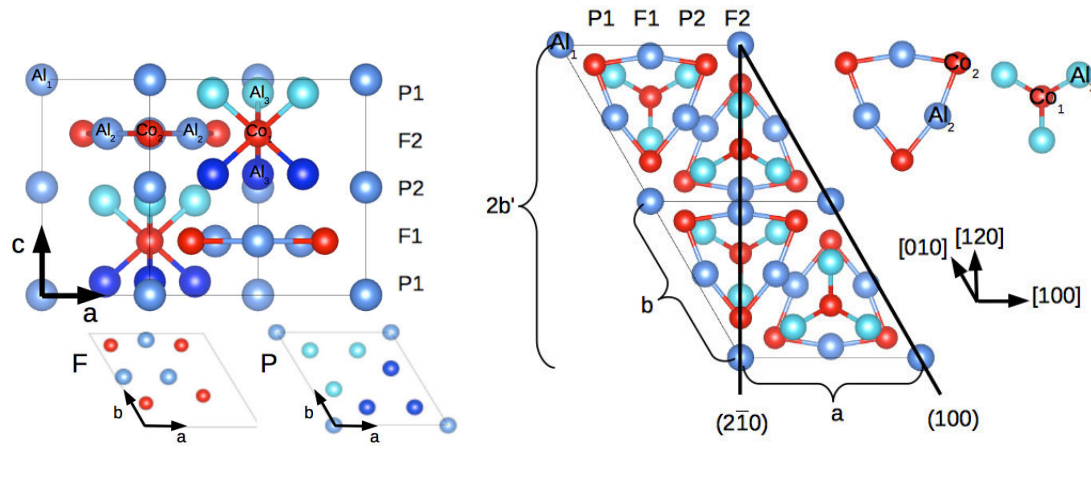


FIGURE 0.3: (gauche) Vue de profil de la surface (001). L'empilement des deux plans P et F est clairement visible. Ces plans sont détaillés. Les atomes d'aluminium du plan P ont différentes couleurs afin de les différencier plus facilement. (droite) Vue de profil (plan perpendiculaire à $[001]$) des surfaces (100) et $(2\bar{1}0)$ indiquant l'empilement de plans P et F (non détaillés ici, plans différents de ceux empilés dans la direction normale à la surface (001)). Les motifs $(\text{Co}_1)_3(\text{Al}_2)_3$ et $(\text{Co}_2)_3(\text{Al}_3)_6$ qui constituent le système massif sont représentés par des liaisons et sont détaillés. Les atomes de cobalt sont représentés en rouge et les atomes d'aluminium en bleu (avec différentes nuances en fonction de la position des atomes d'aluminium). Pour la surface $(2\bar{1}0)$, une distance de $2b'$ est nécessaire dans la direction $[120]$ pour décrire le système.

- [3] A. Borodzinski and G. C. Bond, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **48**, 91 (2006).
- [4] N. S. Schbib, M. A. Garcia, C. E. Gigola, and A. F. Errazu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 1496 (1996).
- [5] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Catal.* **312**, 232 (2014).
- [6] B. Didillon, T. Nguyen, P. Sarrazin, and C. Cameron, *Catalyseur d'hydrogénation sélective et procédé utilisant ce catalyseur*, 1997, eP Patent App. EP19,960,402,687.
- [7] G. Tréglia *et al.*, *Comp. Mater. Sci.* **15**, 196 (1999).
- [8] K. Kovnir *et al.*, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **8**, 420 (2007).
- [9] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Phys. Chem. C.* **118**, 12285 (2014).
- [10] L. Piccolo, *Chem. Commun.* **49**, 9149 (2013).
- [11] J. Ledieu. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 076102 (2013).

- [12] M. Armbrüster *et al.*, Nat. Mater **11**, 690 (2012).
- [13] M. Gajdoš, A. Eichler, and J. Hafner, J. Phys-Condens. Mat. **16**, 1141 (2004).
- [14] M. Armbrüster, 2014, private communication.
- [15] M. Meier *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 085414 (2015).
- [16] M. Meier *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 075412 (2016).
- [17] M. Meier *et al.*, (to be submitted).
- [18] W. Steurer, in *Physical Metallurgy (Fifth Edition)*, edited by D. E. L. Hono (Elsevier, Oxford, 2014), pp. 1 – 101.
- [19] F. Stein, M. Palm, and G. Sauthoff, Intermetallics **12**, 713 (2004).
- [20] *Complex Metallic Alloys: Fundamentals and Applications*, edited by J.-M. Dubois and E. Belin-Ferré (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [21] C. L. Henley, M. de Boissieu, and W. Steurer, Phil. Mag. **86**, 1131 (2006).
- [22] U. Grimm, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci **71**, 258 (2015).
- [23] G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen-Manh, and D. Mayou, Prog. Mater Sci. **50**, 679 (2005).
- [24] U. Mizutani, *Introduction to the electron theory of metals* (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- [25] N. F. Mott and H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys* (Clarendon Press, Oxford, 1936).
- [26] J. Friedel, Helv. Phys. Acta **61**, 538 (1988).
- [27] G. V. Raynor, Prog. Met. Phys. **1**, 1 (1949).
- [28] J.-M. Dubois, Chem. Soc. Rev. **41**, 6760 (2012).
- [29] *Quasicrystals: Current Topics*, edited by E. Belin-Ferré, C. Berger, M. Quiquandon, and A. Sadoc (World Scientific Publishing, Singapore, 2000).
- [30] L. Bresson, in *Lectures on Quasicrystals*, edited by F. Hippert and D. Gratias (Les Éditions de Physiques, Les Ulis, 1994).
- [31] J.-M. Dubois, in *New Horizons in Quasicrystals: Research and Applications*, edited by A. I. Goldman, D. J. Sordelet, P. A. Thiel, and J.-M. Dubois (World Scientific Publishing, Singapore, 1997).
- [32] A. Gwyer, Z. Anorg. Chem. **57**, 113 (1908).

-
- [33] S. Song and E. R. Ryba, *Phil. Mag. Lett.* **65**, 85 (1992).
- [34] M. Mihalkovič, H. Elhor, and J.-B. Suck, *Phys. Rev. B* **63**, 214301 (2001).
- [35] K. Sugiyama, S. Nishimura, and K. Hiraga, *J. Alloys Compd.* **342**, 65 (2002).
- [36] E. Belin-Ferré *et al.*, *J. Phys-Condens. Mat.* **9**, 9585 (1997).
- [37] K. Yamamoto, M. Jono, and Y. Matsuo, *J. Phys-Condens. Mat.* **11**, 1015 (1999).
- [38] A. Ormeci and Y. Grin, *Isr. J. Chem.* **51**, 1349 (2011).
- [39] M. Mihalkovič and M. Widom, *Phys. Rev. B* **75**, 014207 (2007).
- [40] S. A. Villaseca, J. M. Dubois, and É. Gaudry, *Phil. Mag.* **91**, 2894 (2011).
- [41] H. Ohtani, in *Al-Co Phase Diagram*, edited by P. Villars, H. Okamoto, and K. Cenzual (ASM Alloy Phase Diagrams Database, <http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>, ASM International, Materials Park, OH, 2006).
- [42] T. Gödecke and M. Ellner, *Z. Metallkd.* **87**, 854 (1996).
- [43] A. J. Bradley and G. C. Seager, *J. Inst. Met.* **64**, 81 (1937).
- [44] U. Burkhardt, M. Ellner, Yu. Grin, and B. Baumgartner, *Powder Diffr.* **13**, 159 (1998).
- [45] K. W. Richter and D. T. Gutiérrez, *Intermetallics* **13**, 848 (2005).

Chapitre 1

Méthodes expérimentales et numériques

1.1	Introduction	16
	Méthodes expérimentales	17
1.2	Croissance du cristal	17
1.3	Expériences sous ultra-vide (UHV)	18
1.3.1	Préparation des surfaces	18
1.3.2	Diffraction d'électrons lents (LEED)	18
1.3.3	Microscopie à effet tunnel (STM)	19
1.3.4	Spectroscopie de photoélectrons (XPS - UPS)	20
1.3.5	Dosage	22
1.4	Chaleur spécifique à pression constante (C_p)	22
	Méthodes numériques	23
1.5	Simulation d'une surface: "slab"	24
1.5.1	Définition	24
1.5.2	Influence de la terminaison sur les critères des slabs	25
1.6	Calculs thermodynamiques	27
1.6.1	Énergie de cohésion et énergie de formation	27
1.6.2	Défauts simples et lacunes doubles	28
1.6.3	Domaine de validité de μ_{Al} pour les surfaces d' Al_5Co_2	29
1.7	Calculs électroniques	30
1.7.1	Densité d'états électroniques (DOS)	30
1.7.2	Transfert de charges et isodensité	30
1.7.3	Simulation d'images STM - Approximation de Tersoff-Hamann (T-H)	31

1.8	Calculs vibrationnels	32
1.8.1	Densité d'états vibrationnels (VDOS)	32
1.8.2	Bandes de dispersion	33
1.9	Énergie libre de surface et stabilité	33
1.10	Chaleur spécifique à volume constant (C_v, calcul)	36
1.11	Réactivité d'une surface	37
1.11.1	Énergie d'adsorption	37
1.11.2	Nudged Elastic Band (NEB)	38
1.11.3	Activité et Sélectivité	40
1.11.4	Moment magnétique, moment dipolaire et interactions Van der Walls (VdW)	42
1.12	Conclusion	43
1.13	Références	43

1.1 Introduction

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales et numériques utilisées. Les méthodes expérimentales comprennent la croissance du cristal, les techniques d'analyses de surfaces sous ultra-vide ("ultra high vacuum", UHV en anglais) et les mesures de chaleur spécifique. Les méthodes numériques sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ("density functional theory", DFT en anglais) qui est développée en appendice A. La combinaison de ces deux approches correspond au travail effectué dans cette thèse.

Les divers calculs réalisés dans ce travail ainsi que toutes les formules appliquées sont détaillés dans ce chapitre. Les fichiers d'entrée des calculs peuvent être trouvés en appendice D.



FIGURE 1.1: Photo du cristal de plusieurs centimètres de long.

Méthodes expérimentales

1.2 Croissance du cristal

La croissance d'un grain mono-cristallin d' Al_5Co_2 peut être réalisée à partir d'une solution riche en aluminium en dessous de sa température de transformation péritectique de 1426 K, ou 1153°C, Fig. 0.2(droite).

La composition initiale de la solution a été sélectionnée d'après le diagramme de phase ($\text{Al}_{76}\text{Co}_{24}$). Un lingot a été obtenu par fusion des constituants métalliques dans un four à induction sous une pression de 0.8 bar d'argon (Ar).

L'échantillon ainsi obtenu a été placé ensuite dans un four Czochralski sous atmosphère d'argon (700 mbar, Ar (5.0 grade)). Un petit mono-cristal avec une orientation inconnue, obtenu à la suite d'une expérience de croissance précédente, est utilisé comme germe: il est mis en contact avec le liquide à 1400-1426K puis éloigné avec une vitesse de tirage de 2 mm.h⁻¹. Le résultat est un mono-cristal de 1 cm de diamètre et de plusieurs centimètres de longueur. Le cristal est représenté sur la Fig. 1.1.

L'homogénéité du cristal a été vérifiée grâce à une analyse EDX ("Energy Dispersive X-ray analysis" en anglais). La composition trouvée est en accord avec le domaine de composition du composé Al_5Co_2 , *i.e.* $\text{Al}_{71.1-72.0}\text{Co}_{28.9-28}$ [1] [2].

Pour les études de structure des surfaces, des échantillons orientés perpendiculairement à [001], perpendiculairement à [100] et formant un angle de 30° avec [100] ont été réalisés, présentant respectivement une surface (001), (2 $\bar{1}$ 0) et (100). La méthode de diffraction Laue en retour ("back Laue reflection" en anglais) a été utilisée pour obtenir les orientations désirées. Les échantillons ont ensuite été polis (0.25 μm , taille de grain du diamant).

Un autre échantillon, $1.72 \times 2.64 \times 2.78 \text{ mm}^3$ (55 mg) a été préparé pour les mesures de chaleur spécifique (section 1.4).

La croissance et la préparation des échantillons ont été réalisées par M.-C. de Weerd au sein de l'équipe.

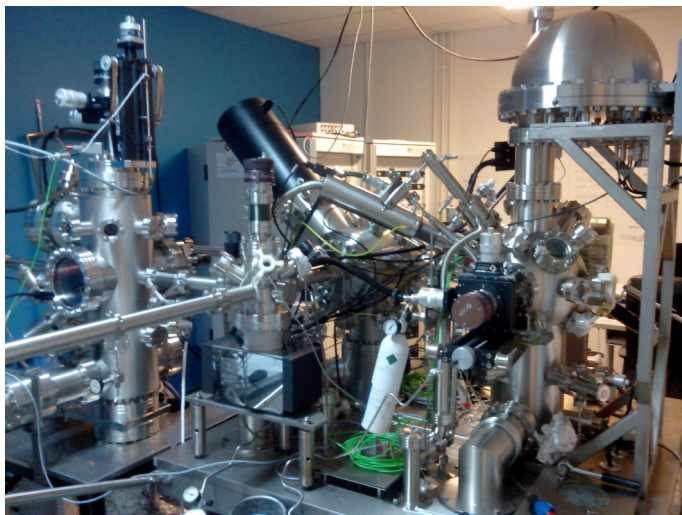


FIGURE 1.2: Photo de la chambre ASURE ("Alliage SURface RÉactivité") où ont été obtenu la plupart des résultats.

1.3 Expériences sous ultra-vide (UHV)

Les expériences ont été réalisées dans la chambre ultra-vide ASURE ("Alliage SURface RÉactivité", Fig. 1.2). Cette chambre dispose d'une pression de base de 10^{-11} mbar et de divers instruments de préparations et d'analyses de surfaces.

1.3.1 Préparation des surfaces

Les échantillons sont montés sur des plaques de tantale (Ta) et insérés dans la chambre UHV. Les surfaces sont préparées par des cycles de bombardement/recuit. C'est-à-dire qu'elles sont bombardées par des ions Ar^+ à 1.5 kV puis recuites pendant 1h à 973 K (sauf si précisé autrement). Cette procédure permet d'obtenir des surfaces propres, exemptées de toute contamination (C, O, ...).

1.3.2 Diffraction d'électrons lents (LEED)

La diffraction d'électrons lents ("low energy electron diffraction", LEED en anglais) permet d'étudier la périodicité et la symétrie de la surface par diffraction d'un faisceau incident d'électrons monochromatiques de faible énergie (20 - 400 eV). On utilise un LEED de quatre grilles où la première et la quatrième grilles sont à la masse pour éviter tout champ parasite, la deuxième et la troisième grilles sont reliées et portées à un potentiel retardateur. Un écran fluorescent avec un angle solide de 120° et avec un potentiel de quelques kV qui accélère les électrons (rediffusés élastiquement, énergie conservée) filtrés par les grilles, est placé juste derrière les grilles.

En étudiant le cliché de diffraction (espace réciproque), plus précisément l'intensité des spots de diffraction mêmes, on peut en déduire l'arrangement atomique en surface. Cette dernière technique constitue le LEED I(V), où les intensités des tâches de diffraction sont enregistrées avec une caméra CCD en fonction de l'énergie des électrons incidents. Les expériences LEED I(V) ont été effectuées à Penn State (US), à température ambiante et à 134 K, en utilisant HOTLEED (programme interne) pour l'acquisition des clichés de diffraction. Les courbes d'intensités ont ensuite été extraites avec EASYLEED [3]. Les analyses de structures sont faites avec SATLEED [4], où les courbes d'intensités calculées sont comparées avec les courbes expérimentales, en utilisant le facteur de Pendry R [5].

Les paramètres de maille sont obtenus à partir du cliché de diffraction dans l'espace réciproque avec:

$$\begin{aligned}\vec{x}_i \cdot \vec{x}_j^* &= 2\pi\delta_{ij} \\ x_i x_j^* \cos(\widehat{x_i x_j^*}) &= 2\pi\delta_{ij}\end{aligned}\quad (1.1)$$

où \vec{x}_i , $i = 1, 2, 3$, les vecteurs définissant la maille élémentaire et \vec{x}_j^* , $j = 1, 2, 3$, les vecteurs définissant la maille élémentaire dans l'espace réciproque. $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$, $= 0$ si $i \neq j$.

Pour la maille hexagonale d' Al_5Co_2 , on obtient en particulier:

$$ab^* \cos(\widehat{ab^*}) = 0 \quad (1.2)$$

On en déduit que b^* est perpendiculaire à a , et on peut aussi écrire:

$$\begin{aligned}b &= \frac{2\pi}{b^* \cos(\widehat{bb^*})} \\ b &= \frac{2\pi}{b^* \cos(30^\circ)} \\ a &= \frac{2\pi}{a^* \cos(30^\circ)}\end{aligned}\quad (1.3)$$

où a^* et b^* sont calibrés avec un cliché de diffraction de référence d'une surface Ag(111) obtenu dans des conditions expérimentales identiques. $\widehat{bb^*}$ est égal à 30° pour une maille hexagonale.

1.3.3 Microscopie à effet tunnel (STM)

La microscopie à effet tunnel ("scanning tunneling microscopy", STM en anglais) permet d'obtenir la distribution des électrons en surface (espace direct). On peut en déduire les positions et l'arrangement des atomes de surface.

Plus précisément, la technique consiste à balayer la surface avec une pointe (idéalement constituée d'un seul atome à son extrémité) approchée de celle-ci et en maintenant un courant, appelé courant tunnel I_t , constant entre la pointe et la surface. Les électrons traversent l'espace entre la surface et la pointe par effet

tunnel (la surface n'est pas endommagée par la pointe, pas de contact direct). La distance pointe-surface est constamment ajustée à l'aide de matériaux piézo-électriques, afin de maintenir le courant constant, obtenu en appliquant une tension, appelée V_b , entre la pointe et la surface. $V_b > 0$ si les électrons des états occupés de la pointe se déplacent vers les états non occupés de la surface et $V_b < 0$ si les électrons des états occupés de la surface se déplacent vers les états non occupés de la pointe (V_b typiquement de -2 à $+2$ V). On peut ainsi étudier la dépendance de I_t en fonction de V_b .

En considérant E_F l'énergie de Fermi de la surface, on peut écrire le courant tunnel I_t comme la somme de deux courants [6]:

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} |M|^2 \left[\underbrace{\rho_P(E + V_b) f(E + V_b)}_{\text{états remplis de la pointe}} \underbrace{\rho_S(E)(1 - f(E))}_{\text{états vides de la surface}} \right] dE \quad (1.4)$$

$$+ \underbrace{\rho_P(E + V_b)(1 - f(E + V_b))}_{\text{états vides de la pointe}} \underbrace{\rho_S(E)f(E)}_{\text{états remplis de la surface}} \quad] dE \quad (1.5)$$

avec e la charge de l'électron, \hbar la constante de Planck réduite, ρ_P la densité électronique de la pointe, ρ_S la densité électronique de la surface, M la matrice couplant les états de la pointe et les états de la surface et $f(E)$ la distribution de Fermi-Dirac:

$$\frac{1}{1 + e^{E/k_B T}} \quad (1.6)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

Cette expression comporte le courant dominant, c'est-à-dire pour $V_b > 0$, un courant des états remplis de la pointe vers les états vide de la surface et le second courant opposé qui est plus faible.

Nous utilisons des pointes réalisées à l'institut, à partir de fils de tungstène (W) par attaque électrochimique.

1.3.4 Spectroscopie de photoélectrons (XPS - UPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X permet d'analyser la composition chimique de la surface du composé pour les éléments $Z \geq 3$ (H et He ont de très faibles sections efficaces de photoionisation). Une source UV est employée pour étudier la région proche de l'énergie de Fermi, E_F . Une source Mg $K \alpha$ (1253.6 eV) est utilisée pour les rayons X. Mg $K \alpha$ dispose d'une résolution de 0.65 eV, comparé à 0.85 eV pour Al $K \alpha$. Cette résolution dépend aussi de l'ouverture de l'analyseur.

Un électron émis de la surface avec une certaine énergie cinétique est retardé à l'entrée de l'analyseur afin que son énergie corresponde à E_{pass} , l'énergie de passage de l'analyseur. Le retard est obtenu en appliquant des tensions sur un système de lentilles qui peut être ajusté en fonction de l'énergie cinétique initiale des électrons, de cette manière on obtient un spectre complet de l'énergie cinétique des électrons émis. Cette

méthode permet d'obtenir une bonne résolution sans perdre de sensibilité, c'est-à-dire sans pertes d'électrons et en diminuant la taille de l'analyseur.

Les rayons X ne sont pas filtrés (pas une source monochromatique). Pour cette raison, on peut observer des satellites, c'est-à-dire des pics photoélectriques que l'on peut retrouver à une certaine distance du pic principal. Les positions et intensités relatives sont données dans Tab. 1.1. En utilisant ces données, les satellites de la source (α_3 à β) sont supprimés.

TABLEAU 1.1: Positions et intensités relatives des satellites pour une source Mg $K \alpha$ [7].

	$\alpha_{1,2}$ (doublet)	α_3	α_4	α_5	α_6	β
Écart (eV)	0	8.4	10.1	17.6	20.6	48.7
Intensités relatives	100	8.0	4.1	0.6	0.5	0.5

En soustrayant un fond ("background" en anglais) de Shirley pour le spectre Al $2p$ et un fond Touggard (plus approprié dans ce cas [8]) pour le Co $2p$, nous avons obtenu les aires utilisées pour le calcul de la composition chimique. Les aires ont été paramétrées avec des données (comme la séparation entre $p_{1/2}$ et $p_{3/2}$, le ratio des aires entre $p_{1/2}$ et $p_{3/2}$ et les largeurs à mi-hauteur "fwhm") obtenues en partie de la base de données du NIST (National Institute of Standards and Technology) [9].

La composition (en % at., pourcentage atomique) en aluminium est donnée par:

$$\% \text{ at. Al} = \frac{\frac{\text{aire}_{Al2p}}{N_{Al2p}}}{\frac{\text{aire}_{Al2p}}{N_{Al2p}} + \frac{\text{aire}_{Co2p}}{N_{Co2p}}} \times 100 \quad (1.7)$$

$$N_{X2p} = \lambda_{X2p} \sigma_{X2p} ATF_{X2p} \quad (1.8)$$

avec aire_X l'aire de l'état X , N_X le terme de correction, σ_{X2p} la section efficace de photoionisation de l'état $X2p$ ("atomic subshell" en anglais), ATF_{X2p} la correction liée à l'analyseur et λ_{X2p} le libre parcours moyen inélastique (IMFP) d'un photon d'énergie cinétique E_k dans le solide. Les valeurs de λ_{X2p} sont calculées en utilisant l'approximation suivante [10] [11]:

$$\lambda_{X2p} = 538 d_X E_{k-X2p}^{-2} + 0.13 \sqrt{d_X^3 E_{k-X2p}} \quad (1.9)$$

avec d_X le diamètre atomique de l'élément X (en Å), E_{k-X2p} l'énergie cinétique de l'état $X2p$ (en eV). La correction liée à l'analyseur utilisé ici est donnée par:

$$ATF_{X2p} = \frac{a^2}{(a^2 + R_{X2p}^2)^b} \quad (1.10)$$

avec a et b des paramètres donnés par le constructeur: respectivement 7.867 et 0.3955, $R_{X2p} = E_{k-X2p}/E_{pass}$ où E_{pass} est l'énergie à laquelle les électrons sont détectés, typiquement 10 eV.

En modifiant l'angle d'incidence ("take-off angle" en anglais), on peut modifier la profondeur étudiée. Ainsi, on peut ou non mettre en évidence le phénomène de ségrégation, qui consiste en un enrichissement d'une

espèce chimique en surface (*e.g.* généralement un enrichissement d'aluminium pour les binaires Al-TM, avec TM un métal de transition).

1.3.5 Dosage

On dispose également du montage expérimental pour doser des molécules sur la surface. Des dosages d'éthylène (C_2H_4) ont été réalisés afin d'étudier les propriétés d'adsorption. Les dosages sont exprimés en Langmuir (L) avec 1 L qui correspond à une exposition de 1 sec à une pression de $1.0 \cdot 10^{-6}$ torr. L'acétylène n'est pas dosé pour des raisons de sécurité, ce gaz étant explosif.

1.4 Chaleur spécifique à pression constante (C_p)

La chaleur spécifique à pression constante, C_p , a été mesurée en utilisant un système PPMS ("Quantum Design Physical Property Measurement System") avec un calorimètre de relaxation thermique automatique. Le domaine de température étudié est de 2 K à 30 K. Pour un composé non magnétique, la chaleur spécifique peut être écrite comme:

$$C(T) = C_{latt}(T) + C_{el}(T) \quad (1.11)$$

avec $C_{latt}(T) = \alpha T^3$ la contribution du réseau ("lattice" en anglais) ou phonons et $C_{el}(T) = \gamma T$ la contribution électronique, valable à basse température ($2 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$) - dans l'approximation de Debye.

Expérimentalement, on mesure $C_p(T)$, ce qui nous donne accès à α et γ en traçant $C_p(T)/T$ en fonction de T^2 : $C_p(T)/T = \gamma + \alpha T^2$. Une fois ces coefficients connus, on peut calculer la densité d'états électroniques à l'énergie de Fermi ($n(E_F)$) et la température de Debye (Θ_D), dans le modèle de Debye avec:

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 n(E_F) \quad (1.12)$$

et:

$$\Theta_D = \left(\frac{12\pi^4 R}{5\alpha} \right)^{1/3} \quad (1.13)$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits et k_B la constante de Boltzmann.

Méthodes numériques

La théorie de la fonctionnelle de la densité est - comme le nom l'indique - une méthode de calcul centrée sur la densité électronique. Il s'agit d'une des théories les plus utilisées en physique de la matière condensée et elle est *ab initio*, c'est-à-dire exacte dans son principe même si l'implémentation numérique engendre certaines approximations. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [12] (1964) et l'approche de Kohn-Sham [13] (1965) ont permis d'établir la théorie et ont ouvert la voie à la méthode DFT actuellement utilisée. En pratique, le code VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package) [14] est utilisé.

La théorie est détaillée en appendice A, ainsi que la précision des paramètres dérivés de l'implémentation numérique. Cette précision est de $0.06 \text{ eV}\cdot\text{at}^{-1}$, obtenue pour la densité du maillage de points k et l'énergie de cut-off choisies (k -points $(8\times 8\times 8)$ et $E_{cut} = 450 \text{ eV}$).

Pour tous les calculs effectués (sauf si mentionné), le spin a été considéré, même si son impact sur l'énergie totale du système Al_5Co_2 est faible.

Pour pouvoir comparer les calculs avec les données expérimentales, il faut simuler des surfaces (section 1.5). Les différentes surfaces créées sont alors étudiées, leur structure électronique et leur stabilité évaluées (section 1.7.1, section 1.7.3 et section 1.9). Une fois la structure clairement établie, on évalue la réactivité de ces surfaces (section 1.11.1 et section 1.11.2).

Toutes les énergies sont référencées par rapport aux atomes libres (énergies de cohésion) en utilisant:

$$E^X = E^{Xnr} - N_{Al}^X E_{Al}^{isol} - N_{Co}^X E_{Co}^{isol} \quad (1.14)$$

avec E^{Xnr} l'énergie non référencée (*nr*) du système X , $N_{Al/Co}^X$ correspond au nombre d'atomes d'aluminium ou de cobalt dans le système X et $E_{Al/Co}^{isol}$ est l'énergie d'un atome d'aluminium ou de cobalt seul dans une cellule parallélépipédique (de $12\times 11\times 10 \text{ \AA}^3$). Les états p et d peuvent être affectés par la symétrie de la cellule (les états s sont sphériques et peu sensibles), ce qui peut engendrer une dégénérescence et une déformation des niveaux d'énergie. Une cellule à symétrie brisée, utilisée ici, permet de contourner ce problème. Les énergies E_X^{isol} sont données dans Tab. 1.2.

TABLEAU 1.2: Énergies des atomes isolés.

Systèmes	Nombres d'atomes	Énergies (eV)
isolé Al	1	-0.243
isolé Co	1	-1.970

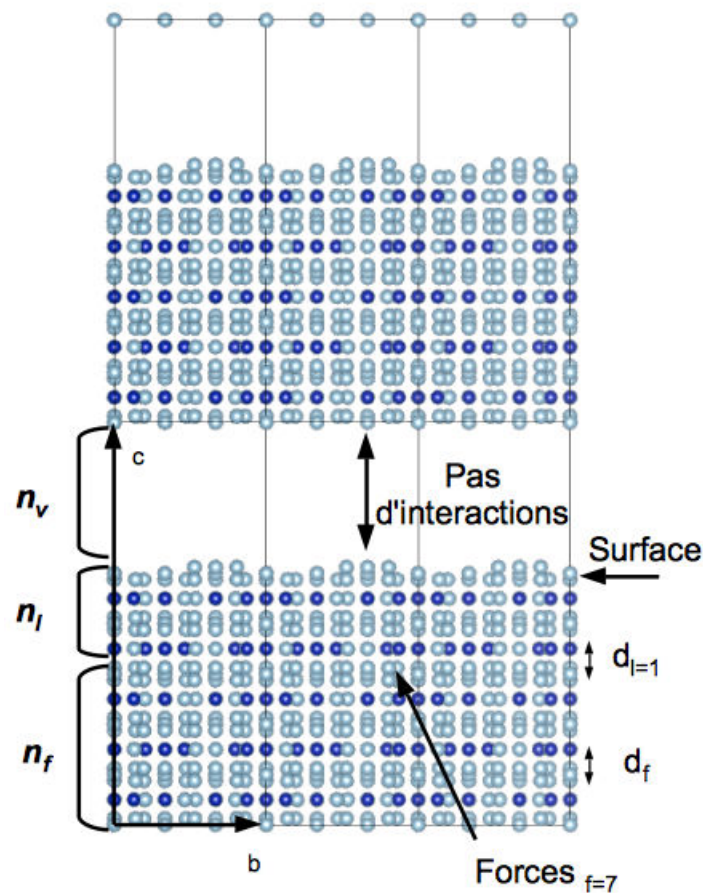


FIGURE 1.3: Slab asymétrique utilisé pour la surface (001), avec $(n_f + n_l + n_v) = (7 + 4 + 5)$ et avec une maille (3×2) selon (\vec{b}, \vec{c}) .

1.5 Simulation d'une surface: "slab"

1.5.1 Définition

En considérant les conditions aux limites périodiques, la maille définie est reproduite dans les trois directions de l'espace. Pour étudier une surface, on a recours à ce que l'on appellera dans la suite un "slab" (de l'anglais, qui signifie bloc). Il s'agit d'un empilement de n plans d'atomes avec un espace de n_v plans vides comme indiqué sur la Fig. 1.3 pour la surface (001). Les n plans sont de deux types: les plans fixés (n_f) simulant le système massif et les plans libres de relaxer (n_l). Les slabs utilisés dans notre travail sont asymétriques (sauf si précisé autrement). On notera un slab comme: $(n_f + n_l + n_v)$.

Les dimensions du slab sont optimisées en considérant les différents critères suivants:

- un espace vide n_v dans la direction normale à la surface considérée, qui doit être suffisant pour minimiser les interactions entre slabs voisins. Des tests ont été réalisés pour les trois surfaces avec $n_f = 4$, $n_l = 0$ (Fig. 1.4). Une précision de 1.3 meV pour la surface (001) et une précision inférieure à 1 meV pour les deux

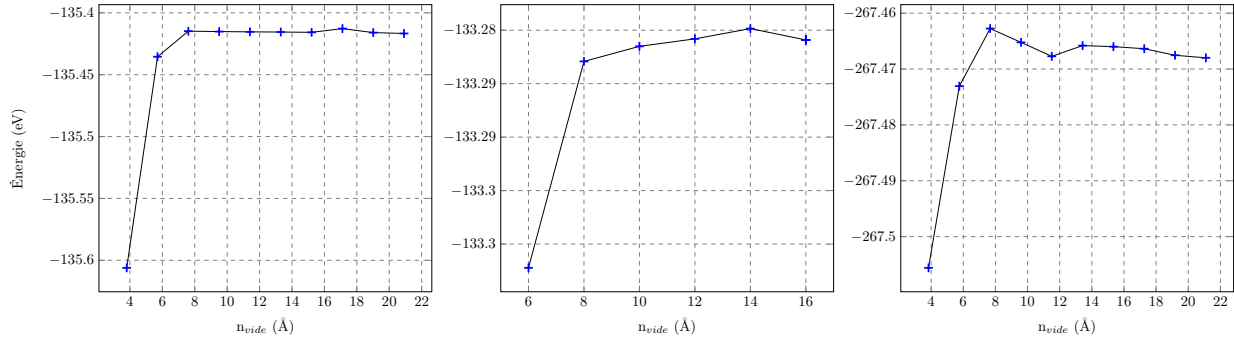


FIGURE 1.4: Énergies des slabs ((001), (100) et $(2\bar{1}0)$ de gauche en droite) en fonction de l'épaisseur du vide n_v utilisée, exprimée en Å.

autres orientations est atteinte pour un vide n_v de 5 plans, soit environ 11.5 Å de vide. Ces valeurs sont obtenues en comparant l'énergie du système avec $n_v = 5$ avec l'énergie du système avec la valeur de n_v maximale prise en compte dans notre étude.

- une distance inter-plans entre le dernier plan rigide et le premier plan libre $d_{l=1}$, qui doit être proche de la distance d_f , la distance inter-plans dans le système massif: $\frac{|d_{l=1}-d_f|}{d_{l=1}}$ faible.

- les forces subies par les atomes du dernier plan fixe sont faibles (forces $_{f=7}$ pour (7 + 4 + 5) sur la Fig. 1.3). Des tests ont été réalisés pour la surface (001) (Fig. 1.5), afin de déterminer n_f et n_l . Un total (n) de 11 plans ou 12 plans (terminaison respectivement P ou F, voir section 0.7.2) montrent des forces de l'ordre d'environ **0.06 eV/Å** et une relaxation $\frac{|d_{l=1}-d_f|}{d_{l=1}}$ inférieure à **0.02 %**. Sur la Fig. 1.5, ce sont les premières configurations dont tous les paramètres sont acceptables. Le ratio idéal de plans fixes (n_f/n) est d'environ **64 %** (7 sur 11 plans fixés).

Il est difficile de comparer des slabs de tailles différentes. Pour cette raison, les énergies totales sont normalisées par le nombre d'atomes: $E_{total}/N_{at.}$.

On obtient donc: $\Delta E_{vide} \sim 1$ meV, la précision due à n_v et $\Delta E_{taille} = 17 - 33$ meV.at $^{-1}$, la précision due à la taille du slab. En effet, il y a 17 meV.at $^{-1}$ de différence entre un slab (7 + 5 + 5) et un slab (7 + 7 + 5), 33 meV.at $^{-1}$ entre (7 + 4 + 5) et (7 + 6 + 5). Les slabs (7 + 7 + 5) et (7 + 6 + 5) sont les plus grands slabs étudiés ici (limités en taille pour des raisons de temps de calcul).

On utilise des slabs similaires pour les surfaces (100) et $(2\bar{1}0)$: n_v de ~ 11.5 Å, n_f équivalent ~ 64 % de n .

1.5.2 Influence de la terminaison sur les critères des slabs

La terminaison d'une surface, plus précisément sa densité atomique et sa composition chimique, a une influence conséquente sur les forces sur le dernier plan fixe ou encore sur la distance inter-plans $d_{l=1}$. Ainsi, les critères obtenus avec les tests précédents dont les terminaisons correspondent à des troncatures de plans

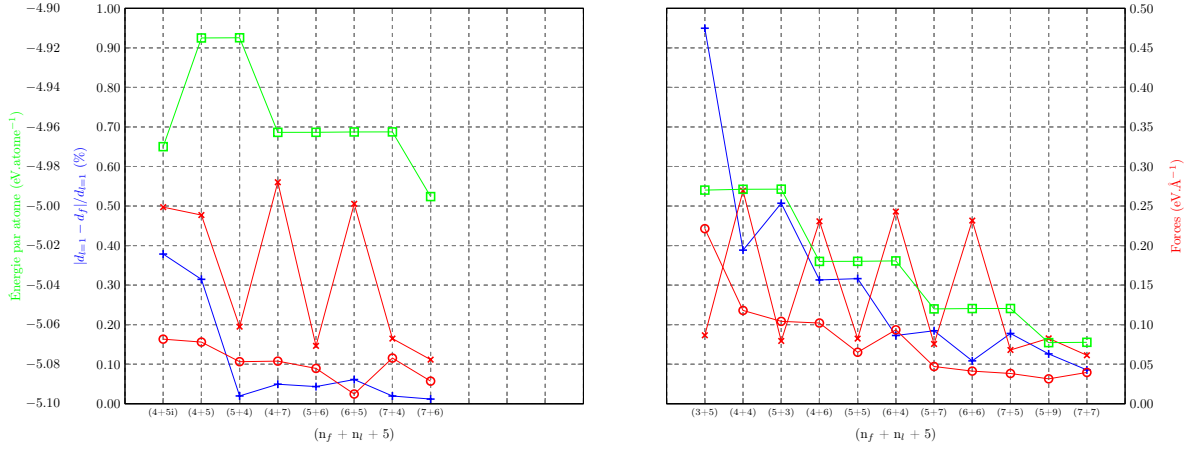


FIGURE 1.5: (gauche) Slabs (001) avec une terminaison P. (droite) Slabs avec une terminaison F. $\frac{|d_{l=1} - d_f|}{d_{l=1}}$ (%), "+" bleu), énergie par atome (eV.at⁻¹, "□" vert), forces (eV.Å⁻¹, ⊥ "o" rouge, // "x" rouge) en fonction des slabs ($n_f + n_l + 5$).

TABEAU 1.3: Paramètres en fonction de la terminaison de la surface. $\frac{|d_{l=1} - d_f|}{d_{l=1}}$ en %, forces en eV.Å⁻¹.

Terminaisons	$\frac{ d_{l=1} - d_f }{d_{l=1}}$	Forces ⊥	Forces //	Forces totales
P complète (001)	0.02	0.06	0.08	0.10
$P(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (001) ¹	0.36	0.04	0.04	0.06
P_B modèle (2 $\bar{1}0$) ²	0.01	0.03	0.06	0.07
A^{+1} modèle (100) ²	0.04	0.08	0.08	0.11

¹Modèle avec 6 atomes d'aluminium manquants en surface qui reproduit bien les résultats expérimentaux, section 3.2

²Modèles structuraux proposés pour les surfaces (100) et (2 $\bar{1}0$), détails section 3.4 et section 3.3

complets du système massif, ne sont pas les critères obtenus pour les modèles structuraux proposés pour les surfaces (001), (100) et (2 $\bar{1}0$).

Étant donné cette influence, nous avons ré-évalué la précision de nos calculs en utilisant les slabs avec les terminaisons qui correspondent aux surfaces observées expérimentalement. On remarque que la terminaison moins dense dispose d'une configuration moins favorable. Les surfaces sont présentées dans le chapitre 3 et les critères correspondants sont donnés dans le Tab. 1.3.

Les slabs utilisés sont résumés dans le Tab. 1.4 en fonction du calcul effectué. Dans certains cas (toujours précisé), les slabs sont simplifiés à environ 150 atoms pour diminuer le temps de calcul (exemple: calculs d'énergies d'adsorption, calculs de réactivité (section 1.11.2) ou certains calculs de densités d'états électroniques (section 1.7.1)).

La surface (100) dispose d'une multitude de terminaisons possibles car il n'y pas d'empilement de plans dans la direction normale à la surface. En fonction de la terminaison, la taille du slab peut varier allant jusqu'à une variation de $a \times \cos(30^\circ)$ avec a le paramètre de maille (30° , angle entre a et la normal à la surface

TABLEAU 1.4: Quelques exemples de slabs qui sont utilisés pour simuler les surfaces (001), (100) et (2 $\bar{1}0$). Y figurent les slabs simplifiés à ~ 150 atomes ou non simplifiés, avec les terminaisons reproduisant les résultats expérimentaux (chapitre 3 P $_{6}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$, P $_B$, A $^{+1}$), utilisés en fonction des calculs réalisés (le dernier plan libre est plus ou moins incomplet pour reproduire les données expérimentales, ceci n'est pas pris en compte dans la notation des slabs). n_f , n_l et n_v sont donnés en nombre de plans. Uniquement le slab A $^{+1}$ est donné en Å, car il n'y a pas d'empilement de plans dans la direction normale à la surface (100). Les terminaisons P et F sont également données à titre comparatif.

Terminaisons	$(n_f + n_l + n_v)$	Énergies ¹	STM ²	DOS ³	Ads ⁴	NEB ⁵	N_{at} ⁶
(001) P	(7 + 4 + 5)	x					74
(001) F	(7 + 5 + 5)	x					81
(001) P $_{6}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$	(7 + 4 + 5)	x	x				216
(001) P $_{6}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$	(4 + 3 + 5)			x	x	x	132
(2 $\bar{1}0$) P	(7 + 5 + 5)	x					168
(2 $\bar{1}0$) F	(7 + 4 + 5)	x					152
(2 $\bar{1}0$) P $_B$	(7 + 5 + 5)	x	x				328
(2 $\bar{1}0$) P $_B$	(3 + 3 + 5)			x	x	x	160
(100) A $^{+1}$	(13.1 + 7.4 + 11.5) Å	x	x				173
(100) A $^{+1}$	(9.0 + 5.0 + 11.5) Å			x	x	x	117

¹Énergies libres de surface (section 1.9)

²Simulations d'images STM (section 1.7.3)

³Calculs de densités d'états électroniques (section 1.7.1)

⁴Calculs d'énergies d'adsorption (section 1.11.1)

⁵Calculs de chemins réactionnels (section 1.11.2)

⁶Nombres d'atomes

(100)). Pour pouvoir comparer ces slabs de différentes tailles pour la surface (100), on garde toujours environ 64 % des atomes fixes et n_v constant à environ 11.5 Å.

1.6 Calculs thermodynamiques

1.6.1 Énergie de cohésion et énergie de formation

Les énergies de cohésion et de formation sont liées aux potentiels chimiques. Les potentiels chimiques peuvent être calculés avec:

$$\mu_X^{bulk} = \frac{E_X^{bulknr} - N_X^{bulk} E_X^{isol}}{N_X^{bulk}} \quad (1.15)$$

où E_X^{bulknr} est l'énergie totale du système massif de l'élément X non référencée (Tab. 1.5), N_X^{bulk} le nombre d'atomes de l'élément X dans ce système massif et E_X^{isol} (Tab. 1.2) l'énergie d'un atome isolé de l'élément X (références, Eq. 1.14). μ_X^{bulk} correspond donc à l'énergie de cohésion par atome de l'élément X pur en phase cristal.

TABLEAU 1.5: Énergies des systèmes massifs Al/Co (E_X^{bulknr}).

Systèmes	Nombres d'atomes	Énergies (eV)
bulk Al	4	-14.977
bulk Co	2	-14.209

On obtient: $\mu_{Al}^{bulk} = -3.50$ eV et $\mu_{Co}^{bulk} = -5.83$ eV qui sont globalement en accord avec les valeurs de la Ref. [15] (-3.39 eV et -4.39 eV, expériences) et la valeur de μ_{Al}^{bulk} dans Ref. [16] (-3.43 eV, calcul GGA). Une sur-estimation de l'énergie de cohésion pour des métaux de transition est souvent observée [17]. En utilisant des fonctionnelles GGA (voir section A.1.4), une erreur de plusieurs eV peut être obtenue (exemple: Fe avec 2 eV de différence pour l'énergie de cohésion entre les valeurs expérimentales et valeurs calculées en utilisant une fonctionnelle PW, Perdew-Wang [17] [18]).

L'énergie de cohésion par motif est alors donnée par:

$$\mu_{Al_5Co_2}^{bulk} = \frac{E_{Al_5Co_2}^{bulk}}{N} \quad (1.16)$$

où $E_{Al_5Co_2}^{bulk}$ est l'énergie (corrigée, Eq. 1.14) du système massif, et N le nombre de motifs Al_5Co_2 dans le système massif, ici $N = 4$.

La stabilité du système massif est liée à l'enthalpie de formation ΔH_f par atome (Eq. 1.17), de la réaction: $5 Al + 2 Co \rightarrow Al_5Co_2$. On peut écrire:

$$\begin{aligned} \mu_{Al_5Co_2}^{bulk} &= 5\mu_{Al}^{bulk} + 2\mu_{Co}^{bulk} + \Delta H_f \times 7 \\ \mu_{Al_5Co_2}^{bulk} &= 5\mu_{Al} + 2\mu_{Co} \end{aligned} \quad (1.17)$$

avec μ_X qui correspond au potentiel chimique de l'élément X dans Al_5Co_2 , noté aussi $\mu_X^{Al_5Co_2}$.

1.6.2 Défauts simples et lacunes doubles

Les énergies de formation e_D^ξ de défauts simples, lacunes (V pour "vacancy") ou antisites sont données par:

$$\begin{aligned} e_V^{\alpha_1} &= E(N, V^{\alpha_1}) - E(N) + \mu_{Al} \\ e_V^{\beta_1} &= E(N, V^{\beta_1}) - E(N) + \mu_{Co} \\ e_{Co}^{\alpha_1} &= E(N, Co^{\alpha_1}) - E(N) + \mu_{Al} - \mu_{Co} \\ e_{Al}^{\beta_1} &= E(N, Al^{\beta_1}) - E(N) - \mu_{Al} + \mu_{Co} \end{aligned} \quad (1.18)$$

avec $E(N, D^\xi)$ l'énergie totale du système avec un défaut D sur le sous-réseau ξ , $E(N)$ l'énergie totale du système sans défaut. Initialement, les atomes d'Al se situent sur les sous-réseaux $\alpha_{1,2,3}$ et les atomes de Co sur les sous-réseaux $\beta_{1,2}$, *e.g.* le sous-réseau α_1 correspond aux positions des atomes d'Al₁ (Tab. 0.1). Seules les énergies de formation pour α_1 et β_1 sont données.

Les calculs ont été effectués en utilisant une super-cellule $2 \times 2 \times 2$ pour minimiser d'éventuelles interactions entre défauts.

Thermodynamiquement, l'énergie de liaison $E_{S_1-S_2}$ entre 2 défauts peut être estimée (dans le cadre d'un modèle d'interaction de paires au premier voisin) avec:

$$E_{S_1-S_2} = e_{S_1,S_2} - e_{S_1} - e_{S_2} \quad (1.19)$$

où $e_{S_1-S_2}$ correspond à l'énergie de formation de la double lacune ($S_1 - S_2$) et $e_{S_{1/2}}$ à l'énergie de formation de la simple lacune ($S_{1/2}$).

Plus précisément:

$$\begin{aligned} e_{S_1-S_2} &= E(N, S_1 - S_2) - E(N) + \mu_{S_1} + \mu_{S_2} \\ e_{S_1} &= E(N, S_1) - E(N) + \mu_{S_1} \\ e_{S_2} &= E(N, S_2) - E(N) + \mu_{S_2} \end{aligned} \quad (1.20)$$

avec $E(N, S_1 - S_2)$ l'énergie du système avec la double lacune, $E(N)$ l'énergie du système sans lacune, $E(N, S_{1/2})$ l'énergie du système avec une lacune et $\mu_{S_{1/2}}$ le potentiel chimique de l'atome manquant (Al/Co), ou $\mu_{S_1} + \mu_{S_2}$ dans le cas d'une lacune double.

En combinant Eq. 1.19 et Eq. 1.20, on obtient:

$$E_{S_1-S_2} = E(N, S_1 - S_2) - E(N, S_1) - E(N, S_2) + E(N) \quad (1.21)$$

1.6.3 Domaine de validité de μ_{Al} pour les surfaces d' Al_5Co_2

La valeur du potentiel chimique dépend des conditions de préparation des surfaces et de la composition chimique du système massif. Une déviation de la composition stœchiométrique du système massif peut influencer la ségrégation des éléments dans le composé [19] et donc modifier le potentiel chimique.

En considérant qu'il n'y a pas de ségrégation majeure, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'enrichissement en aluminium à la surface permettant d'avoir une valeur supérieure à μ_{Al}^{bulk} , on peut estimer un domaine dans lequel se trouve μ_{Al} en fonction de ΔH_f (Eq. 1.17 et en considérant que $\mu_X < \mu_X^{bulk}$):

$$\Delta H_f \times \frac{7}{5} < \mu_{Al} - \mu_{Al}^{bulk} < 0 \quad (1.22)$$

Ce domaine peut également être déduit par l'estimation directe de μ_{Al} en utilisant les concentrations des défauts obtenues avec un modèle statistique. Cette méthode est présentée dans l'appendice B et les résultats sont résumés dans la section 2.3.2. Les deux méthodes conduisent à des domaines très similaires.

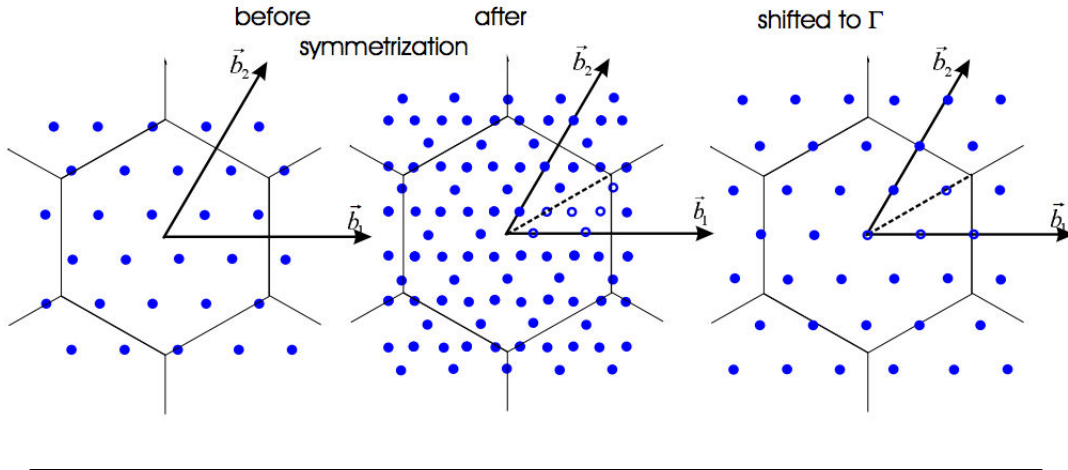


FIGURE 1.6: Maillage de points k est Γ centré dans le cas d'une maille hexagonale pour éviter une répartition inhomogène, image tirée de Ref. [21]

1.7 Calculs électroniques

1.7.1 Densité d'états électroniques (DOS)

Les densités d'états électroniques sont calculées. Elles permettent de vérifier la présence d'un pseudogap proche de l'énergie de Fermi, caractéristique de la stabilité Hume-Rothery, comme indiqué dans la section 0.4. La projection de la DOS d'un slab, sur le plan de surface et de sous-surface ($S + S-1$), permet une comparaison avec les données expérimentales obtenues avec l'UPS (section 1.3.4) dans la région proche de l'énergie de Fermi.

Les densités d'états électroniques sont convoluées avec une gaussienne ($\sigma = 0.08$ eV, variance σ^2) pour simuler l'élargissement expérimental dû à un effet de température (utilisation d'un script, appendice E).

On utilise les corrections de Bloch pour les calculs de densité d'états électroniques (section D.3, "linear tetrahedron method" [20]). Les symétries peuvent être brisées pour certaines mailles géométriques, *e.g.* une maille hexagonale avec un maillage de points k inhomogène. La solution est d'utiliser un maillage centré en Γ (Fig. 1.6).

1.7.2 Transfert de charges et isodensité

La différence de charges entre la densité de charges électroniques de la structure optimisée et la densité de charges électroniques de superpositions atomiques de la structure optimisée, est visualisée avec VESTA [22] et donnée par:

$$\Delta\rho = \rho(\text{sys}_{opt}, NELM = X) - \rho(\text{sys}_{opt}, NELM = 1) \quad (1.23)$$

où $\rho(sys_{opt}, NELM = X)$ correspond à la distribution de charges obtenue pour le système sans contrainte sur le mouvement des atomes (NSW) et sur le mouvement des électrons (NELM) et $\rho(syst_{opt}, NELM = 1)$ reprend le système optimisé (pas besoin de modifier les positions des atomes, $NSW = 1$) où l'on fixe les électrons dans leur configuration initiale, ce qui correspond à une superposition de charges atomiques indépendantes ($NELM = 1$). De cette manière on peut observer un éventuel transfert de charges entre les atomes.

Pour la réactivité, on peut faire une étude similaire et observer les transferts de charges $\Delta\rho_{Rea}$ entre la/les molécule(s) adsorbée(s) et les atomes de surface:

$$\begin{aligned}\Delta\rho_{Rea} = & \rho(S_{opt} + mol, NSW = 1, NELM = X) \\ & - \rho(S_{opt}, NSW = 1, NELM = X) \\ & - \rho(mol, NSW = 1, NELM = X)\end{aligned}\quad (1.24)$$

On soustrait à la densité de charges du système avec la/les molécule(s) sur la surface $\rho(S_{opt} + mol, NSW = 1, NELM = X)$, la densité de charges de la surface sans molécule(s) $\rho(S_{opt}, NSW = 1, NELM = X)$ et la densité de charges de la/les molécule(s) seule(s) $\rho(mol, NSW = 1, NELM = X)$. La structure électronique est relaxée (NELM non fixé) car on souhaite étudier l'impact de la surface sur la structure électronique de la/des molécule(s).

1.7.3 Simulation d'images STM - Approximation de Tersoff-Hamann (T-H)

Pour simuler des images STM à partir de calculs DFT, on se sert généralement de l'approximation de Tersoff-Hamann [23] [24], notée T-H dans la suite. Dans ce travail, on utilise le mode "courant constant" où le courant tunnel I_t (section 1.3.3) est proportionnel à la densité d'états locale de la surface (S) à la position de la pointe (P).

On considère que la surface et la pointe sont deux systèmes indépendants avec de faibles interactions. On peut alors faire un calcul de perturbation au 1^{er} ordre pour obtenir le courant tunnel. L'Eq. 1.5 peut alors se simplifier en considérant que l'on se trouve à faible température. Ainsi les distributions de Fermi, assimilables à des fonctions en marche d'escalier, se simplifient et il reste uniquement l'intégrale entre E_F et $E_F + V_b$ (ici pour $V_b > 0$):

$$I_t \approx \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + V_b} |M|^2 \rho_P(E + V_b) \rho_S(E) dE \quad (1.25)$$

On fait ensuite l'approximation que la pointe est ponctuelle, c'est-à-dire qu'uniquement la densité électronique de la surface en \vec{r}_0 , où se trouve la pointe, a une importance.

Dans l'approche de T-H, on va même considérer que la pointe est un puits de potentiel local sphérique avec des fonctions d'onde de type s . En supposant que la densité de la pointe $\rho_P(E)$ ne dépend pas de l'énergie

E , on peut alors simplifier l'expression du courant tunnel. Cette approximation revient à considérer que la pointe est formée d'un matériau avec une densité d'états qui varie peu dans la région d'énergie considérée. Ainsi on peut écrire:

$$I_t \approx \frac{2\pi e}{\hbar} \rho_P(E_F) \int_{E_F}^{E_F+V_b} |M|^2 \rho_S(\vec{r}_0, E) dE \quad (1.26)$$

On peut montrer que M ne dépend pas de l'énergie en considérant que les densités d'états de la pointe et de la surface sont indépendantes l'une de l'autre, que leurs fonctions d'ondes tombent à 0 à l'intérieur de la barrière et que la séparation surface-pointe est suffisamment grande (pas de recouvrement des fonctions d'ondes). De plus, $|M|^2$ peut s'écrire dans l'approximation WKB (Wentzel - Kramers - Brillouin) [25] comme $|M|^2 = e^{-2\gamma}$, avec γ donné par:

$$\gamma = \frac{s}{\hbar} \sqrt{2m\phi} \quad (1.27)$$

où m est la masse de l'électron, s la largeur de la barrière (pointe-surface) et ϕ la hauteur de la barrière (combinaison des travaux de sortie de la surface et de la pointe, de l'ordre de 3 - 4 eV).

On retient alors:

$$I_t \propto \int_{E_F}^{E_F+V_b} \rho_S(\vec{r}_0, E) dE \quad (1.28)$$

avec $\rho_S(\vec{r}_0, E)$ la densité locale de la surface à la position de la pointe, E_F l'énergie de Fermi de la surface et V_b la tension appliquée entre la pointe et la surface.

En pratique, on utilise p4vasp [26] pour tracer les isodensités $n(I_t)$ (calculs en section D.5). Celles-ci sont reliées à l'intensité du courant tunnel I_t [27] par:

$$n(I_t)^{-3} = 2 \times 10^{-4} \sqrt{I_t} \quad (1.29)$$

avec l'isodensité $n(I_t)$ en $e^- \cdot \text{\AA}^{-2}$ et I_t le courant en nA (obtenu avec la STM expérimentale).

1.8 Calculs vibrationnels

1.8.1 Densité d'états vibrationnels (VDOS)

La densité d'états vibrationnels ou de phonons (VDOS) est calculée en utilisant la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité ("density functional perturbation theory", DFPT en anglais).

On utilise une méthode de constantes de forces où les dérivées secondes d'énergies totales de paires d'atomes i , j sont évaluées. Un maillage de points k de $(8 \times 8 \times 8)$ et une énergie E_{cut} de 500 eV sont utilisés (section D.4).

Avec ces constantes de forces, on construit la matrice dynamique $D(k)$. On obtient les fréquences de phonons et la VDOS en utilisant le package Phonopy [28] [29].

1.8.2 Bandes de dispersion

Phonopy permet aussi de tracer la structure de bandes (branche acoustique et branche optique) qui dépendent de la direction de propagation. En utilisant la branche acoustique proche du point Γ , on peut avec les pentes des courbes de dispersion des vibrations, obtenir les vitesses des deux modes transversaux (v_{T_1}, v_{T_2}) et du mode longitudinal (v_L), avec le dernier le plus élevé parmi les trois. La vitesse moyenne de propagation du son (v_S) en est déduite, avec:

$$\frac{3}{v_S^3} = \frac{1}{v_{T_1}^3} + \frac{1}{v_{T_2}^3} + \frac{1}{v_L^3} = \frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \quad (1.30)$$

si $v_{T_1} = v_{T_2}$.

1.9 Énergie libre de surface et stabilité

La stabilité d'une surface est évaluée par l'énergie libre de surface. Cette partie est basée sur le livre du professeur Andrieu [30] et le livre du professeur Bechstedt [31].

L'énergie libre de surface γ_{hkl} est le travail à fournir au système pour briser les liaisons inter-atomiques et former la surface (hkl). On peut considérer que deux surfaces sont créées lors du clivage du système massif, que l'on appellera $\gamma_{top} + \gamma_{bot}$. En posant ici que $\gamma_{hkl} = \gamma_{top} + \gamma_{bot}$ et que $A_{top} = A_{bot} = A_{hkl}$, on peut écrire:

$$\gamma_{hkl} = \frac{W_{hkl}}{A_{hkl}} = \sum_i \frac{n_i(hkl)\phi_i}{A_{hkl}} \quad (1.31)$$

avec W_{hkl} le travail fourni pour cliver le système massif et former les deux surfaces, A_{hkl} l'aire d'une surface, $n_i(hkl)$ le nombre de liaisons inter-atomiques d'ordre i brisées pour former la surface (hkl), et ϕ_i les énergies d'interactions des liaisons d'ordre i .

Une conclusion directe de cette approche est que les plans les plus denses seront les plus stables, le nombre de liaisons brisées étant plus faible (dans le cas de cristaux simples, *e.g.* à un élément). Pour minimiser des énergies libres de surfaces, il peut se produire des reconstructions, *i.e.* des réorganisations des atomes en surface. Dans le cas d'un alliage, une ségrégation d'atomes d'un élément est également possible [32].

L'état d'équilibre d'une surface en fonction de la composition chimique peut être écrit comme la minimisation de l'énergie libre de surface:

$$\gamma_{hkl} = \frac{\Omega_S(T, A, \mu_A, \mu_B, \dots)}{A_{hkl}} \quad (1.32)$$

avec A l'aire de la surface et $\Omega_S(T, A, \mu_A, \mu_B, \dots)$ le grand potentiel qui s'écrit:

$$\begin{aligned}\Omega_S(T, A, \mu_A, \mu_B, \dots) &= F_S(T, A, N_{AS}, N_{BS}, \dots) - \sum_i \mu_i N_{iS} \\ &= U_S(T, A, N_{AS}, N_{BS}, \dots) - TS_S - \sum_i \mu_i N_{iS}\end{aligned}\quad (1.33)$$

où les X_S indiquent les contributions des atomes de la région de surface, $F_S(T, A, N_{AS}, N_{BS}, \dots)$ l'énergie libre de Helmholtz, $U_S(T, A, N_{AS}, N_{BS}, \dots)$ l'énergie interne, S_S l'entropie et μ_i le potentiel chimique de l'élément i .

La contribution du réseau à l'énergie interne U s'écrit comme la somme d'une énergie cinétique et d'une énergie potentielle. Le théorème d'équipartition de l'énergie qui énonce qu'elle est répartie en parts égales entre ses composantes, définit une limite supérieure pour cette contribution: $U = \frac{k_B T \sum_i N_i}{2} + \frac{k_B T \sum_i N_i}{2}$ par degré de liberté. On obtient, pour un cristal tridimensionnel: $U = 3k_B T \sum_i N_i$. À cette valeur liée au réseau ou phonons, s'ajoute la contribution électronique, c'est-à-dire: $E(N_{AS}, N_{BS}, \dots)$ qui correspond donc aux électrons et ions sans vibrations à 0 K. Le terme lié au réseau dans l'énergie interne U vient alors compenser le terme de l'entropie " $-TS_S$ " dans l'énergie libre de Helmholtz. Ainsi on remplace F par E :

$$\begin{aligned}\Omega_S(T, A, \mu_A, \mu_B, \dots) &= U_S(T, A, N_{AS}, N_{BS}, \dots) - TS_S - \sum_i \mu_i N_{iS} \\ &= E(N_{AS}, N_{BS}, \dots) + 3k_B T \sum_i N_i - TS_S - \sum_i \mu_i N_{iS} \\ &= E(N_{AS}, N_{BS}, \dots) - \sum_i \mu_i N_{iS}\end{aligned}\quad (1.34)$$

Cette approche thermodynamique est basée sur l'hypothèse que la surface est en équilibre avec le système massif, qui doit être stœchiométrique. L'échange de particules entre le système massif et la surface est constant, autant de particules du système massif migrent vers la surface que vice versa. La conséquence est que l'on remplace $E(N_{AS}, N_{BS}, \dots)$ par l'énergie totale $E(N_A, N_B, \dots)$ et N_{iS} par N_i . Cette hypothèse est délicate dans notre cas, car dans nos calculs, on considère une composition chimique surfacique fixée (pas de mouvements d'atomes).

En pratique, on peut calculer l'énergie libre de surface en comparant l'énergie du slab de la surface à étudier avec l'énergie du système massif équivalent en taille:

$$\begin{aligned}(\gamma_{bot} + \gamma_{top}) \times A &= E^{slab} - N^{slab} E^{bulk} \\ (\gamma_{bot} + \gamma_{top}) \times A &= E^{slab} - \mu_{Al} N_{Al}^{slab} - \mu_{Co} N_{Co}^{slab}\end{aligned}\quad (1.35)$$

avec γ_{bot} et γ_{top} les énergies libres de surface de la partie inférieure et supérieure du slab, avec la surface inférieure étant un artéfact du slab et qui n'a aucun sens physique. $E^{bulk} \times N^{slab}$ correspond à l'énergie des atomes présents dans le slab mais dans leur configuration du système massif, donc sans surface.

En utilisant: $\mu_{Al_5Co_2}^{bulk} = 5\mu_{Al} + 2\mu_{Co}$, on isole μ_{Co} et on l'injecte dans l'Eq. 1.35 pour avoir une seule inconnue: μ_{Al} . On écrit le résultat sous la forme d'une variation de potentiel chimique par rapport à celui du système massif, $(\mu_{Al} - \mu_{Al}^{bulk})$ et on obtient l'énergie libre de surface de la partie supérieure (γ_{top}):

$$\begin{aligned} \gamma_{top} = & \frac{1}{A} \left[E^{slab} - \frac{N_{Co}^{slab}}{2} E_{Al_5Co_2}^{bulk} - N_{Al}^{slab} \mu_{Al}^{bulk} + \frac{5N_{Co}^{slab}}{2} \mu_{Al}^{bulk} \right] - \gamma_{bot} \\ & + \frac{1}{A} \left[\frac{5N_{Co}^{slab}}{2} - N_{Al}^{slab} \right] (\mu_{Al} - \mu_{Al}^{bulk}) \end{aligned} \quad (1.36)$$

$E_{Al_5Co_2}^{bulk}$ correspond à l'énergie totale du système massif $E_{Al_{20}Co_8}^{bulk}$ divisée par $N = 4$ (peut être vu comme $\mu_{Al_5Co_2}^{bulk}$) et E^{slab} correspond à l'énergie totale du slab, avec la surface qui nous intéresse.

La seule variable qu'il reste à calculer est γ_{bot} . Pour pouvoir estimer l'énergie libre de surface de la partie inférieure, on utilise un slab où γ_{bot} est égal à γ_{top} , c'est-à-dire que l'ensemble du slab contient des atomes fixés et une terminaison supérieure identique à la terminaison inférieure.

Ainsi, pour ce slab particulier:

$$\begin{aligned} \gamma_{bot} = & \frac{1}{2A} \left[E^{slab} - \frac{N_{Co}^{slab}}{2} E_{Al_5Co_2}^{bulk} - N_{Al}^{slab} \mu_{Al}^{bulk} + \frac{5N_{Co}^{slab}}{2} \mu_{Al}^{bulk} \right] \\ & + \frac{1}{2A} \left[\frac{5N_{Co}^{slab}}{2} - N_{Al}^{slab} \right] (\mu_{Al} - \mu_{Al}^{bulk}) \end{aligned} \quad (1.37)$$

Étant donné que la partie inférieure reste la même pour tous les slabs asymétriques utilisés par la suite, γ_{bot} est une valeur conservée.

On essaie maintenant d'estimer l'erreur sur l'énergie libre de surface. En utilisant les équations précédentes, on obtient les erreurs suivantes:

$$\Delta\gamma_{top} = \frac{1}{A} \left[\Delta E^{slab} + \frac{N_{Co}^{slab}}{2} \frac{\Delta E_{Al_{20}Co_8}^{bulk}}{4} \right] + \Delta\gamma_{bot} \quad (1.38)$$

$$\begin{aligned} \Delta E^{slab} = & \Delta E_{vide} + \Delta E_{queue} + (N_{Co}^{slab} + N_{Co}^{slab}) \times \Delta E_{E_{cut+k-points}} \\ & + (N_{Co}^{slab} + N_{Co}^{slab}) \times \Delta E^{isol} \end{aligned} \quad (1.39)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{Al_{20}Co_8}^{bulk} = & \Delta (E_{Al_{20}Co_8}^{bulknc} - 20E_{Al}^{isol} - 8E_{Co}^{isol}) \\ = & 28 \times \Delta E_{E_{cut+k-points}} + 28 \times \Delta E^{isol} \end{aligned} \quad (1.40)$$

avec $\Delta E^{isol} = \Delta E_{Al}^{isol} = \Delta E_{Co}^{isol} = 1 \times \Delta E_{E_{cut+k-points}}$, $\Delta\gamma_{bot}$ est obtenu avec Eq. 1.37 et $\Delta E_{E_{cut+k-points}} = \frac{0.06}{1000}$ (section A.2.3) et $\Delta E_{vide} + \Delta E_{queue} = \frac{1}{1000} + \frac{17.at^{-1}}{1000}$ (en eV, section 1.5 pour la terminaison P (001))

En utilisant ce calcul d'incertitude, on calcule $\Delta\gamma_{top}$ du modèle P_B (voir section 3.4): $\sim 600 \text{ mJ.m}^{-2}$, avec l'hypothèse que ΔE_{vide} et ΔE_{taille} sont du même ordre de grandeur pour la surface complète P (001) que pour la terminaison du modèle P_B .

Pour le modèle P_B , on a fait un ensemble de calculs d'énergies libres de surfaces en utilisant Eq. 1.36 et en utilisant différents paramètres. Une différence d'environ 0.01 J.m^{-2} est observée entre des slabs (7 + 5 + 5) et (3 + 3 + 5) (notation voir section 1.5). La même chose est faite pour des slabs (3 + 3 + 5) et (3 + 3 + 9), une différence de 0.5 mJ.m^{-2} est observée, ce qui signifie que l'influence de l'épaisseur du vide est négligeable. La différence entre slabs symétriques et asymétriques est de 4 mJ.m^{-2} .

La précision des énergies libres de surfaces calculées est bien plus grande que celle évaluée à partir d'un simple calcul d'incertitude. Cette sur-estimation visible lors du calcul d'incertitude peut être expliquée par notre hypothèse sur ΔE_{vide} et ΔE_{taille} ou encore par la compensation d'erreurs lors du calcul. On conclut qu'il est délicat de calculer des énergies libres de surfaces mais que ce qui est important est de garder les paramètres choisis constants, *e.g.* le maillage de points k [33].

1.10 Chaleur spécifique à volume constant (C_v , calcul)

La contribution des phonons à la chaleur spécifique à volume constant en utilisant le modèle de Debye [34] et dans l'approximation harmonique est donnée par:

$$C_v = \int_0^\infty k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} g(\omega) d\omega \quad (1.41)$$

L'énergie libre de vibration F_{vib} est donnée par: $F_{vib} = -k_B T \ln(Z)$ où Z est la fonction de partition. Pour un oscillateur harmonique (ω), on a $Z = \sum_n e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}$ avec $\beta = k_B T$. Cette fonction peut se réécrire comme une série pour N atomes: $\prod_i^{3N} e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1}$, (ici tridimensionnel) d'où $F_{vib} = \sum_i^{3N} \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$. En utilisant la densité d'états vibrationnels $g(\omega)$, F_{vib} peut alors s'écrire: $F_{vib} = \int_0^\infty \left[\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right] g(\omega) d\omega$. La contribution des phonons à la chaleur spécifique à volume constant se déduit avec: $C_v = -T \frac{\partial^2(F_{vib})}{\partial(T^2)}$.

À haute température, *e.g.* température ambiante, on confirme la loi de Dulong et Petit en retrouvant la chaleur spécifique molaire à pression constante qui vaut $24.85 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, ce qui correspond bien à $3R$ ($25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). La contribution des électrons est faible devant la vibration des phonons à haute température. La relation entre C_v et C_p est précisée dans l'appendice C.

La contribution des électrons à basse température (modèle de Debye) est donnée par (voir section 1.4):

$$C_{el}(T) = \gamma T \quad (1.42)$$

TABLEAU 1.6: Énergies et géométries des molécules libres (acétylène, vinyle, éthylène, éthyle, éthane).

Molécules	C-C (Å)	C-H (Å)	Énergies (eV)
C ₂ H ₂	1.21	1.07	-22.92
C ₂ H ₃	1.30	1.07 - 1.10	-25.80
C ₂ H ₄	1.33	1.09	-31.96
C ₂ H ₅	1.48	1.09 - 1.11	-34.88
C ₂ H ₆	1.54	1.09 - 1.11	-40.37
H-H (Å)			
H ₂	0.75		-6.76*

* si spin considéré, la molécule se divise: d(H-H) de 3.51 Å, ne correspond plus à H₂

La température de Debye Θ_D , en utilisant la vitesse du son v_S (voir Eq. 1.30) est donnée par:

$$\Theta_D = \left(\frac{6N}{V\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{hv_S}{2k_B} \quad (1.43)$$

avec h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, N le nombre d'atomes (28) et V le volume de la maille.

1.11 Réactivité d'une surface

1.11.1 Énergie d'adsorption

Les énergies d'adsorption sont calculées avec:

$$\begin{aligned} E_H^{ads} &= E_{H/surf}^0 - E_{surf}^0 - \frac{1}{2}E_{H_2}^0 \\ E_{C_2H_x}^{ads} &= E_{C_2H_x/surf}^0 - E_{surf}^0 - E_{C_2H_x}^0 \end{aligned} \quad (1.44)$$

où $E_{X/surf}^0$ est l'énergie totale du système avec la(les) molécule(s) X sur la surface, E_{surf}^0 l'énergie de la surface sans molécule(s) et $E_{H_2}^0$, $E_{C_2H_x}^0$ les énergies des molécules libres. Ces dernières sont données dans le Tab. 1.6.

Le Tab. 1.6 est obtenu en considérant les molécules seules dans des boites de simulation parallélépipédiques de dimensions $12 \times 11 \times 10$ Å³.

Les slabs utilisés pour les calculs de réactivité sont listés dans le Tab. 1.4. On souhaite maintenant estimer la précision des énergies d'adsorption calculées. La différence en énergie d'adsorption entre un slab (3 + 3 + 5) et (3 + 3 + 9) (~ 11.5 Å et ~ 19 Å de vide) pour C₂H₂ et H sur la surface (2 $\bar{1}0$) est de 2.20 meV. On définit alors $\Delta E_{vide-adsorption}$ égal à 2 meV.

En comparant des énergies d'adsorption de C₂H₂ et H sur des surfaces de slabs de différentes tailles, on peut estimer $\Delta E_{taille-adsorption}$, l'influence de la taille du slab sur les énergies d'adsorption. La différence en

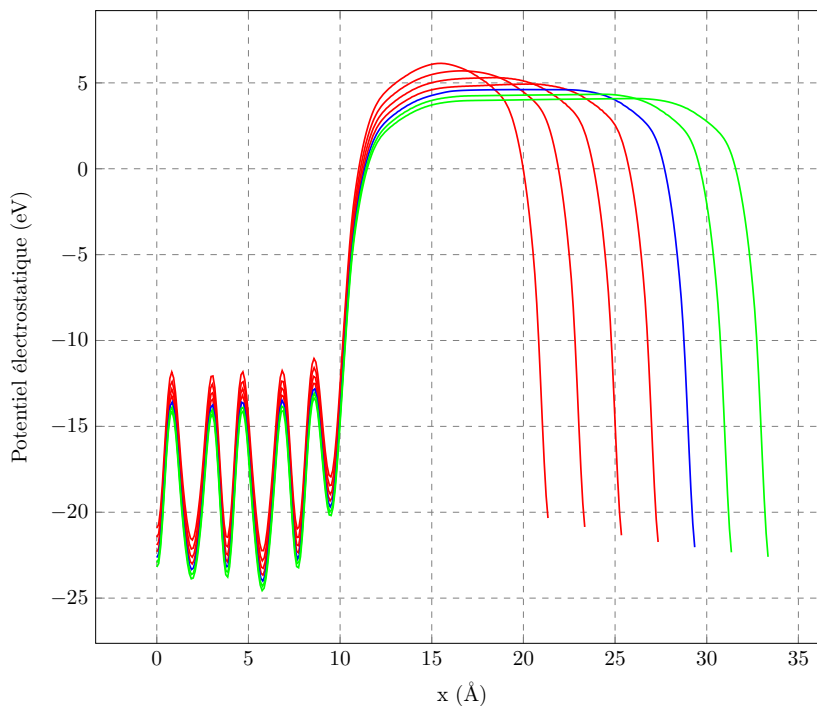


FIGURE 1.7: Potentiel électrostatique moyen projeté dans la direction $[001]$ normale à la surface pour le modèle P_B ($2\bar{1}0$), pour différents slabs avec n_v allant de 5 plans (~ 11.5 Å) à 11 plans (~ 23 Å).

énergie d'adsorption de C_2H_2 sur la surface (001) construite avec un slab de 11 plans ($7 + 4 + 5$) et un slab de 7 plans ($4 + 3 + 5$) est de: 10.42 meV. La différence en énergie d'adsorption de H sur la surface $(2\bar{1}0)$ construite avec un slab de 12 plans ($7 + 5 + 5$) et un slab de 6 plans ($3 + 3 + 5$) est de: 12.20 meV (en utilisant Eq. 1.44 où la surface avec molécule et la surface propre sont de même taille, soit 12 plans et 12 plans ou 6 plans et 6 plans). Donc $\Delta E_{taille-adsorption}$ est égal à 12 meV.

On peut tracer le potentiel électrostatique moyen (voir appendice E) dans la direction normale à la surface. Un plateau horizontal pour le vide indique l'absence de toutes interactions entre la surface et le slab suivant, dans cette direction. La Fig. 1.7 indique le potentiel moyen dans la direction $[100]$ pour les slabs $(3 + 3 + x)$, modèle P_B pour la surface $(2\bar{1}0)$. On remarque que pour $n_v = 5$ (en rouge, la plus haute), le potentiel électrostatique ne dispose pas de plateau marqué dans la région de vide. Pour $n_v = 9$, le potentiel présente ce plateau (bleu, les slabs avec $n_v > 9$ sont en vert). Ceci pourrait être le signe d'une convergence imparfaite des slabs $(3 + 3 + 5)$ avec l'épaisseur de vide correspondante. Mais étant donné que l'énergie est la grandeur à laquelle on s'intéresse dans cette étude, et que la taille du vide a un faible impact sur celle-ci, on considère $n_v = 5$ suffisant. Les énergies d'adsorption sont donc données à 0.01 eV près.

1.11.2 Nudged Elastic Band (NEB)

Les calculs NEB [35] [36] permettent de trouver le chemin réactionnel avec l'énergie minimale ("minimal energy path", MEP en anglais) entre réactifs et produits dans des configurations stables, calculées auparavant.

L'énergie potentielle maximale le long du MEP est le point de col, qui donne accès à l'énergie d'activation E_a que l'on retrouve dans l'équation d'Arrhenius, Eq. 1.45 qui décrit la vitesse d'une réaction chimique:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.45)$$

avec k la vitesse de la réaction chimique et A le facteur pré-exponentiel.

La méthode consiste donc à optimiser une chaîne d'images reliant réactifs et produits. L'énergie est optimisée dans toutes les directions sauf celle du chemin. Parmi les méthodes NEB, on distingue la méthode PEB (de l'anglais "Plain elastic band"). Des images (I_1 à I_5) intermédiaires sont générées et reliées par des ressorts entre elles pour éviter qu'elles se déplacent et collapsent vers I_0 ou I_6 , qui sont l'état initial et final, qui ont été calculés et optimisés en amont. Les forces agissant sur les atomes et les forces des ressorts sont à considérer. Le MEP correspond au chemin où ces forces sont minimisées:

$$\begin{aligned} F_i^{ressort} &= k_{i+1}(I_{i+1} - I_i) - k_i(I_i - I_{i-1}) \\ F_i^{atomes} &= -\nabla E(I_i) \end{aligned} \quad (1.46)$$

avec $E(I_i)$ l'énergie du système de l'image I_i (qui dépend des coordonnées de tous les atomes) et k la constante de ressort.

Il y a alors deux problèmes qui apparaissent:

- un décalage ou "drift" du chemin perpendiculairement, il ne poursuit pas le MEP courbé, ceci est appelé "corner-cutting".
- les images sont déplacées de la région haute en énergie vers les minima, répartition non homogène et peu dense en images vers le point de col, ce qui est appelé "sliding-down".

On néglige pour les deux raisons ci-dessus, la composante parallèle des forces sur les atomes, et la composante perpendiculaire des forces des ressorts. Les forces sont donc projetées, ce qui est appelé "nudging", d'où la méthode NEB (de l'anglais "Nudged Elastic Band):

$$F_i^{totale} = F_i^{ressort}|_{//} + F_i^{atomes}|_{\perp} \quad (1.47)$$

avec:

$$\begin{aligned} F_i^{ressort}|_{//} &= [k_{i+1}(I_{i+1} - I_i) - k_i(I_i - I_{i-1})]\hat{\tau}_i \\ F_i^{atomes}|_{\perp} &= -\nabla E(I_i)|_{\perp} \\ \nabla E(I_i)|_{\perp} &= \nabla E(I_i) - \nabla E(I_i)\hat{\tau}_i \end{aligned} \quad (1.48)$$

avec $\hat{\tau}_i$ la tangente locale normalisée de l'image i .

Le but est donc de minimiser F_i^{totale} . La "NEB-climbing image" méthode (CI-NEB) fait en sorte qu'une image se retrouve au point de col, pour facilement obtenir l'énergie d'activation. Cette méthode est utilisée dans notre étude et le calcul est détaillé en section D.6.

1.11.3 Activité et Sélectivité

L'activité d'une réaction chimique peut être quantifiée grâce à l'énergie d'activation. Dans ce travail, on calcule les énergies d'activation E_a pour les différentes étapes de la réaction jusqu'aux produits. On compare les énergies d'activation avec celles de catalyseurs connus et on tire nos conclusions sur l'activité d' Al_5Co_2 . Les étapes élémentaires de la semi-hydrogénation d'acétylène incluent:

- la dissociation de dihydrogène (H_2)
- la formation de vinyle (C_2H_3)
- la formation d'éthylène (C_2H_4)

Un des critères qui définissent un bon catalyseur est la sélectivité. Pour l'évaluer, on compare la désorption d'éthylène, qui est le produit souhaité, à l'énergie d'activation nécessaire pour continuer l'hydrogénation vers l'éthyle (C_2H_5) puis l'éthane (C_2H_6), que l'on veut éviter.

Krajčí *et al.* [37] ont défini le critère de sélectivité suivant:

$$\Delta E_{select} = E_{TS} - E_D \quad (1.49)$$

avec E_{TS} l'énergie de transition de la formation d'éthyle et E_D la référence d'énergie d'éthylène dans la phase gazeuse.

Dans notre schéma (Fig. 1.8), cette définition revient à faire:

$$\Delta E_{select-1} = E_a - E_x \quad (1.50)$$

Le problème avec cette définition ($\Delta E_{select-1}$) est que E_x correspond à la desorption de l'ensemble " $C_2H_4 + H$ ", et non pas uniquement à la desorption de l'éthylène. Définir la sélectivité par rapport à l'énergie de désorption de C_2H_4 (E_d), c'est-à-dire $\Delta E_{select-2} = E_a - E_d$, semble également problématique car l'atome d'hydrogène proche de la molécule d'éthylène a une influence non négligeable sur la stabilité de cette dernière.

Pour cette raison, on propose une nouvelle définition de la sélectivité ($\Delta E_{select-3}$) où l'on cherche une valeur corrigée/ajustée de E_d pour prendre en compte l'influence de l'atome d'hydrogène voisin mais pas sa désorption. L'idée est d'obtenir la désorption de l'éthylène en calculant l'adsorption de l'éthylène en présence d'hydrogène (notons que la valeur de désorption est opposée à la valeur d'adsorption):

$$E_{C_2H_4}^{ads-H} = E_{C_2H_4+H/surf}^0 - E_{H/surf}^0 - E_{C_2H_4}^0 \quad (1.51)$$

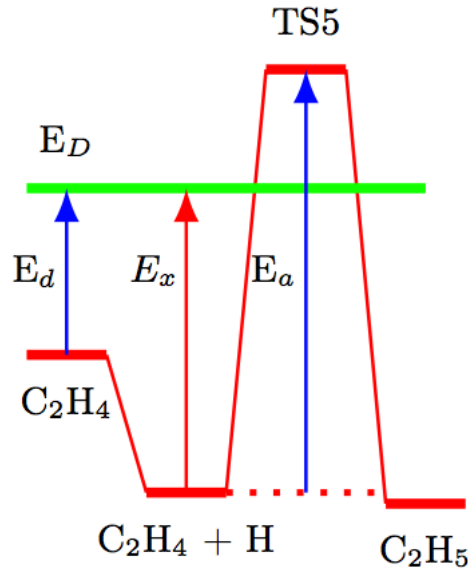


FIGURE 1.8: Représentation des différentes grandeurs intervenant dans les définitions de la sélectivité.

avec $E_{C_2H_4}^{ads-H}$ l'énergie d'adsorption d'éthylène en présence d'un atome d'hydrogène proche, $E_{H/surf}^0$ l'énergie de la surface avec un atome d'hydrogène et $E_{C_2H_4}^0$ l'énergie d'une molécule libre d'éthylène.

On compare la nouvelle énergie d'adsorption d'éthylène en présence d'hydrogène avec l'énergie d'adsorption d'éthylène seule (Eq. 1.44) et on obtient une valeur corrigée appelée E_{d-adj} ("adjusted" en anglais):

$$E_{d-adj} = E_d + (E_{C_2H_4}^{ads-H} - E_{C_2H_4}^{ads}) \quad (1.52)$$

et donc:

$$\Delta E_{select-3} = E_a - E_{d-adj} \quad (1.53)$$

Si $\Delta E_{select-3} > 0$ alors le chemin réactionnel est sélectif.

Dans le cas où $\Delta E_{select-3} < 0$, donc le chemin réactionnel n'est à priori pas sélectif, on considère une étape supplémentaire après la formation d'éthyle. Cette dernière est une molécule intermédiaire et est uniquement stable en surface, sa désorption n'est pas considérée. On compare alors l'énergie d'activation de la formation d'éthane ($E_a^{C_2H_6}$) avec l'énergie d'activation de la formation d'éthylène à partir d'éthyle:

$$\Delta E_{select-4} = E_a^{C_2H_6} - E_a^{C_2H_4} \quad (1.54)$$

$\Delta E_{select-4}$ est alors le nouveau critère de sélectivité, avec le chemin réactionnel étant sélectif si $\Delta E_{select-4} > 0$.

À titre comparatif, les valeurs de sélectivité sont données sous la forme: $[\Delta E_{select-1}, \Delta E_{select-2}, \Delta E_{select-3}$, éventuellement $\Delta E_{select-4}$ si besoin].

1.11.4 Moment magnétique, moment dipolaire et interactions Van der Waals (VdW)

1 - Moment magnétique de la surface inférieure du slab de la surface ($2\bar{1}0$)

Le premier plan fixé des slabs utilisés dans ce travail correspond à un plan de type F. Ce choix est arbitraire. Les atomes de ce plan correspondant à la surface inférieure du slab asymétrique ($2\bar{1}0$) contribuent à un moment magnétique. Cette surface est un artéfact du slab et n'est pas à une véritable surface physique. Ainsi ce moment magnétique n'a aucune véritable réalité physique. Cependant, on peut questionner l'influence de ce moment magnétique sur l'énergie totale du système. On peut également se demander si ce moment magnétique n'induit pas des interactions entre slabs voisins.

Pour estimer l'influence de ce moment magnétique, nous avons modifié la surface inférieure et recalculé l'énergie libre de surface (section 1.9) de la surface supérieure. Une différence de 0.02 J.m^{-2} est obtenue au niveau des énergies libres de surfaces des surfaces supérieures entre slabs avec une surface inférieure terminée F (où le moment magnétique apparait) et une surface inférieure terminée P. Pour rappel, la précision due à la taille des slabs et à la taille du vide est de 0.01 J.m^{-2} . Mais étant donné que tous les slabs utilisés dans cette étude disposent d'une surface inférieure identique et que cette étude consiste en une comparaison relative entre slabs, ce moment magnétique et son effet sont négligés.

2 - Moment dipolaire

Les molécules déposées sur les surfaces peuvent engendrer des moments dipolaires. Pour considérer la contribution de ce moment sur l'énergie d'adsorption, on a calculé des énergies d'adsorption d'acétylène (C_2H_2) sur un slab asymétrique (328 atomes) avec une molécule et sur un slab symétrique (240 atomes) avec deux molécules d'acétylène. Une différence de 8 meV pour l'énergie d'adsorption d'une molécule d'acétylène ($< 1 \%$) est observée dont une partie est due à la légère différence en épaisseur des slabs qui n'a pas pu être évitée. Cette faible différence s'explique principalement par i) le moment dipolaire relativement réduit des molécules déposées, ii) le faible taux de recouvrement testé.

3 - Van der Waals

La prise en compte des forces de Van der Waals (VdW) implique une variation en énergie d'adsorption de 20 %. Ici, nous avons utilisé la méthode D2 de Grimme [38] pour prendre en compte ces forces. Ce type de méthode implique un temps de calcul considérablement augmenté et ne concerne à priori que les molécules adsorbées (et pas les atomes métalliques de la surface). Tous les calculs d'énergie d'adsorption ont été réalisés en négligeant les forces de VdW.

1.12 Conclusion

Toutes les méthodes utilisées dans cette thèse, ainsi que les approximations sont introduites et décrites (avec la théorie DFT en appendice A). Les choix effectués sont discutés et la précision des calculs est estimée. Les détails des fichiers d'entrée VASP peuvent être trouvés en appendice D. Dans l'ensemble, on peut dire que les critères choisis permettent une bonne précision si on considère la taille des systèmes étudiés allant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. Les énergies libres de surfaces sont données à 0.01 J.m^{-2} et les énergies d'adsorption à 0.01 eV (sans considérer les interactions de Van der Waals, où l'erreur serait de 20 %).

1.13 Références

- [1] A. J. Bradley and C. S. Cheng, *Z. Kristallogr.* **A99**, 480 (1938).
- [2] F. Stein, C. He, and N. Dupin, *Intermetallics* **39**, 58 (2013).
- [3] A. Mayer, H. Salopaasi, K. Pussi, and R. Diehl, *Comput. Phys. Commun.* **183**, 1443 (2012).
- [4] A. Barbieri and M. A. Van Hove, <http://www.icts.hkbu.edu.hk/vanhove/>, 1995.
- [5] J. B. Pendry, *J. Phys. C: Solid Sta. Phys.* **13**, 937 (1980).
- [6] "<http://hoffman.physics.harvard.edu/>".
- [7] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, in *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by J. Chastain and R. C. King Jr. (Physical Electronics, Minnesota, 1995).
- [8] M. Meier *et al.*, *Phys. Rev. B* **91**, 085414 (2015).
- [9] *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012).
- [10] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, (1979).
- [11] S. A. Villaseca *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115**, 14922 (2011).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [14] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [15] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, New York, 1996).
- [16] A. Benali, C. Lacaze-Dufaure, and J. Morillo, *Surface Science* **605**, 341 (2011).
- [17] P. H. T. Philipsen and E. J. Baerends, *Phys. Rev. B* **54**, 5326 (1996).

- [18] T. C. Leung, C. T. Chan, and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **44**, 2923 (1991).
- [19] A. V. Ruban, *Phys. Rev. B* **65**, 174201 (2002).
- [20] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [21] "<http://vasp.at/vasp-workshop/slides/k-points.pdf>".
- [22] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [23] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [24] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [25] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons Ltd., Paris, 1977).
- [26] "<http://www.p4vasp.at/>".
- [27] W. A. Hofer and J. Redinger, *Surf. Sci.* **447**, 51 (2000).
- [28] A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **78**, 134106 (2008).
- [29] "<http://phonopy.sourceforge.net/>".
- [30] S. Andrieu and P. Müller, *Les surfaces solides: concepts et méthodes*. (EDP Sciences, Les Ulis, 2012).
- [31] F. Bechstedt, *Principles of surface physics* (Springer, Berlin, 2003).
- [32] G. Tréglia *et al.*, *Comp. Mater. Sci.* **15**, 196 (1999).
- [33] J. L. F. Da Silva, *Phys. Rev. B* **71**, 195416 (2005).
- [34] M. Mihalkovič and M. Widom, *Phys. Rev. B* **85**, 014113 (2012).
- [35] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
- [36] G. Henkelman and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9978 (2000).
- [37] M. Kražčí and J. Hafner, *J. Phys. Chem. C* **118**, 12285 (2014).
- [38] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).

Chapitre 2

Le système massif Al_5Co_2

2.1	Introduction	45
2.2	Optimisation géométrique	46
2.3	Propriétés thermodynamiques	46
2.3.1	Les concentrations en défauts	47
2.3.2	Les potentiels chimiques	47
2.3.3	Lacunes doubles	49
2.4	Propriétés électroniques	50
2.4.1	Densité d'états électroniques (DOS)	50
2.4.2	Isodensité surfacique de différence de charges	51
2.5	Propriétés vibrationnelles	51
2.5.1	Densité d'états vibrationnels (VDOS)	51
2.5.2	Bandes de dispersion	52
2.5.3	Les chaleurs spécifiques, C_v et C_p	53
2.6	Conclusion	54
2.7	Références	55

2.1 Introduction

L'étude de l'influence du système massif et de sa structure sous forme d'empilement de motifs sur les différentes surfaces à faible indice (hkl) est un des objectifs principaux de ce travail. Pour se faire, il est nécessaire d'étudier et d'obtenir une description complète du système massif. Cette étude nous permet donc d'acquérir les informations nécessaires pour la compréhension des chapitres suivants, *i.e.* le chapitre

portant sur les structures des surfaces (chapitre 3) et le chapitre consacré à la réactivité (chapitre 4). Elle permet aussi de tester notre configuration numérique, nos paramètres de calculs, en comparant nos résultats numériques avec nos expériences et les résultats de la littérature.

Les calculs sont effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ("density functional theory", DFT en anglais, section A.1). La chaleur spécifique à pression constante est mesurée à basse température (< 30 K) en utilisant un PPMS (section 1.4). Les propriétés thermodynamiques (section 1.6, défauts simples et doubles), les propriétés électroniques (section 1.7, densité d'états électroniques (DOS), transfert de charges) et les propriétés vibrationnelles (section 1.8, phonons, densité d'états vibrationnels (VDOS), bandes de dispersion) sont étudiées en détail.

Pour rappel, Al_5Co_2 présente une maille hexagonale de paramètres: $a = b = 7.6717 \text{ \AA}$, $c = 7.6052 \text{ \AA}$ [1] [2] [3] (section 0.7.2, groupe d'espace $P6_3/mmc$, 194, hP28).

2.2 Optimisation géométrique

En utilisant les paramètres de maille indiqués dans la Ref. [4], un premier calcul d'optimisation géométrique (section D.2) a été réalisé. Les paramètres de maille optimisés sont $a_{cal}, b_{cal} = 7.67 \text{ \AA}$, $c_{cal} = 7.59 \text{ \AA}$, comparés à $a_{exp}, b_{exp} = 7.67 \text{ \AA}$, $c_{exp} = 7.61 \text{ \AA}$. Le gain d'énergie grâce à la relaxation de la structure expérimentale est de seulement 1 meV. Dans la suite, nous avons utilisé les paramètres de maille expérimentaux, étant donné que cette étude est basée sur une comparaison permanente entre expériences et calculs, les deux méthodes étant menées en parallèle.

2.3 Propriétés thermodynamiques

L'énergie de formation calculée, en utilisant la formule Eq. 1.17, est de -0.46 eV/at. , ce qui est en accord avec la littérature: -0.43 eV/at. (Ref. [5], expérimental) et -0.45 à -0.48 eV/at. (Refs. [6] [7] [8], calculs). Le module d'élasticité isostatique ("bulk modulus" en anglais) calculé dans ce travail est de 0.82 eV/\AA^3 soit 130 GPa, ce qui est en accord avec la valeur de 116 GPa de la Ref. [8] (voir section C.2). L'énergie de cohésion a également été calculée, $\mu_{\text{Al}_5\text{Co}_2}^{bulk}$ est égale à -32.41 eV par motif d' Al_5Co_2 ($N = 4$, dans $\text{Al}_{20}\text{Co}_8$). Cela donne 4.63 eV.at^{-1} pour Al_5Co_2 , que l'on peut comparer à 3.50 eV.at^{-1} pour le système massif d'aluminium et 5.83 eV.at^{-1} pour le système massif de cobalt (section 1.6.1).

Une étude thermodynamique est menée afin de déterminer l'influence de défauts sur la stoechiométrie du composé.

Des calculs de défauts simples ont été réalisés. Pour chaque position inéquivalente dans le Tab. 0.1, il existe deux types de défauts simples:

- une lacune, c'est-à-dire un atome d'aluminium manquant sur un site du sous-réseau α ou un atome de

cobalt manquant sur un site du sous-réseau β ,

- un antisite, donc un atome d'aluminium remplaçant un atome de cobalt sur un site du sous-réseau β ou un atome de cobalt remplaçant un atome d'aluminium sur un site du sous-réseau α .

Cela implique de considérer au total dix défauts.

En utilisant ces calculs de défauts (section 1.6.2) et un modèle statistique, celui proposé par Hagen et Finnis [9], on estime les défauts constitutionnels, c'est-à-dire les défauts dominant à basse température.

Les défauts sont traités comme des objets non interagissant sur un réseau bien défini. Ainsi pour minimiser les éventuelles interactions entre défauts, une super-cellule $2 \times 2 \times 2$ du système massif a été utilisée pour nos calculs.

Les résultats obtenus sont uniquement valable pour $x = n/(n + m)$ proche de la stœchiométrie (pour des faibles concentrations en défauts thermiques et des faibles écarts à la stœchiométrie, quelques %), pour un alliage $A_m B_n$ et une déviation de $A_x B_{1-x}$.

Les calculs et la méthode même sont présentés et détaillés en appendice B.

2.3.1 Les concentrations en défauts

La figure 2.1 présente les concentrations de tous les défauts thermiques en fonction de la composition chimique à 300 K et à 1000 K respectivement. Les défauts constitutionnels sont des antisites de Co (sur les sites α_1), avec une concentration $c_{Co}^{\alpha_1}$ pour la partie riche en cobalt et des lacunes de Co (sur les sites β_1), avec $c_V^{\beta_1}$ pour la partie riche en aluminium. On remarque bien que les concentrations des défauts constitutionnels, $c_{Co}^{\alpha_1}$ et $c_V^{\beta_1}$ sont toujours les plus importantes, ce qui confirme notre hypothèse initiale. À haute température, les concentrations montrent une plus faible dispersion.

Les concentrations des défauts restent très faibles, 0.9 % at. (pourcentage atomique) pour les lacunes de Co et 0.6 % at. pour les Co antisites, ce qui est en accord avec le domaine de composition chimique d'existence d' Al_5Co_2 expérimental très restreint ($Al_{71.1-72}Co_{28.9-28}$).

Dans la suite de notre travail, nous allons donc considérer un composé parfaitement stœchiométrique.

2.3.2 Les potentiels chimiques

Les résultats précédents sont utilisés pour calculer les potentiels chimiques d'Al et de Co dans Al_5Co_2 . On obtient Fig. 2.2, les potentiels chimiques à 300 K et 1000 K en fonction de la composition chimique.

On remarque que le potentiel chimique d'Al dans Al_5Co_2 , $\mu_{Al}^{Al_5Co_2}$, pour la partie riche en aluminium est proche à 0.03 eV du potentiel chimique d'Al dans le système massif aluminium, μ_{Al}^{bulk} . μ_{Al}^{bulk} est calculé pour le système massif aluminium avec une maille comportant quatre atomes: -3.50 eV, et est en accord avec

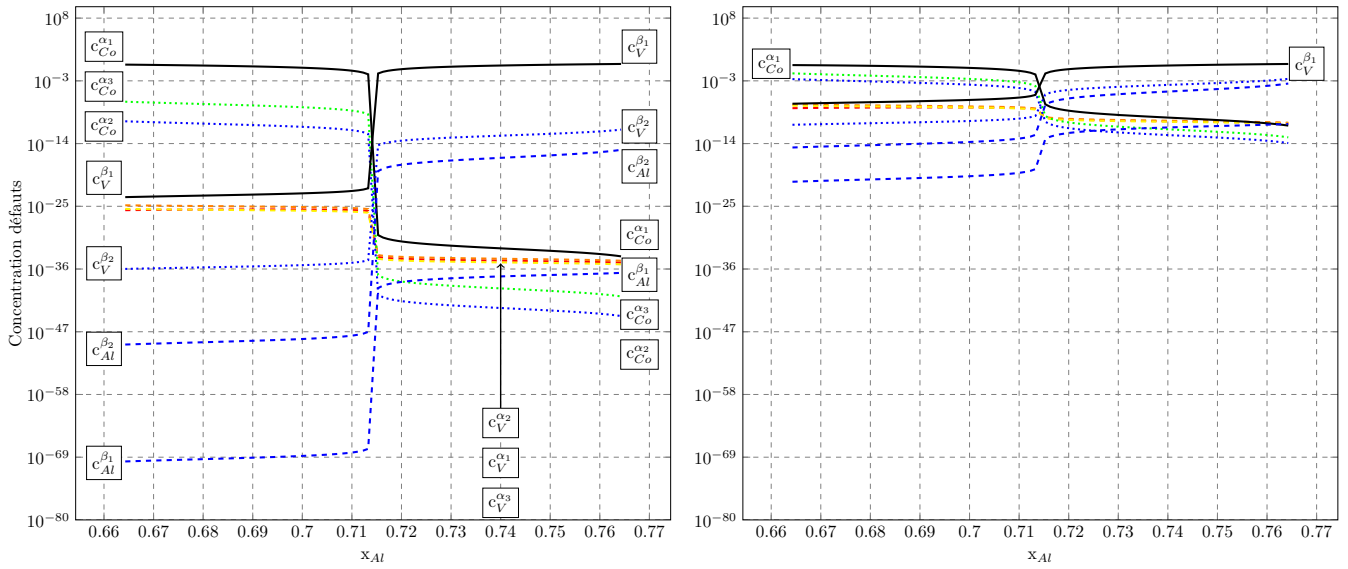


FIGURE 2.1: Concentrations des défauts à 300 K et 1000 K, en fonction de la composition chimique.

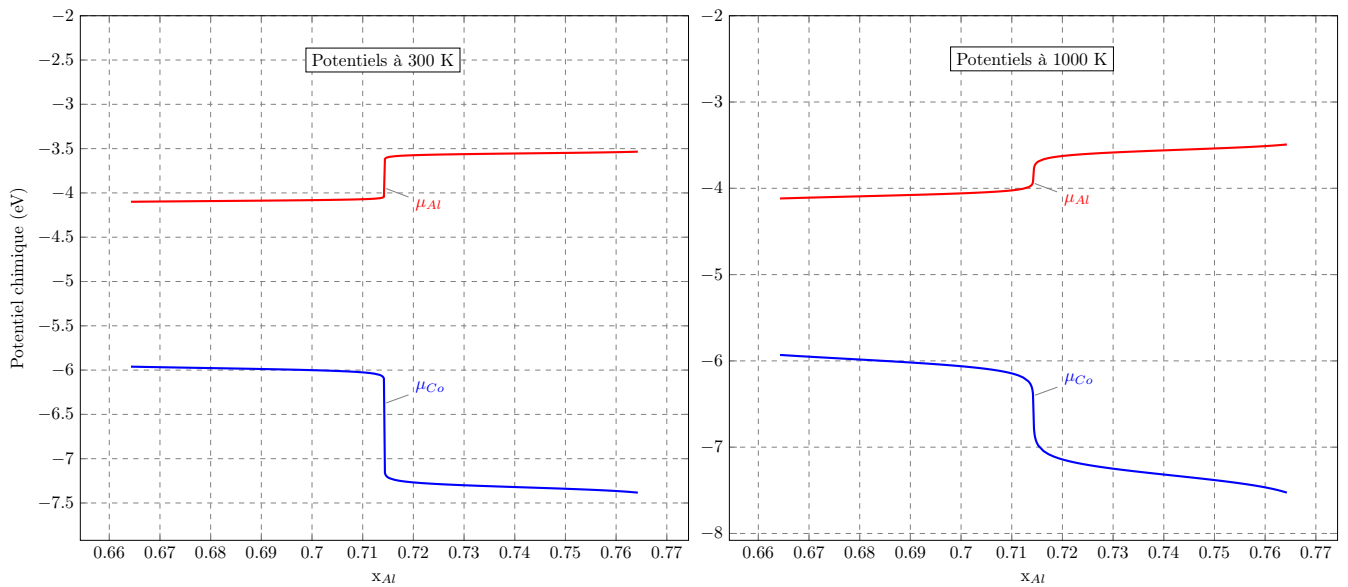


FIGURE 2.2: Potentiels chimiques d'Al et de Co à 300 K et 1000 K dans Al_5Co_2 en fonction de la composition chimique.

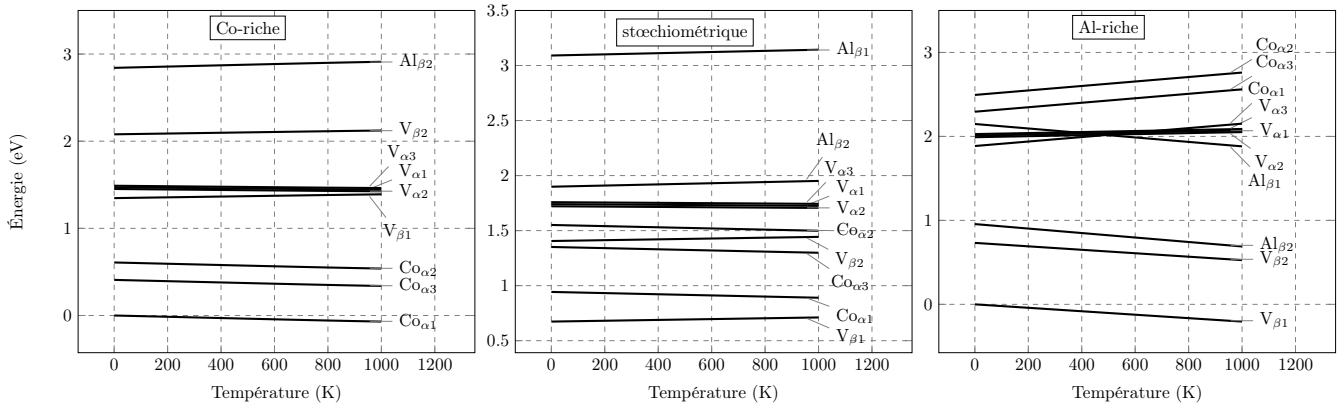


FIGURE 2.3: Énergies de formation des défauts dans les cas riche en cobalt, stœchiométrique et riche en aluminium.

Ref. [10] (-3.39 eV). Pour la partie riche en cobalt, $\mu_{Co}^{Al_5Co_2}$ vaut -5.96 eV proche du potentiel chimique de Co dans le système massif cobalt, μ_{Co}^{bulk} , avec une maille contenant deux atomes et qui vaut -5.83 eV. Dans la suite, pour simplifier nos notations, on écrit μ_{Al} , le potentiel chimique d'Al dans le composé Al_5Co_2 .

On peut déduire le domaine de validité du potentiel chimique d'Al (différence Al-riche - Co-riche): μ_{Al} prend une valeur comprise entre -4.09 eV à -3.53 eV. C'est à dire que $\mu_{Al} - \mu_{Al}^{bulk}$ a un domaine de validité de $[-0.60 ; -0.03]$ eV. Ce résultat sera particulièrement utile lors de l'étude des énergies de surface, qui dépendent du potentiel chimique. Ce domaine peut également être obtenu en utilisant l'énergie de formation (voir Eq. 1.22, section 1.6.3) et en utilisant l'hypothèse qu'aucune ségrégation ne se produit: $[-0.65 ; 0]$ eV. Les deux domaines sont proches, malgré qu'ils soient basés sur des approches différentes.

Les énergies de formation des lacunes, en utilisant Eq. 1.18, sont représentées sur la Fig. 2.3, où les plus faibles énergies de formation correspondent aux formations des défauts constitutionnels.

2.3.3 Lacunes doubles

Les énergies de formation de lacunes doubles sont calculées (section 1.6.2). On considère uniquement les liaisons de premier ordre, c'est-à-dire les liaisons premiers voisins. Ces liaisons présentent une longueur inférieure à 3.20 Å. Un total de 14 liaisons est pris en compte.

L'énergie de liaison est obtenue en comparant l'énergie de formation de la lacune double des atomes correspondant à la liaison, avec les énergies de formation des lacunes simples. Ce modèle thermodynamique est assez grossier mais permet d'attribuer des valeurs numériques aux liaisons et ainsi les comparer entre elles.

Les résultats sont listés dans le Tab. 2.1, obtenus en utilisant l'Eq. 1.19. Al_3-Co_1 correspond à la liaison formant le cluster tridimensionnel (section 0.7.2). Chaque motif $(Co_1)(Al_3)_6$ contient 6 liaisons Al_3-Co_1 . L'énergie de liaison est évaluée à -0.49 eV, c'est la liaison la plus forte dans le système. Al_2-Co_2 correspond

TABLEAU 2.1: Distances entre atomes (en Å) et énergies de liaison (en eV) des liaisons premiers voisins dans le système massif d' Al_5Co_2 .

Liaisons	Distances	Énergies
$\text{Al}_1\text{-Al}_3$	2.63	+0.13
$\text{Al}_1\text{-Co}_2$	2.55	+0.50
$\text{Al}_2\text{-Co}_2$	2.40	-0.40
$\text{Al}_2\text{-Co}_1$	2.69	-0.26
$\text{Al}_2\text{-Al}_3$	2.78	+0.26
$\text{Al}_2\text{-Al}_3$	2.97	+0.11
$\text{Al}_2\text{-Al}_2$	3.02	+0.30
$\text{Al}_3\text{-Co}_1$	2.34	-0.49
$\text{Al}_3\text{-Co}_2$	2.53	-0.30
$\text{Al}_3\text{-Co}_2$	2.69	-0.24
$\text{Al}_3\text{-Al}_3$	2.75	-0.02
$\text{Al}_3\text{-Al}_3$	2.87	+0.29
$\text{Al}_3\text{-Al}_3$	3.20	+0.02
$\text{Co}_2\text{-Co}_2$	2.93	+0.05

à la liaison que l'on trouve dans le motif bidimensionnel $(\text{Co}_2)_3(\text{Al}_2)_3$, avec 6 liaisons de ce type et avec -0.40 eV par liaison. $\text{Al}_2\text{-Co}_1$ et les deux liaisons $\text{Al}_3\text{-Co}_2$ (-0.26 eV, -0.30 eV et -0.24 eV, respectivement) correspondent à des connections inter-motifs. Ces résultats sont en accord avec l'étude ELI ("Electron Localizability - Electron Density Approach") de la Ref. [11] qui indique qu'il y a deux liaisons à 2 centres de type covalent: $\text{Al}_3\text{-Co}_1$ et $\text{Al}_2\text{-Co}_2$ qui sont à l'origine de la description en empilement de motifs pour le système massif d' Al_5Co_2 .

La fonction de localisation électronique ("ELF" en anglais) correspond à un outil utilisé pour décrire et visualiser les liaisons chimiques dans un composé. Cette fonction trace la corrélation de mouvements entre électrons de même spin. ELI correspond à une fonction plus générale d'ELF, qui représente une distribution de charges de paires d'électrons. Le point de départ consiste en un calcul DFT mais en considérant tous les électrons (donc aussi les électrons de coeur, que nous négligeons dans notre travail en utilisant un pseudo-potentiel, voir approximation "Frozen core" section A.2.4). Dans Ref. [11], le code considérant tous les électrons FPLO (de l'anglais "full-potential local orbital") est utilisé, avec un module ELI qui y est intégré pour l'étude des liaisons chimiques.

2.4 Propriétés électroniques

2.4.1 Densité d'états électroniques (DOS)

La figure 2.4 montre les densités d'états électroniques convoluées totales et partielles de cobalt et d'aluminium dans Al_5Co_2 (section 1.7.1). Les résultats sont en accord avec des calculs précédents de TB-LMTO ("tight-binding linear muffin-tin orbital", en anglais) [12] [13] ou basés sur la DFT [7].

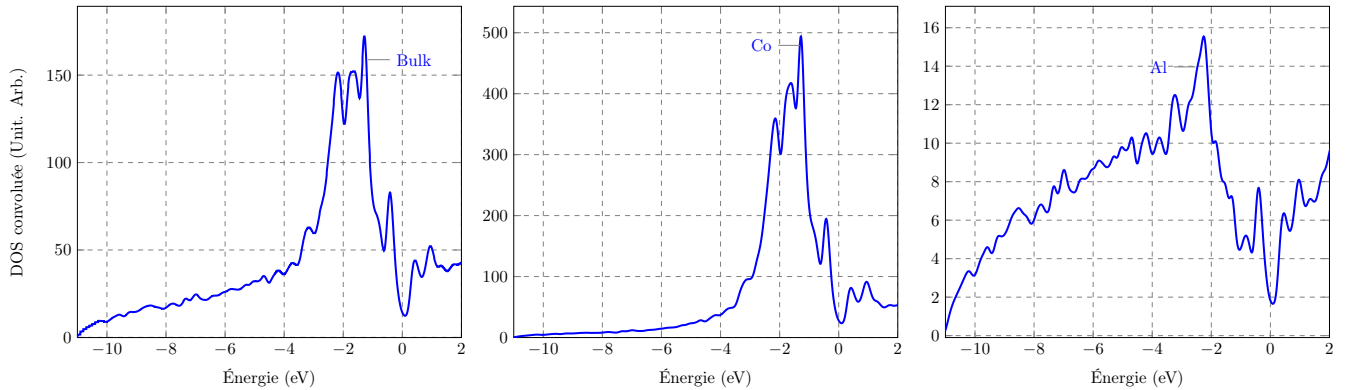


FIGURE 2.4: Densités d'états électroniques (DOS) totale et partielles Co/Al du système massif.

On remarque un comportement parabolique (électrons libres) pour les états *sp* des atomes d'aluminium dans le bas de la bande de valence et une bande localisée pour les états *d* des atomes de cobalt. Le pseudogap proche de l'énergie de Fermi, qui est introduit dans la section 0.4, est bien visible. Une densité d'états électroniques de $0.12 \text{ états.eV}^{-1}.\text{atome}^{-1}$ est calculée au niveau de Fermi (Fig. 2.4). Cette valeur est en accord avec la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, déduite de nos expériences de chaleur spécifique effectuées sur Al_5Co_2 (section 1.4): $0.14 \text{ états.eV}^{-1}.\text{atome}^{-1}$ et présentées dans la section 2.5.3. Les résultats sont en accord avec Ref. [13] ($0.12 \text{ états.eV}^{-1}.\text{atome}^{-1}$).

Des pics communs entre les DOS partielles d'aluminium et de cobalt indiquent un mélange des états électroniques et donc un caractère covalent des liaisons Al-Co, en accord avec les calculs ELI [11].

2.4.2 Isodensité surfacique de différence de charges

La figure 2.5 correspond à la différence entre la densité de charge totale et la densité de charge de superposition des charges atomiques, d'après l'Eq. 1.23. On remarque une distribution non homogène d'électrons entre les liaisons Al-Co. Une distribution positive (en nombre d'électrons) accrue est visible entre les liaisons précédemment estimées fortes $\text{Al}_3\text{-Co}_1$ et $\text{Al}_2\text{-Co}_2$. La même observation peut être faite, pour les liaisons inter-motifs. La distribution de charges soutient le caractère covalent des liaisons Al-Co des motifs $(\text{Co}_1)(\text{Al}_3)_6$ et $(\text{Co}_2)_3(\text{Al}_2)_3$.

2.5 Propriétés vibrationnelles

2.5.1 Densité d'états vibrationnels (VDOS)

La densité d'états vibrationnels calculée (VDOS, section 1.8) sur la Fig. 2.6 est en accord avec les Refs. [6] [14]. On remarque que la contribution des atomes de cobalt se fait surtout à basse fréquence alors que la

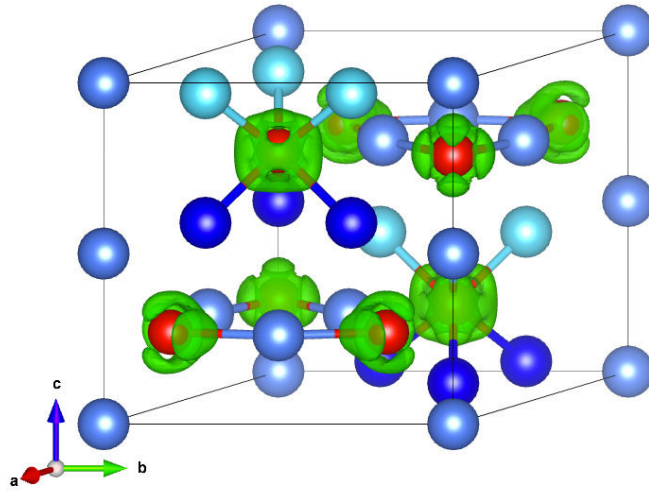


FIGURE 2.5: Isodensité surfacique de $0.015 e^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2}$ de la différence entre la densité de charge totale et la densité de charge de superposition des charges atomiques. Les liaisons fortes intra-motifs sont représentées (cluster tridimensionnel $(\text{Co}_1)(\text{Al}_3)_6$ et motif bidimensionnel $(\text{Co}_2)_3(\text{Al}_2)_3$).

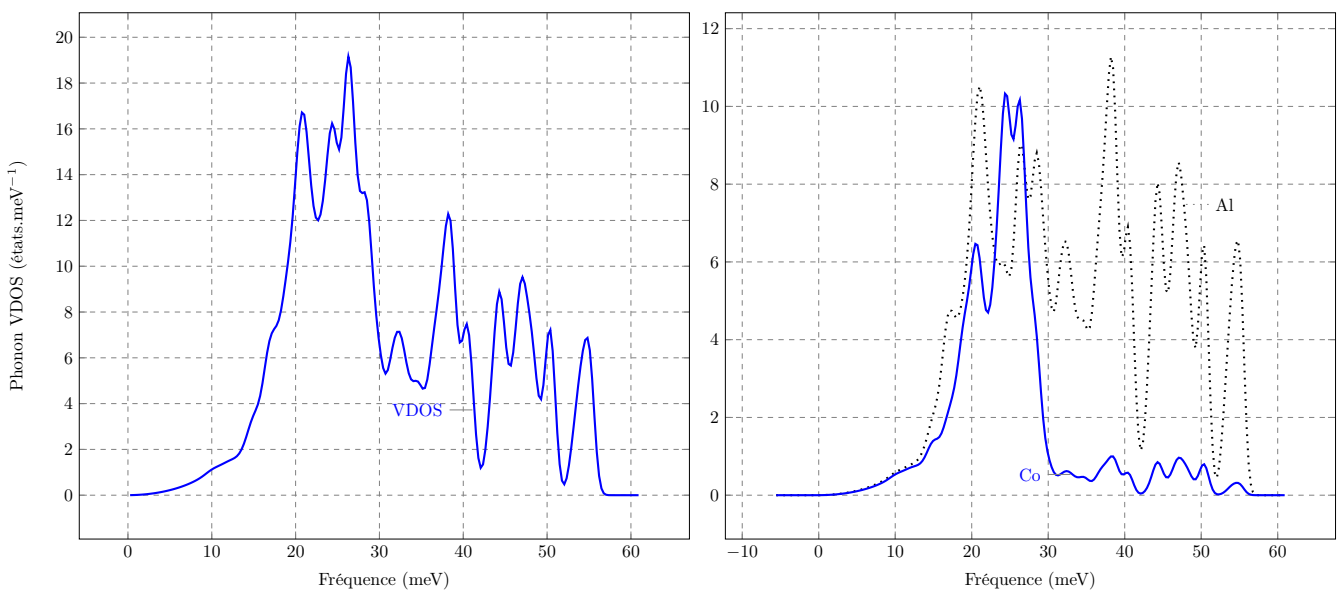


FIGURE 2.6: Densités d'états vibrationnels (VDOS) totale et partielles Co/Al.

contribution des atomes d'aluminium se retrouve dans le spectre complet.

2.5.2 Bandes de dispersion

La structure de bandes selon différents axes de symétrie est représentée sur la Fig. 2.7. La vitesse de propagation du son dans le composé est déduite à partir des trois plus petites valeurs propres ("eigenvalues" en anglais) de la matrice dynamique proche du point Γ de la zone de Brillouin [14]. Les deux plus petites

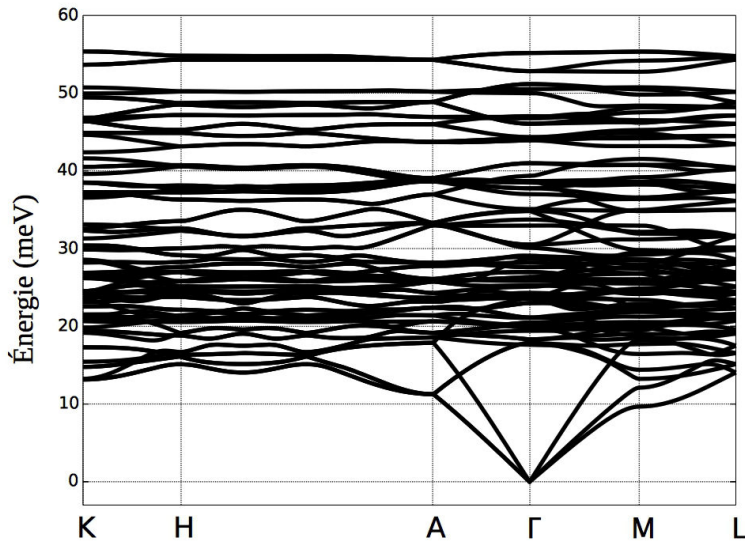


FIGURE 2.7: Bandes de dispersion. K(2/3,2/3,0), H(2/3,2/3,1/2), A(0,0,1/2), Γ (0,0,0), M(1/2,0,0), L(1/2,0,1/2).

correspondent aux modes transverses et la troisième au mode longitudinal. Avec la dispersion des phonons, on peut donc déduire v_L , v_{T_1} et v_{T_2} . Ce qui donne, en utilisant l'Eq. 1.30: $v_S = 4760 - 5030 \text{ m.s}^{-1}$ (les valeurs données dans Ref. [15] ont été recalculées en considérant plusieurs directions ou axes de symétries). À titre comparatif, la vitesse de propagation du son dans l'aluminium est de 3420 m.s^{-1} [16]. La température de Debye Θ_D est de 591 - 624 K, obtenue en utilisant l'Eq. 1.43 dans la limite du modèle, à basse température. Les températures de Debye d'aluminium et de cobalt sont 433 K et 460 K [17]. On remarque que l'alliage ne correspond pas à une "moyenne" de ses composants, mais que de nouvelles propriétés apparaissent.

2.5.3 Les chaleurs spécifiques, C_v et C_p

En utilisant l'Eq. 1.41, on obtient la contribution des phonons $C_{latt}(T)$ à la chaleur spécifique à volume constant ($C_v(T)$). On doit y ajouter la contribution électronique $C_{el}(T)$, que l'on peut estimer avec la densité d'états électroniques au niveau de Fermi (pour rappel: $n(E_F) = 0.12 \text{ états.eV}^{-1}.\text{atome}^{-1}$). La formule utilisée est l'Eq. 1.12. Cette approche est valable à basse température (nous avons considéré une température inférieure à 30 K). En utilisant la procédure décrite dans l'appendice C et les équations y figurant, on obtient la chaleur spécifique à pression constante C_p . C_p a été mesurée expérimentalement et est comparée à la valeur calculée. La figure 2.8 montre les chaleurs spécifiques à pression constante à basse température ($< 30 \text{ K}$) expérimentale et calculée.

En traçant C_p/T en fonction de T^2 pour les données expérimentales, on obtient les coefficients α et γ (en insertion sur le graphique), tels que $C_p/T = \alpha T^2 + \gamma$. On peut, avec l'Eq. 1.13 calculer la valeur de la température de Debye avec les données expérimentales, $\Theta_D = 601 \text{ K}$, qui est en accord avec la température

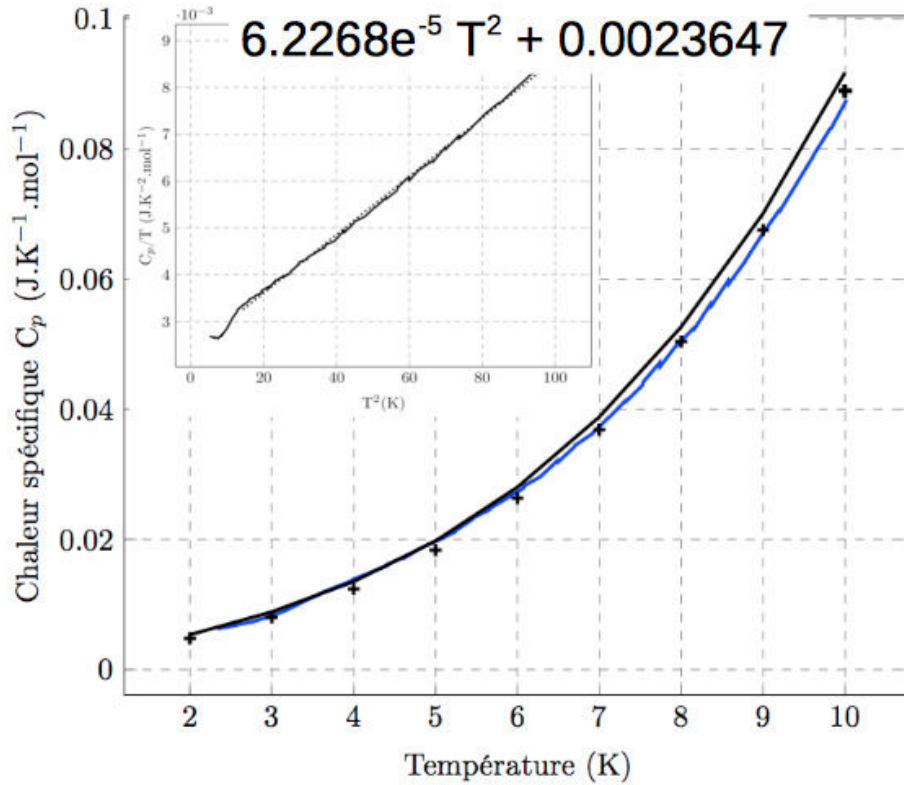


FIGURE 2.8: Chaleur spécifique à pression constante C_p en fonction de la température. En bleu: mesure expérimentale. En noir: calcul. La contribution des phonons est indiquée par des "+". (insertion) C_p/T en fonction de T^2 , ce qui permet d'obtenir les coefficients α et γ dans l'expression: $C_p/T = \alpha T^2 + \gamma$.

de Debye calculée précédemment. De plus, on peut estimer $n(E_F)$, la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, avec l'Eq. 1.12. On trouve alors $0.14 \text{ états.eV}^{-1}.\text{atome}^{-1}$, également en bon accord avec la valeur déduite du calcul de structure électronique.

2.6 Conclusion

Plusieurs accords entre les calculs, les expériences et la littérature ont été obtenus. Nos choix concernant la DFT et les paramètres utilisés sont vérifiés. Certains résultats obtenus dans ce chapitre seront utilisés dans la suite de ce travail, par exemple les domaines de validité du potentiel chimique d'aluminium pour les calculs d'énergies libres de surfaces.

Le caractère Hume-Rothery du composé est confirmé, avec un pseudogap bien visible proche du niveau de Fermi.

La description de la surface par un empilement de motifs est vérifiée: les motifs $(\text{Co}_1)(\text{Al}_3)_6$ et $(\text{Co}_2)_3(\text{Al}_2)_3$ comportent les liaisons les plus fortes qui présentent un caractère covalent. La liaison la plus forte calculée

dans Al_5Co_2 est de -0.49 eV (Al-Co). On peut comparer cette valeur aux liaisons Al-TM dans les groupements TM-Al-TM [18] [19] présents dans $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$, TM = Co, Fe. Dans le cas d' $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ [20] [21], les liaisons Al-Co ont une énergie de -0.31 eV. Dans le cas d' $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ [22], les liaisons Al-Fe des motifs sont très fortes, -0.66 eV.

On s'intéresse maintenant aux surfaces. Dans un modèle simple de liaisons coupées, on peut considérer que la stabilité d'une surface est inversement proportionnelle au nombre de liaisons coupées. La surface (100) d' $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ observée est peu corruguée. Les motifs que l'on peut trouver dans son système massif sont brisés en surface afin d'obtenir un plan dense et plat. La surface (100) d' $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ observée est très corruguée par le fait que les motifs sont maintenus (liaisons fortes).

Pour Al_5Co_2 , la force de la liaison Al-Co est comprise entre les forces de liaisons calculées pour $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ et $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. On verra dans la suite (chapitre 3) que les surfaces ont des terminaisons où seulement une fraction des motifs est maintenue.

2.7 Références

- [1] A. J. Bradley and G. C. Seager, *J. Inst. Met.* **64**, 81 (1937).
- [2] U. Burkhardt, M. Ellner, Yu. Grin, and B. Baumgartner, *Powder Diffr.* **13**, 159 (1998).
- [3] K. W. Richter and D. T. Gutiérrez, *Intermetallics* **13**, 848 (2005).
- [4] A. Gwyer, *Z. Anorg. Chem.* **57**, 113 (1908).
- [5] F. R. De Boer *et al.*, *Cohesion in metals* (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- [6] M. Mihalkovič and M. Widom, *Phys. Rev. B* **75**, 014207 (2007).
- [7] S. A. Villaseca, J. M. Dubois, and É. Gaudry, *Phil. Mag.* **91**, 2894 (2011).
- [8] M. Widom and J. A. Moriarty, *Phys. Rev. B* **58**, 8967 (1998).
- [9] M. Hagen and M. W. Finnis, *Philos. Mag. A* **77**, 447 (1998).
- [10] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, New York, 1996).
- [11] A. Ormeci and Y. Grin, *Isr. J. Chem.* **51**, 1349 (2011).
- [12] G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen-Manh, and D. Mayou, *Prog. Mater. Sci.* **50**, 679 (2005).
- [13] E. Belin-Ferré *et al.*, *J. Phys-Condens. Mat.* **9**, 9585 (1997).
- [14] M. Mihalkovič, H. Hellnor, and J. B. Suck, *Phys. Rev. B* **63**, 214301 (2001).
- [15] M. Meier *et al.*, *Phys. Rev. B* **91**, 085414 (2015).

-
- [16] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., edited by D. R. Lide (CRC Press, Florida, 2003).
- [17] G. R. Stewart, *Review of Scientific Instruments* **54**, 1 (1983).
- [18] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, and K. Peters, *J. Alloys Comp.* **206**, 243 (1994).
- [19] *Complex Metallic Alloys: Fundamentals and Applications*, edited by J.-M. Dubois and E. Belin-Ferré (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [20] H. Shin *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 085411 (2011).
- [21] V. Fournée *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. P.* **1517**, (2012).
- [22] J. Ledieu. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 076102 (2013).

Chapitre 3

Les surfaces d' Al_5Co_2

3.1	Introduction	57
3.2	Résultats $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$	58
3.3	Résultats $\text{Al}_5\text{Co}_2(100)$	60
3.4	Résultats $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$	61
3.5	Discussion	64
3.5.1	Domaines de la surface (001) et origine de la reconstruction	64
3.5.2	Influence des conditions de préparation	64
3.5.3	Impact de la structure du système massif sur les surfaces	65
3.5.4	Comparaison des orientations de surface: (001), (100) et ($2\bar{1}0$)	66
3.6	Conclusion	66
3.7	Références	68
3.8	Articles	68

3.1 Introduction

Ce chapitre comporte les études structurales de différentes surfaces de faible indice: (001), (100) et ($2\bar{1}0$) d' Al_5Co_2 (présentées dans section 0.7.2). Les techniques expérimentales d'analyses de surfaces sous ultra-vide ("ultra high vacuum", UHV en anglais, section 1.3) utilisées sont: la diffraction d'électrons lents ("low energy electron diffraction" LEED en anglais, section 1.3.2), la microscopie à effet tunnel ("scanning tunneling microscopy" STM en anglais, section 1.3.3) et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ou Ultra-violet (section 1.3.4). En parallèle, des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

("density functional theory", DFT en anglais, section A.1) sont menés. La combinaison des deux approches permet de définir précisément les terminaisons des surfaces d' Al_5Co_2 .

Un article comprenant les résultats du système massif et l'étude structurale de la surface (001) a été publié: M. Meier, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, Ying-Tzu Huang, G. J. P. Abreu, R.D. Diehl, T. Mazet, V. Fournée, and É. Gaudry. *Interplay between bulk atomic clusters and surface structure in complex intermetallic compounds: The case study of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface*. Phys. Rev. B, **91**:085414, 2015. Les résultats concernant la surface $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ sont résumés dans la première partie de ce chapitre. Le papier correspondant est inséré page 68.

Une série de mesures LEED I(V) (section 1.3.2) a été réalisée sur la surface (001) au *Department of Physics, Penn State University* sous la direction du professeur R. D. Diehl. Ces résultats ont ensuite été comparés à une étude théorique de LEED I(V) faite par Ying-Tzu Huang, en collaboration avec le *Lappeenranta Univ. Technol., Dept Math. & Phys.*. Ces résultats figurent dans l'article et ne sont pas résumés ici.

Dans une seconde partie, la même approche est utilisée pour analyser les surfaces $\text{Al}_5\text{Co}_2(100)$ et $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ dont les résultats figurent dans un second article: M. Meier, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, V. Fournée, and É. Gaudry. *Structural investigations of $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ and (100) surfaces: influence of bonding strength and annealing temperature on terminations*. Phys. Rev. B, **93**:75412, 2016.

Ce papier comporte également une discussion sur l'influence des conditions de préparation des surfaces, sur l'impact de la structure du système massif sur les terminaisons des surfaces et une comparaison des 3 surfaces étudiées.

3.2 Résultats $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$

Le monocristal présentant une surface orientée perpendiculairement à la direction [001], obtenu en suivant la procédure décrite en section 1.2, est inséré dans la chambre UHV. La surface est préparée avec des cycles de bombardement d'ions Ar^+ /recuit à 973 K, mentionnés dans la section 1.3.1.

XPS

La composition chimique de la surface (001) a été mesurée par spectroscopie de photoélectron x. En modifiant l'angle d'incidence, la sensibilité de surface est modifiée, ainsi analysant différentes profondeurs de l'échantillon. Nos résultats indiquent qu'aucune ségrégation majeure n'a eu lieu, *i.e.* il n'y a pas d'enrichissement d'un élément en surface par rapport au système massif. Cette conclusion est obtenue en prenant en compte l'erreur des mesures XPS de l'ordre de 3 - 4 % at. (pourcentage atomique).

LEED

Le cliché LEED indique que la maille de surface est une maille hexagonale dont $a = b = 7.3 \pm 0.4 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en accord avec les paramètres du système massif. Des points de diffraction additionnels peuvent

être observés: légèrement diffus, ils indiquent une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. En mesurant la distance entre 2 points diffus, on obtient effectivement: $13.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$, $\sim \sqrt{3} \times a$.

STM

Les images STM indiquent une morphologie de terrasses avec une hauteur de marche unique de $3.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$, ce qui correspond à $c/2$. La structure du système massif (section 0.7.2) indique un empilement de plans dans la direction [001]. La hauteur de marche observée expérimentalement correspond à la distance entre 2 plans consécutifs F₁/F₂ ou P₁/P₂. Ceci engendre qu'une seule terminaison est possible, de type F ou P. Les images STM à haute résolution permettent d'observer des ensembles de forme triangulaire de $7.6 \pm 0.3 \text{ \AA}$ de côté. La distance entre 2 ensembles est de $\sqrt{3} \times a$, qui est en accord avec la reconstruction mesurée sur le cliché de diffraction.

Le caractère diffus des tâches de diffraction associées à la reconstruction s'explique par l'existence de domaines en surface (voir section 3.5, *Discussion*). De plus, de nombreux défauts peuvent être observés: des aires sombres correspondent à des lacunes et ont environ 2 \AA de profondeur (correspondant à la distance inter-plans P-F qui est de $\sim 1.9 \text{ \AA}$).

DFT

En utilisant ces informations recueillies par les méthodes expérimentales, on construit des modèles (section 1.5) afin de déterminer la structure exacte de la surface. Parmi les modèles qui reproduisent les résultats expérimentaux, *i.e.* qui ont les bonnes dimensions, on retrouve deux modèles basés sur un plan P incomplet: $P_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ avec 6 atomes d'Al manquants, $P_{15 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ avec 15 atomes d'Al manquants et un modèle basé sur un plan F incomplet: $F_{15 \text{ Al \& Co miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ avec 15 atomes manquants. Une description détaillée des modèles est donnée dans l'article correspondant. Ces modèles sont étudiés et comparés en utilisant la DFT. On calcule notamment les énergies libres de surface (section 1.9). La surface la plus stable correspond à celle avec la plus faible énergie libre de surface. Dans le domaine de validité du potentiel chimique d'Al (section 1.6.3), parmi les modèles considérés, le modèle avec la plus faible énergie libre de surface est: $P_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$. Cette reconstruction implique une diminution de l'énergie de surface (par rapport à une surface P complète).

Des images STM enregistrées avec différentes tensions V_b (section 1.3.3) ont été simulées en utilisant l'approche de Tersoff-Hamann (section 1.7.3), pour les modèles $P_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ et $P_{15 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$. On n'a pas considéré $F_{15 \text{ Al \& Co miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ car ce modèle dispose d'une énergie libre de surface plus élevée. On observe une dépendance des images simulées pour $P_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ avec V_b en accord avec la dépendance observée expérimentalement.

La densité d'états électroniques (DOS) pour le modèle $P_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ est calculée. Sa projection pour les atomes du plan incomplet P de surface montre une hybridation $sp - d$ avec les atomes de Co de sous-surface du plan F. Pour cette raison, malgré l'absence d'atomes de Co, la surface reste intéressante du point de vue de la réactivité.

Autres structures

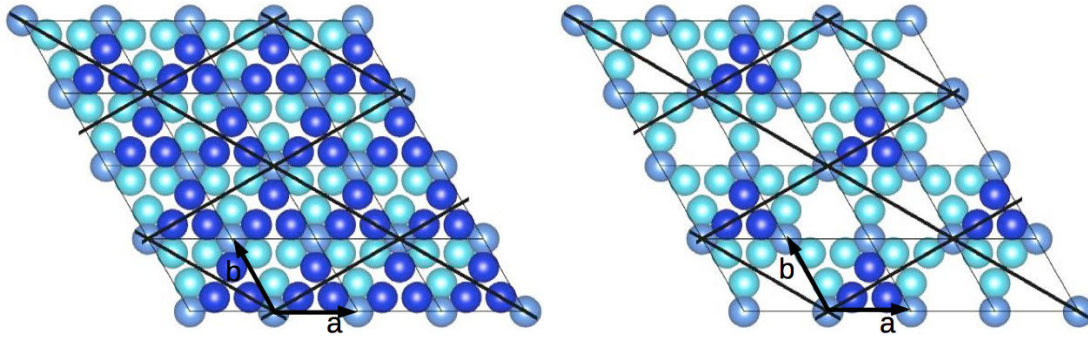


FIGURE 3.1: Surface (001), terminaison P complète et terminaison $\text{P}_{6\text{Al}\text{miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ où il y a 6 atomes d'Al manquants. La maille reconstruite $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ est représentée par des lignes noires. Le code de couleurs (nuances de bleus) indique les différentes positions des atomes d'Al au sein du plan P qui est corrugué selon la direction [001]. Les atomes en bleu foncé ont une position envers la surface, les atomes en bleu clair, une position envers le système massif.

Il est possible d'observer différentes terminaisons en fonction de la température de recuit utilisée. Pour une température de 823 K, la surface indique une reconstruction (2×2) avec un total de 4 possibles domaines (voir *Discussion*). La terminaison correspond toujours à un plan P incomplet mais avec un ratio d'ensembles triangulaires manquants différent.

Pour une température de 1043 K, on obtient une maille de surface (1×1) . La surface correspond à une terminaison où tous les ensembles triangulaires ont désorbé. On peut également décrire cette surface comme la moitié d'un plan P, avec tous les atomes en bleu foncé sur la Fig. 3.1 supprimés).

Les énergies libres de surface de plusieurs modèles avec diverses reconstructions sont comparées. On remarque des énergies libres de surface proches pour les modèles reproduisant les reconstructions observées expérimentalement à différentes températures.

3.3 Résultats $\text{Al}_5\text{Co}_2(100)$

La surface est préparée à 973 K. Aucune ségrégation majeure ne se produit.

LEED

Le cliché de diffraction indique une reconstruction de surface (2×1) avec $14.8 \pm 0.4 \text{ \AA}$ dans la direction [010] et $7.2 \pm 0.4 \text{ \AA}$ dans la direction [001].

STM

Des terrasses avec une hauteur de marche unique de $6.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$ sont observées, ce qui correspond à $\sim a \cos(30^\circ)$. Ainsi les terrasses disposent d'une terminaison unique. Plus précisément, de fines lignes sont observées dans la direction [001] espacées de $15.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ($\sim 2b$) dans la direction [010]. La périodicité selon [001] est de $7.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ($\sim c$). On a confirmation qu'il s'agit bien d'une reconstruction (2×1) .

DFT

Quinze terminaisons non reconstruites peuvent être obtenues (Fig. 3.2, en considérant atome par atome dans la direction normale à la surface). Chaque terminaison peut produire jusqu'à plusieurs modèles disposant d'une reconstruction (2×1). Ainsi un total de seize modèles en accord avec les données expérimentales sont retenus.

Parmi ces modèles, trois ont une énergie libre de surface faible: A^{-2} et A^{-1} , pour la partie riche en cobalt ($\mu_{Al} - \mu_{Al}^{bulk} \in [-0.6 ; -0.5]$ eV) et A^{+1} pour la partie riche en aluminium ($\mu_{Al} - \mu_{Al}^{bulk} \in [-0.5 ; 0]$ eV). Une description détaillée de ces trois modèles est donnée dans l'article correspondant. Ces trois modèles présentent un défaut ou excès de -2 , -1 ou $+1$ atome(s) par rapport à la terminaison A indiquée en Fig. 3.2. Cependant, leurs énergies de surfaces restent supérieures à l'énergie de surface du modèle A non reconstruit.

Pour les trois modèles, la corrugation dans la direction $[010]$ de 0.9 \AA mesurée expérimentalement est bien reproduite (différence de hauteur dans la direction normale à la surface, entre l'atome de surface le plus situé vers le système massif et l'atome le plus situé vers la surface: $\sim 1 \text{ \AA}$).

Les images STM simulées indiquent une plus faible dépendance en V_b pour le modèle A^{-1} , en accord avec les images expérimentales. Cependant les conditions de croissances du cristal, laissant penser que les échantillons sont plus aluminium riches, ainsi que les résultats de la surface (001) où le modèle $P_{6Al\text{miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$, en accord avec la surface observée, dispose de la plus faible énergie de surface dans un domaine riche en aluminium, ont tendance à favoriser modèle A^{+1} .

Autres structures

Un mélange de différentes reconstructions peut être observée pour la surface préparée à 823 K: (2×1), (3×1) et (4×1). Pour les reconstructions (3×1) et (4×1), l'espace inter-linaire montre des atomes supplémentaires dans une configuration respectivement alignée ou en zig-zag. Des modèles avec ces atomes supplémentaires sont élaborés et appelés: (3×1) $+$ et (4×1) $+$. Les énergies libres de surface de ces modèles améliorés sont plus faibles que les modèles équivalent sans ces atomes inter-linaires.

Pour la surface préparée à 1043 K, on observe que l'atome $+1$ du modèle A^{+1} désorbe, laissant une surface qui correspond au modèle A, (1×1). Si on considère le modèle A^{-1} , alors on peut imaginer un phénomène de ségrégation permettant d'obtenir un plan A complet. Le modèle A dispose de la plus faible énergie libre de surface parmi tous les modèles étudiés.

3.4 Résultats $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$

La surface est préparée à 973 K. Encore une fois, aucune ségrégation majeure n'a eu lieu, d'après des mesures XPS.

LEED

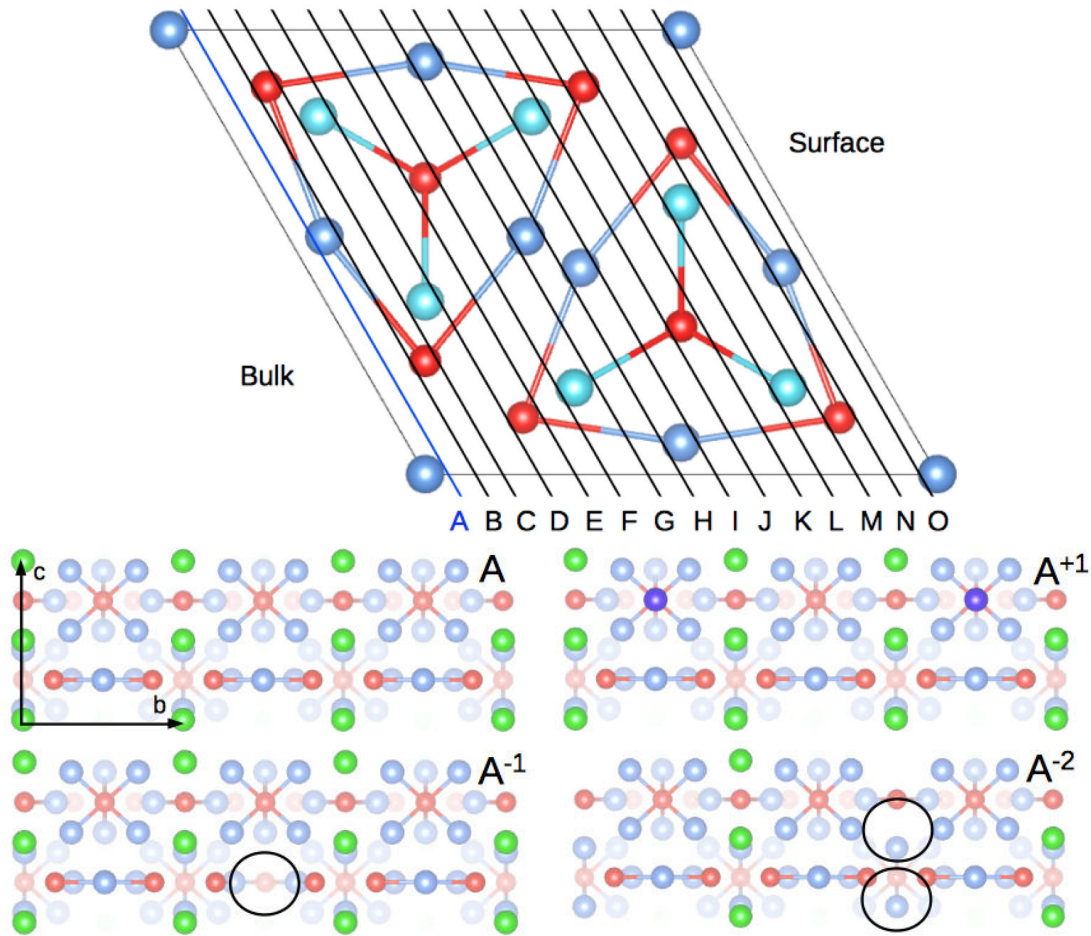


FIGURE 3.2: (haut) Représentation des terminaisons non reconstruites avec la nomenclature qui y est associée. (bas) Plan A complet et les trois modèles A^{+1} , A^{-1} et A^{-2} .

Le cliché de diffraction indique une maille de surface de $26.1 \pm 0.4 \text{ \AA}$ dans la direction $[120]$ ($2 \times 2b'$) et $7.4 \pm 0.4 \text{ \AA}$ dans la direction $[001]$ ($1 \times c$). La surface est représentée dans section 0.7.2 (une distance de $2b'$ dans la direction $[120]$ est nécessaire pour décrire le système). Cela correspond à une reconstruction (2×1) de surface.

STM

La morphologie de terrasses est à nouveau observée pour cette surface. Les terrasses sont séparées par une hauteur de marche unique de $3.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$, correspondant à $\sim a/2$. On a donc une succession de 2 plans de type P ou 2 plans de type F. Les images STM de haute résolution indiquent des lignes de $12.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ de largeur, parallèles à la direction $[001]$. La distance entre 2 lignes consécutives est de $26.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$, ce qui correspond bien à $2 \times 2b'$. Une périodicité de $7.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ est mesurée selon la direction $[001]$, ce qui correspond à peu près au paramètre de maille c .

DFT

Sept modèles basés sur un plan P incomplet peuvent potentiellement reproduire les observations expérimentales, concernant les distances entre atomes observées. Ces modèles sont présentés dans la Fig. 3.3 et sont

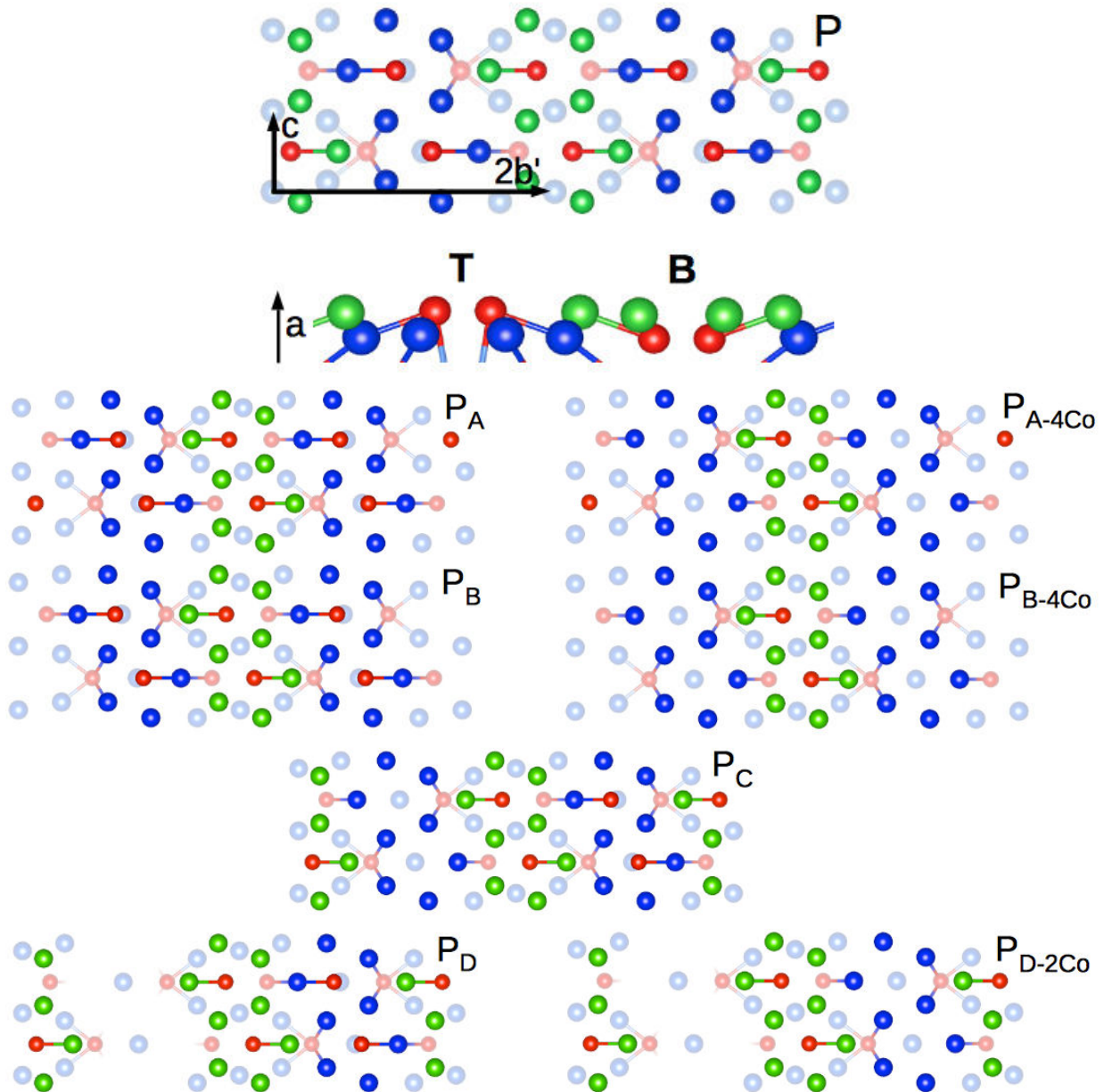


FIGURE 3.3: Plan P complet pour la surface $(2\bar{1}0)$, indiquant la succession de deux types de lignes parallèles à c dans la direction b' . Une ligne dispose d'un atome de Co au dessus d'un pentagone d'Al (appelé T), une ligne dispose d'un atome de Co en dessous du pentagone d'Al (appelé B). Les modèles P_B et P_{B-4Co} sont représentés, ainsi que les autres modèles initialement considérés.

détaillés dans l'article correspondant. Seuls deux modèles sont retenus à la suite des calculs d'énergies libres de surface: P_B (stable pour $\mu_{Al} - \mu_{Al}^{bulk} \in [-0.6 ; -0.35]$ eV) et P_{B-4Co} (stable pour $\mu_{Al} - \mu_{Al}^{bulk} \in [-0.35 ; -0]$ eV). Il s'agit de la même terminaison avec une variation de 4 atomes de Co en surface. Comme pour la surface (001) , la reconstruction est justifiée par une diminution de l'énergie de surface.

Les images STM simulées pour ces deux modèles sont en accord avec les images expérimentales. Aucune différenciation ne peut être faite entre les deux modèles. Les données acquises avec l'UPS (section 1.3.4) sont en accord avec la DOS calculée et projetée des plans $S + S-1$.

Autres structures

En utilisant une température de recuit de 823 K, on observe un mélange entre la surface précédemment observée à 973 K et une nouvelle phase. Cette dernière peut être vue comme une combinaison de deux mailles obliques, inclinées de 120° l'une par rapport à l'autre ($\pm 60^\circ$ avec la direction [001]). Les paramètres de ces mailles obliques sont: $2.7 \pm 0.4 \text{ \AA}$ et $4.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$. On observe une hauteur de marche réduite de 3.8 \AA à 1.9 \AA . Le pourcentage atomique d'aluminium est légèrement réduit de 7 - 8 % at. par rapport à la surface préparée à 973 K. En plus, des protubérances sont visibles, formant un cliché hexagonal de paramètre $11 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Aucune structure monoclinique avec ces paramètres de maille peut être trouvée dans le diagramme de phase Al-Co [1], ce qui nous laisse conclure que ces deux domaines obliques sont des phases surfaciques métastables.

En préparant la surface à haute température, *i.e.* 1043 K, on observe des facettes faisant un angle de $\sim 9^\circ$ avec la surface. Les hauteurs de marche mesurent 15 \AA , voire 22 \AA , ce qui correspond à une corrugation de la surface plus importante. Cependant les images STM sont peu modifiées. On peut encore les décrire par des lignes de 12 \AA de largeur.

3.5 Discussion

3.5.1 Domaines de la surface (001) et origine de la reconstruction

La surface correspond à une terminaison P avec 6 atomes d'Al₃ manquants, ainsi formant une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Ces 6 atomes correspondent à deux ensembles triangulaires équivalents. Trois de ces ensembles peuvent être trouvés en surface par maille reconstruite. Deux tiers des ensembles triangulaires sont donc manquants en surface et un tiers correspond à l'ensemble triangulaire observé (formant la reconstruction). Ainsi, il existe trois combinaisons pour ces groupes d'atomes manquants, permettant d'obtenir la bonne densité atomique de surface. Ces trois possibilités correspondent à trois domaines distinct. Ceci explique le caractère diffus des points de diffraction liés à la reconstruction (voir Fig. 23, article). Chaque domaine présente une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ réalisée avec différentes configurations d'ensembles atomiques triangulaires.

Une comparaison entre deux modèles présentant la même densité atomique de surface, mais une configuration ordonnée ou désordonnée, montre que la désorption ordonnée des deux tiers manquants est favorisée.

3.5.2 Influence des conditions de préparation

Les surfaces dépendent des conditions de préparation, *e.g.* la température de recuit [2]. Pour la surface (001), la termination change en fonction de la température. À 823 K on observe une reconstruction (2×2) , à 973 K une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ et à 1043 K une terminaison (1×1) . Pour la surface (100), on

observe un mélange de trois reconstructions (2×1), (3×1) et (4×1) à basse température, évoluant vers une terminaison (2×1) à 973 K et vers une terminaison (1×1) à haute température.

Cette évolution des terminaisons en fonction de la température ne s'explique pas uniquement en raisonnant avec les densités atomiques. De plus, il est intéressant de noter que la terminaison A (1×1) dispose d'une plus faible énergie libre de surface que les modèles indiquant une reconstruction de surface, comme par exemple le modèle A^{+1} (2×1). Ce phénomène est en cours d'investigation: la reconstruction (2×1) observée à 973 K est-elle une terminaison métastable? Dans ce cas, les comportements à priori proches des surfaces (100) et (001) se différencient nettement.

La surface ($2\bar{1}0$) montre un comportement différent: une phase métastable est observée à basse température, en plus de la reconstruction (2×1), cette dernière étant maintenue à 973 K et à haute température 1043 K. La terminaison la plus stable dépend du potentiel chimique d'aluminium (P_B ou P_{B-4Co}).

3.5.3 Impact de la structure du système massif sur les surfaces

La Figure 3.4 montre les différentes structures des surfaces étudiées, vues de profil. On remarque que les terminaisons consistent en des motifs tronqués, c'est-à-dire que des liaisons de type covalent ont été coupées et qu'il reste des groupes d'atomes à la surface (notés \mathcal{C}_1 , \mathcal{C}_3 et \mathcal{C}_8).

L'objectif est de déterminer la situation la plus favorable d'un point de vue énergétique, entre: (i) une surface plane liée à la structure en plan, (ii) une surface corruguée, liée à la préservation des motifs $(Co_2)_3(Al_2)_3$ et $(Co_1)(Al_3)_6$ du système massif. Pour se faire, on utilise les énergies de liaisons calculées précédemment (section 2.3.3).

Cas de la surface (001)

La surface est formée d'ensembles atomiques triangulaires constitués de trois atomes Al_3 (groupe \mathcal{C}_3) qui proviennent du motif tridimensionnel $(Co_1)(Al_3)_6$ du système massif. Uniquement un groupe \mathcal{C}_3 sur un total de trois est maintenu en surface par maille reconstruite. Le groupe \mathcal{C}_3 présent en surface implique que 3 liaisons de type covalent sont brisées ($3 \times -0.49 = -1.47$ eV). Ce résultat est en accord avec les observations faites à haute température où le groupe \mathcal{C}_3 restant désorbe.

Cas de la surface (100)

Le groupe \mathcal{C}_1 du modèle A^{+1} est constitué d'un atome. Ce dernier est impliqué dans le motif plan $(Co_2)_3(Al_2)_3$. La surface décrite précédemment implique qu'un groupe \mathcal{C}_1 sur deux est présent en surface, c'est-à-dire que 2 liaisons de type covalent ont été brisées ($2 \times -0.40 = -0.80$ eV). Une approche similaire indique que 2 liaisons identiques sont brisées pour A^{-1} . La terminaison A correspond alors à la surface où les motifs sont intacts et est énergiquement la plus favorable. Ceci est en accord avec la surface obtenue expérimentalement à haute température.

Cas de la surface (2 $\bar{1}0$)

Le groupe \mathcal{C}_8 est constitué de huit atomes. Ces atomes sont impliqués dans les deux motifs. Un groupe \mathcal{C}_8 sur deux est maintenu en surface par maille reconstruite. Au total, 8 liaisons de type covalent sont brisées avec une énergie de -3.5 eV. Contrairement au deux cas précédents, on remarque que le groupe \mathcal{C}_8 est fortement lié avec la sous-surface, avec une énergie de -3.7 eV (en considérant les liaisons de type covalent uniquement). Ce résultat explique pourquoi la surface (2 $\bar{1}0$) reste inchangée à haute température.

En considérant les liaisons de type covalent, les modèles P_A , P_{A-4Co} et P_C indiquent une faible stabilité. Les deux premiers engendrent des atomes de cobalt isolés et P_C des pentagones d'aluminium sans cobalt central. Le modèle P_D , qui à première vue ressemble à P_B , dispose du double de liaisons de type covalent brisées que ce dernier.

Considérer toutes les liaisons et pas uniquement les liaisons de type covalent, amène à des interprétations différentes. La comparaison entre les liaisons avec la sous-surface et les liaisons brisées ne sont plus en accord avec les observations expérimentales et l'évolution des surfaces avec la température de recuit. Ainsi, une étude des liaisons premiers voisins permet de partiellement comprendre les interactions entre le système massif tridimensionnel et les surfaces bidimensionnelles, l'influence de la température de recuit sur les surfaces, mais reste à elle même insuffisante pour prédire les surfaces et leurs évolutions.

3.5.4 Comparaison des orientations de surface: (001), (100) et (2 $\bar{1}0$)

Les énergies libres de surface sont proches les unes des autres, de telle façon qu'un mélange des trois orientations peut être attendu lors de la préparation du catalyseur. Pour la partie riche en aluminium, on retrouve le modèle P_{B-4Co} , pour la partie riche en cobalt le modèle P_B . Dans l'intervalle intermédiaire, les surfaces (100) et (001) sont plus stables.

La composition surfacique et la densité atomique en surface sont des facteurs important au niveau de la stabilité de surface [3]. Les énergies de surface sont directement proportionnelles au nombre d'atomes de cobalt dans les quatre premiers angström de la surface, pour la partie riche en aluminium. Plus il y a d'atomes de cobalt, moins les énergies de surface sont stables. Des surfaces pures d'aluminium ont des énergies de surfaces plus faibles que des surfaces de cobalt. Les énergies de surface de diverses surfaces sont données: Al(111) avec 1.199 J.m^{-2} , Al(100) avec 1.347 J.m^{-2} , Co(0001) avec 2.775 J.m^{-2} et Co(10 $\bar{1}0$)a avec 3.035 J.m^{-2} [4]. Pour la partie riche en cobalt, c'est exactement l'opposé.

3.6 Conclusion

On a identifié chaque surface et pour chacune d'entre elles, on a proposé un modèle en accord avec les observations expérimentales. Les terminaisons correspondent à une sélection d'un type de plan en surface

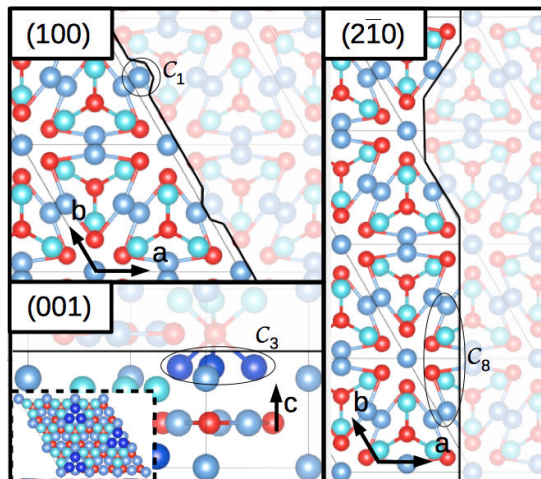


FIGURE 3.4: Vues de profil des surfaces d' Al_5Co_2 . Les terminaisons correspondent à des intersections des motifs du système massif $(\text{Co}_2)_3(\text{Al}_2)_3$ et $(\text{Co}_1)(\text{Al}_3)_6$ et il en résulte des groupements d'atomes restant en surface, appelés \mathcal{C}_1 pour la surface (100) avec un atome, \mathcal{C}_3 pour la surface (001) avec trois atomes et \mathcal{C}_8 pour la surface $(2\bar{1}0)$ avec huit atomes. (Inset) Vu du dessus de la surface (001), mettant en avant les ensembles atomiques triangulaires \mathcal{C}_3 et la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

avec certains groupes d'atomes où les liaisons de type covalent de ces derniers ont été brisées. Ces structures résultent d'une interaction entre les motifs tridimensionnels du volume et de la surface bidimensionnelle.

On a mis en évidence l'influence des conditions de préparation sur les terminaisons des surfaces. On observe différentes reconstructions de surface en fonction de la température de recuit, qui ne s'expliquent pas uniquement par leurs densités.

Une étude énergétique a été menée afin de comprendre plus précisément l'influence de la structure du système massif sur la surface et ainsi de prédire la terminaison et son comportement notamment en fonction de la température de recuit. On conclut qu'une étude prenant en compte uniquement les liaisons de premiers voisins est insuffisante.

De plus, les trois orientations de surface étudiées sont potentiellement obtenues lors de la préparation du catalyseur, les énergies de surfaces indiquent qu'aucune surface n'est particulièrement plus stable.

La surface (001) est riche en aluminium. Même si la densité électronique de cette surface diffère de celle d'une surface $\text{Al}(111)$ ou $\text{Al}(100)$, via l'influence des atomes de cobalt de sous-surface, elle est probablement peu réactive.

La surface $(2\bar{1}0)$ est la plus riche en cobalt avec 27.6 % at. (pourcentage atomique) dans les quatre premiers angströms de la surface. Elle est, à priori, la surface la plus prometteuse concernant la réactivité.

Le chapitre 4 a pour but d'étudier les trois surfaces au niveau de l'adsorption des molécules impliquées dans la réaction de semi-hydrogénation de l'acétylène.

3.7 Références

- [1] H. Ohtani, in *Al-Co Phase Diagram*, edited by P. Villars, H. Okamoto, and K. Cenzual (ASM Alloy Phase Diagrams Database, <http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>, ASM International, Materials Park, OH, 2006).
- [2] A. V. Ruban, *Phys. Rev. B* **65**, 174201 (2002).
- [3] B. Unal, C. Jenks, and P. Thiel, *Phys. Rev. B* **77**, 195419 (2008).
- [4] L. Vitos, A. Ruban, H. Skriver, and J. Kollár, *Surf. Sci.* **411**, 186 (1998).

3.8 Articles

Interplay between bulk atomic clusters and surface structure in complex intermetallic compounds: The case study of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface

M. Meier,¹ J. Ledieu,¹ M.-C. De Weerd,¹ Ying-Tzu Huang,² G. J. P. Abreu,² K. Pussi,³ R. D. Diehl,² T. Mazet,¹ V. Fournée,¹ and É. Gaudry^{1,*}

¹*Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, 54011 Nancy cedex, France*

²*Department of Physics, Penn State University, University Park, Pennsylvania 16802, USA*

³*Lappeenranta Univ. Technol., Dept Math. & Phys., FIN-53851 Lappeenranta, Finland*

(Received 4 November 2014; published 13 February 2015)

The Al_5Co_2 crystal is a complex intermetallic compound, whose structure can be described by a stacking of chemically bonded atomic motifs. It is a potentially new catalytic material for heterogeneous hydrogenation. A single crystal of this phase has been grown by the Czochralski technique in order to study the influence of the three-dimensional bulk substructure on the two-dimensional surface using both experimental ultrahigh vacuum surface techniques and *ab initio* methods based on the density functional theory. Some bulk properties are first presented, focusing on chemical bond strengths, the determination of the Al and Co chemical potentials in Al_5Co_2 , the vibrational properties, and the specific heat. Then, the combination of experimental and computational approaches allows the identification of the surface structure, which was found to depend on the surface preparation conditions. In all cases, the surface terminates at specific bulk layers (Al-rich puckered layers) where various fractions of specific sets of Al atoms are missing, identified as Al_3 atoms left at the surface resulting from cluster truncation. Finally, electron density of states calculations and spectroscopic measurements were compared and indicate a strong *sp-d* hybridization of the topmost pure Al layer with subsurface Co atoms. This could influence the surface reactivity and the catalytic performances of this material.

DOI: [10.1103/PhysRevB.91.085414](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.085414)

PACS number(s): 68.35.bd, 61.66.Dk

I. INTRODUCTION

Recent advances in heterogeneous hydrogenation catalysis have identified transition-metal aluminides as promising candidates for the development of cheap catalytic materials with improved performances [1,2]. Prototypes of these aluminides are $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ compounds ($\text{TM} = \text{Co}$ or Fe) belonging to a family of complex intermetallic compounds known as periodic approximants of Al-based decagonal quasicrystals [2]. These $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ compounds are crystalline phases with large unit cells possessing a local atomic order close to that of their quasicrystalline counterparts [3,4]. In particular, their structure can be described as a packing of highly symmetric clusters, connected by additional glue atoms. The catalytic performances of these materials have been ascribed to the existence of small, stable, and well-separated atomic ensembles containing active transition-metal elements, defining the so-called site-isolation concept [2,5,6]. The stability of these atomic ensembles is strongly linked to the cluster substructure and the *3d* chemical bonding network. Therefore, it is interesting to understand the relationship that exists between chemically bonded bulk clusters and surface atomic ensembles to which the catalytic properties are ascribed.

In this paper, we focus on the related Al_5Co_2 complex intermetallic compound, which is also an approximant to decagonal quasicrystals [7] and a good candidate for catalytic purposes [8]. Although its unit cell (28 atoms per unit cell) is relatively small compared to that of $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ crystals (102 atoms per unit cell), it is an ideal system to understand the relationship between three-dimensional bulk clusters and two-dimensional surfaces. Indeed, Al_5Co_2 shares many

similarities with quasicrystalline phases, i.e., with systems of higher complexity. First, it is a Hume-Rothery phase. Its bulk electronic structure shows a pseudogap at the Fermi level energy, which results from both a *sp-d* hybridization and a strong Fermi surface/Brillouin zone interaction [9]. Second, its atomic structure resembles that of decagonal phases, with local pentagonal atomic configurations. Chemical bonding in Al_5Co_2 has already been investigated using the electron localizability indicator (ELI) approach, revealing covalentlike two-center bonds which define two types of atomic motifs in the bulk structure [10], i.e., one three-dimensional cluster and one planar motif (see Fig. 1). Here, we would like to understand if and how these bulk atomic motifs influence the surface structure and if the concept of site isolation could be relevant in this case.

The Al_5Co_2 compound initially reported in [11] belongs to the space group $P6_3/mmc$ (*hP*28, space group 194) with lattice parameters $a = b = 7.6717 \text{ \AA}$, $c = 7.6052 \text{ \AA}$ [12–14]. The unit cell contains five inequivalent atomic positions (Table I). According to the bulk model, two types of atomic layers with the same atomic density are stacked along the [001] direction as shown in Fig. 1: pure Al puckered layers (7 Al atoms per layer) and flat layers containing both Al and Co atoms (4 Co and 3 Al atoms per layer).

The $(2\bar{1}0)$ and (001) surfaces have been recently investigated using first-principles calculations [15]. The relative stability of possible bulk terminated surfaces has been compared. In the case of the (001) surface, it was concluded that surface terminations at Al-rich bulk layers should be preferred over mixed Al/Co layers. These results could not be compared to any experimental observations, due to the lack of single crystals required for experimental surface studies. In this work, we describe the successful growth of a large single grain of the Al_5Co_2 phase by the Czochralski technique. The goal

*Emilie.Gaudry@univ-lorraine.fr

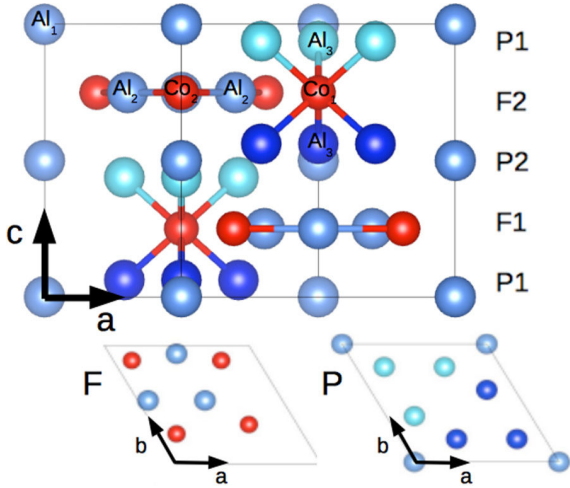


FIG. 1. (Color online) Atomic structure of Al_5Co_2 . Top: layer stacking along the [001] direction. The layers P1 and P2, or F1 and F2, are related to each other by a rotation of 180° . Bottom: in-plane structure of the flat (F) and puckered (P) layers. Co atoms are displayed in red, Al atoms at the mean plane position (in the P layer) and in the F layer are in blue, Al atoms above the mean plane position in the P layer are in dark blue, and Al atoms below are in light blue.

here is the investigation of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface structure, which is achieved through a combination of both theoretical and experimental results. The experimental approach, under ultrahigh vacuum (UHV) conditions, includes x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), low-energy electron diffraction (LEED), and scanning tunneling microscopy (STM), while the theoretical approach is based on the density functional theory (DFT). To fully interpret the results obtained for the surface, a precise knowledge of the bulk structure and properties is required, and this is also presented in this paper. Regarding the bulk properties, we focus here on the evaluation of chemical bond strengths, the determination of the Al and Co chemical potentials in Al_5Co_2 , and the analysis of bulk vibrational properties. This experimental and first-principles study will allow us to fully interpret the observed surface reconstructions and to understand its relationship with the underlying cluster substructure of the bulk.

The paper is organized as follows. Section II summarizes the experimental and computational details. Section III is divided into three subsections: the first one focuses on bulk thermodynamic, electronic, and vibrational properties, and the second part deals with the (001) surface taking into consideration the influence of preparation conditions. The combination

TABLE I. Atomic positions in Al_5Co_2 [13].

Site	Wickoff	x	y	z	Sublattice
Al ₁	$2a$	0	0	0	α_1
Al ₂	$6h$	0.5355	0.0710	$\frac{1}{4}$	α_2
Al ₃	$12k$	0.1944	0.3888	0.0614	α_3
Co ₁	$2c$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$	β_1
Co ₂	$6h$	0.8726	0.7452	$\frac{1}{4}$	β_2

of the experimental and computational approaches allows for the identification of the surface structure. Results are discussed in the third subsection. Here, the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface structure is compared to surface structures of related Al-Co complex metallic alloys. The final section summarizes the main results of the paper.

II. METHODS

A. Experimental methods

1. Crystal growth

According to the phase diagram by Gödecke and Ellner, the Al_5Co_2 is an incongruently melting intermetallic compound [16]. Single-crystal growth can be achieved from an Al-rich solution at a temperature below its peritectic transformation at 1426 K. The initial composition of the Al-rich solution was selected according to the phase diagram ($\text{Al}_{76}\text{Co}_{24}$). A homogeneous solution was first prepared by precisely weighing metallic pieces (3N grade) to the desired composition and premelting under Ar atmosphere using an induction furnace. The premelted ingot was then placed in an alumina crucible in the Czochralski furnace, initially evacuated to a pressure of 10^{-6} mbar and back-filled with 700 mbar Ar (5.0 grade). A small single crystal with undefined orientation obtained from a previous growth experiment was used as a seed. The seed was brought into contact with the liquid solution at a temperature of 1400–1426 K and then pulled at a rate of 2 mm/h. This resulted in single-crystal growth of several cm in length and about 1 cm in diameter. The chemical homogeneity of the crystal was checked by energy dispersive x-ray analysis and the composition was found to be consistent with the known compositional range of the Al_5Co_2 compound, i.e., $\text{Al}_{71.1-72.0}\text{Co}_{28.9-28}$ according to Bradley [17] or possibly narrower according to Stein *et al.* [18]. For surface investigation, a sample with a surface oriented perpendicular to the [001] axis using back reflection Laue was cut from the ingot. Another smaller crystal with dimensions $1.72 \times 2.64 \times 2.78 \text{ mm}^3$ (total mass of 55 mg) was prepared for specific-heat measurements.

2. Specific heat

Specific-heat measurements were performed in the temperature range between 2 and 30 K by using a Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS) that employs an automated thermal relaxation calorimeter.

In the case of nonmagnetic intermetallic compounds, the specific heat is expressed by the sum of the electronic and lattice specific heats. The electronic specific heat $C_{el}(T) = \gamma T$ depends linearly on the temperature, with $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 n(E_F)$, where $n(E_F)$ is the electronic density of states at the Fermi level expressed in units of states/eV atom and $C_{el}(T)$ is in mJ/mol K². The lattice specific heat at low temperature, below about 10 K, can be approximated by the Debye model: $C_{latt}(T) = \alpha T^3$. The α coefficient is related to the Debye temperature by $\Theta_D = (\frac{12\pi^4 R}{5\alpha})^{1/3}$, where R is the gas constant. This Debye temperature can be compared with the theoretical value within the Debye model: $\Theta_D = (\frac{6N}{\pi})^{1/3} \frac{h v_s}{2L k_B}$ where L is the lattice parameter, k_B the Boltzmann constant, h the Planck constant, v_s the sound velocity, and N the number of atoms.

3. Surface methods

The $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface was first polished using diamond paste down to $0.25 \mu\text{m}$ and mounted on a Ta plate before being inserted into the UHV system with a base pressure of 2.10^{-11} mbar. A clean surface was achieved by repeated cycles of Ar^+ sputtering (1.5 keV for 30 min) and annealing at 973 K (unless specified in the text) for 1-h periods. The temperature was measured by an optical pyrometer with an emissivity set to 0.35. The surface composition and cleanliness was verified by XPS using a nonmonochromated Mg $K\alpha$ x-ray source. The surface structure was investigated by LEED and STM while the surface electronic structure was probed by room-temperature ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and scanning tunneling spectroscopy (STS). All experiments were performed in the same UHV system. Dynamical LEED-IV measurements were performed at Penn State University in a separate UHV chamber with a base pressure of 1.10^{-10} mbar and equipped with facilities for sample preparation. The LEED experiments were performed with an OCITM LEED instrument. The crystal was prepared by cycles of Ar^+ sputtering (1.5 keV for 30 min) and annealing at significantly higher temperature than previously mentioned (1180 K for 1 h). The LEED patterns were recorded at room temperature and at 134 K at normal incidence using a CCD camera. The in-house data acquisition software HOTLEED was used to record LEED patterns at 1-eV intervals in the range of 20–400 eV. The LEED spot intensities of 84 diffracted beams were extracted using the in-house EASYLEED software [19]. These intensities were symmetry averaged to obtain 14 independent beams. The total energy range of these 14 beams is 3626 eV. The structure analysis was carried out using symmetrized automated tensor LEED (SATLEED) [20]. The scattering phase shifts ($l_{\text{max}} = 12$) that describe the scattering potential were calculated using the EEASISS program [21]. The agreement between the experimental and calculated curves was measured using the Pendry R factor [22] and its variance was used to determine the uncertainties.

B. Computational methods

Complementary to the experimental study, the Al_5Co_2 compound was investigated by performing DFT calculations using the plane-wave Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [23–26]. The interaction between the valence electrons and the ionic core is described using the projector-augmented wave (PAW) method [27,28] and the calculations are performed within the generalized gradient approximation (GGA-PBE) [29,30]. Atomic structures were plotted using VESTA [31].

1. Bulk thermodynamic properties

Total-energy calculations on the bulk model were realized using a cutoff energy (E_{cut}) and a number of k points within the Brillouin zone such as to achieve an energy precision lower than 0.06 meV/atom ($E_{\text{cut}} = 450$ eV and k -points grid set to $8 \times 8 \times 8$).

The study of point-defect concentrations in Al_5Co_2 is useful for further surface calculations since it allows us to determine the range of the allowed chemical potentials in the compound

and to calculate the surface energies. Most of the surface models studied for the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface have some specific atoms removed and are thus no longer at stoichiometry. For this reason, the surface energies are plotted as a function of the chemical potential μ_{Al} . Here, calculations of point defects are performed with $2 \times 2 \times 2$ supercells. The supercell size is chosen to avoid interactions between single defects while being consistent with the experimental compositional range. Indeed, the presence of one defect in the simulation cell results in the compositional range $\text{Al}_{71.0-71.7}\text{Co}_{29.0-28.3}$, in reasonable agreement with the compositional range derived experimentally ($\text{Al}_{71.1-72.0}\text{Co}_{28.9-28}$). No interstitial positions were taken into account. The statistical model used in this study is an extension to five sublattices for the five inequivalent atomic positions (see Table I) of the model developed by Hagen and Finnis in the case of two sublattices [32]. Each site of each sublattice is occupied either by its own atom (Al for α sites and Co for β sites) or an atom of the other kind (an antisite defect) or a vacancy. Therefore, 10 defects are considered: vacancies on sublattices $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta_1, \beta_2$ ($V^{\alpha_1}, V^{\alpha_2}, V^{\alpha_3}, V^{\beta_1}, V^{\beta_2}$), Al atoms in antisite position on β_1 or β_2 sites ($\text{Al}_1^\beta, \text{Al}_2^\beta$), Co atoms in antisite position on α_1, α_2 , or α_3 sites ($\text{Co}^{\alpha_1}, \text{Co}^{\alpha_2}, \text{Co}^{\alpha_3}$). At constant temperature and pressure, the defects concentrations, their formation energies, and the chemical potentials are obtained by Gibbs energy minimization in the canonical ensemble, following the method proposed by Colinet *et al.* [33–35]. In this study, the direct influence of pressure variations has been neglected, then the minimization of the Gibbs energy (G) has been replaced by the free energy (F).

In this paper, we also determine the bonding strengths $E_{S_1-S_2}$, through the formation energy of nearest-neighbor vacancies:

$$E_{S_1-S_2} = E_f(S_1, S_2) - E_f(S_1) - E_f(S_2), \quad (1)$$

where $E_f(S_1, S_2)$ is the formation energy of the dual vacancy ($S_1 - S_2$) and $E_f(S_i)$ is the formation energy of the single vacancy S_i . A total of 14 different possible bonds between nearest neighbors have been tested.

2. Bulk vibrational properties

Dynamical and thermodynamical properties of bulk Al_5Co_2 were investigated using first-principles calculations density functional perturbation theory (DFPT). A force constant method is used in which the second derivative of the total energy is evaluated for all pairs of atoms i and j . The dynamical matrix $D(k)$ is constructed on a dense mesh of k points and the phonon frequencies are evaluated. To guarantee the accuracy of the calculations, a Γ -centered $8 \times 8 \times 8$ k -point grid and a 500 eV E_{cut} were used for the bulk. Phonon frequencies were obtained from force constants using the PHONOPY package [36]. Different k meshes were tested, up to $48 \times 48 \times 48$.

The specific heat at constant volume C_v is deduced from the previous phonon calculations within the Debye model:

$$C_v = \int_0^\infty k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} g(\omega) d\omega. \quad (2)$$

The specific heat at constant pressure (C_p) is obtained by applying the following correction:

$$C_p = C_v + \alpha^2 BTV, \quad (3)$$

where α is the thermal expansion coefficient and B the bulk modulus. B is obtained by fitting the calculated total energy as a function of the volume of the bulk unit cell around $\pm 0.5\%$ of its optimized value using a Birch-Muraghan equation of state [37]. The thermal expansion coefficient α is obtained by

$$\alpha(T) = \frac{1}{BV} \sum_i \gamma_i C_{v_i}(T), \quad (4)$$

where γ_i is the Grüneisen parameter for the state i , obtained by comparing the phonon density of states of the bulk with the phonon density of states of the bulk with a reduced unit-cell volume (-0.1%): $-\gamma_i \frac{\delta V}{V} = \frac{\delta \omega_i}{\omega_i}$ with ω_i the phonon frequency of states i and V the unit-cell volume.

3. Surface calculations

The (001) surface is modeled by an 11-layer-thick slab separated by an additional 5-layer void thickness. The k mesh was adjusted to $8 \times 8 \times 1$. The 7 layers at the bottom of the slab were fixed while atoms in the 4 top layers were allowed to relax. These slab parameters are the result of a set of test calculations to guarantee that (i) the distance between the last fixed layer and the first relaxed layer (d) is close to the bulk interlayer distance (d_0): $|d - d_0|/d = \sim 1\%$, (ii) the forces on the last fixed layer are weaker than ~ 0.06 eV/Å, (iii) the void thickness between slabs is large enough to avoid interactions between two consecutive slabs. Spin polarization was also considered and was found unnecessary in the present case.

Surface energies have been computed with asymmetric slabs using a method described in Refs. [38–41]. Within this approach, the surface energy is given as a function of the Al and Co chemical potentials:

$$(\gamma_{\text{bot}} + \gamma_{\text{top}}) \times A = E^{\text{slab}} - \mu_{\text{Al}} N_{\text{Al}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{Co}} N_{\text{Co}}^{\text{slab}}, \quad (5)$$

where γ_{bot} is the surface energy of the fixed bottom surface of the slab, γ_{top} the surface energy of the surface model we are looking for, A the surface area, E^{slab} the total energy of the slab, μ_i (resp. μ_i^{bulk}) is the chemical potential (resp. cohesive energy) of element i , and N_i^{slab} the number of atoms of element i in the slab.

Using $\mu_{\text{Al}_5\text{Co}_2}^{\text{bulk}} = 5\mu_{\text{Al}} + 2\mu_{\text{Co}}$, the surface energy can be expressed as a function of $(\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}})$:

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{top}} = & \frac{1}{A} \left[E^{\text{slab}} - \frac{N_{\text{Co}}^{\text{slab}}}{2} \mu_{\text{Al}_5\text{Co}_2}^{\text{bulk}} - N_{\text{Al}}^{\text{slab}} \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} \right. \\ & \left. + \frac{5N_{\text{Co}}^{\text{slab}}}{2} \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} \right] - \gamma_{\text{bot}} + \frac{1}{A} \left[\frac{5N_{\text{Co}}^{\text{slab}}}{2} - N_{\text{Al}}^{\text{slab}} \right] \\ & \times (\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}), \end{aligned} \quad (6)$$

where γ_{bot} is determined using a symmetric slab without relaxations.

Restricting ourselves to trends in the stability of surfaces for different stoichiometries, the derivation of proper chemical potentials can be avoided. Although exact values cannot be

determined, one can still set rigorous bounds to the range of μ_i values as long as the surface system is in equilibrium. In particular, each μ_i must satisfy $\mu_i \leq \mu_i^{\text{bulk}}$. Due to variations of surface preparation conditions, the exact value of chemical potential is unknown but we can estimate its range by

$$\Delta H_f \times \frac{7}{5} < \mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} < 0, \quad (7)$$

where ΔH_f is the formation enthalpy in eV/atom, linked to $\mu_{\text{Al}_5\text{Co}_2}^{\text{bulk}}$ through $\mu_{\text{Al}_5\text{Co}_2}^{\text{bulk}} = 5\mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} + 2\mu_{\text{Co}}^{\text{bulk}} + \Delta H_f \times 7$.

This approach does not consider entropic contributions. We have used a simple statistical model to estimate the contribution from configurational entropy to the surface energy associated with the existence of domains (see Sec. III), leading to small values on the order of a few mJ m⁻². A better estimation of the vibrational entropy contribution would require the calculation of the phonon DOS for the different surface models. However, such calculations are computationally too expensive due to the size of the slabs.

III. RESULTS

A. Bulk properties

1. Bulk thermodynamic properties

Geometry optimization calculations for bulk Al₅Co₂ result in good agreement with the experimental lattice parameters ($a_{\text{calc}}, b_{\text{calc}} = 7.67$ Å, $c_{\text{calc}} = 7.59$ Å, and $a_{\text{expt}}, b_{\text{expt}} = 7.67$ Å, $c_{\text{expt}} = 7.61$ Å). The difference between calculated total energy using the experimental and calculated lattice parameters is lower than 1 meV. The corresponding formation energy is -0.46 eV/atom, in agreement with the experimental value (-0.43 eV/atom [42]) and other calculated values (-0.48 eV/atom [43], -0.46 eV/atom [15], -0.45 eV/atom [44]). The bulk modulus is calculated to be 0.82 eV/Å³ (130 GPa), in agreement with the calculated value from Ref. [44] (116 GPa). The cohesive energy $\mu_{\text{Al}_5\text{Co}_2}^{\text{bulk}}$ was calculated to be -32.41 eV per Al₅Co₂ motif.

The study of deviation from the perfect stoichiometry is done by introducing defects. In Al₅Co₂, our single defect calculations identify two types of constitutional defects. For the Co-rich region, the constitutional defects are Co antisites while for the Al-rich region, constitutional defects are Co vacancies. These calculated constitutional defects are the same as those obtained on the simple B2-AlCo alloy [45]. More precisely, the constitutional defects in Al₅Co₂ are vacancies on the β_1 sublattice (Al-rich region) and Co antisites on the α_1 sublattice (Co-rich region). The variations of the calculated defect concentrations at 300 K as a function of the chemical composition are shown in Fig. 2. The concentrations at 1000 K show the same behavior but with a smaller dispersion. The defect concentrations are very small at 300 K, in agreement with the small compositional range determined experimentally for Al₅Co₂ (Al_{71.1–72.0}Co_{28.9–28}): Co antisite concentration is 0.6 at.%, Co vacancy concentration is 0.9 at.%, while other concentrations can be neglected. In the following, we will consider as a first approximation a perfectly stoichiometric Al₅Co₂ sample.

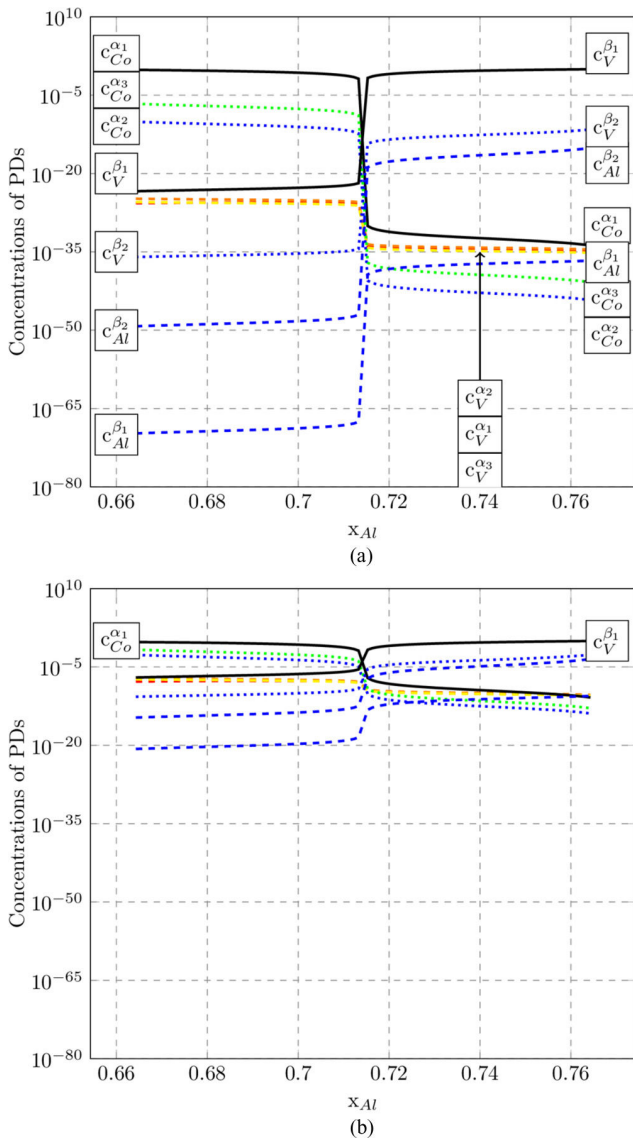


FIG. 2. (Color online) (a) Defect concentrations at 300 K as a function of the chemical composition, (b) defect concentrations at 1000 K as a function of the chemical composition. The color code in (b) is the same as in (a).

Figure 3 shows the formation energies $e_{\text{type}}^{\text{sublattice}}$ for the different defects. They are given by

$$\begin{aligned}
 e_V^{\alpha_1} &= E(N, V^{\alpha_1}) - E(N) + \mu_{\text{Al}}, \\
 e_V^{\beta_1} &= E(N, V^{\beta_1}) - E(N) + \mu_{\text{Co}}, \\
 e_{\text{Co}}^{\alpha_1} &= E(N, \text{Co}^{\alpha_1}) - E(N) + \mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Co}}, \\
 e_{\text{Al}}^{\beta_1} &= E(N, \text{Al}^{\beta_1}) - E(N) - \mu_{\text{Al}} + \mu_{\text{Co}},
 \end{aligned} \quad (8)$$

where $E(N, X)$ is the energy of the supercell with defect X and $E(N)$ the energy of the supercell without defect.

The defect concentrations depend on the Al and Co chemical potentials, whose values as a function of the chemical composition (at 300 K) are shown in Fig. 3. At 0 K, the chemical potential of Al in Al_5Co_2 (Al-rich part) is close to the one of pure Al. The difference between the two chemical

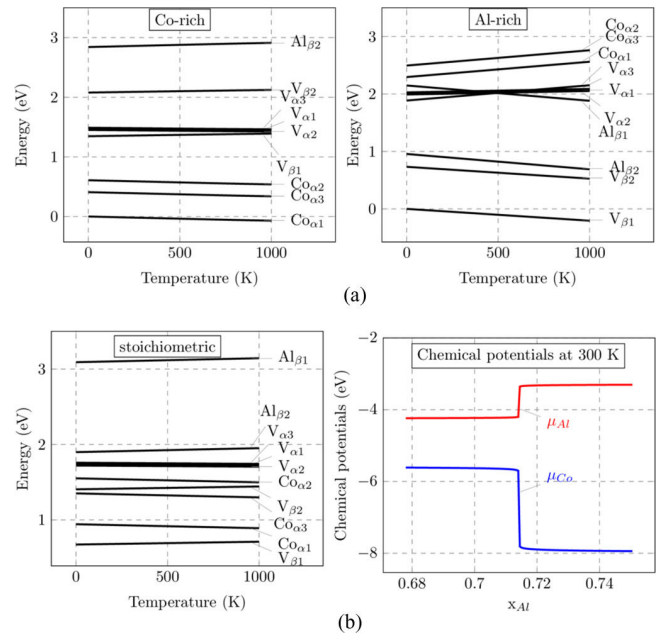


FIG. 3. (Color online) Defect formation energies (in eV) for (a) Al-rich side and Co-rich side, (b) for stoichiometric Al_5Co_2 and chemical potentials at 300 K as a function of the chemical composition in Al_5Co_2 .

potentials is found to be 0.03 eV where $\mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} = -3.50$ eV, in agreement with Ref. [46] (-3.39 eV). Similarly, the chemical potential of Co in Al_5Co_2 (Co-rich part) is close to the one of pure Co ($\mu_{\text{Co}}^{\text{bulk}} = -5.83$ eV, $\mu_{\text{Co}}^{\text{Al}_5\text{Co}_2} = -5.96$ eV). Then, the allowed range of $(\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}})$ deduced from single defect calculations ($[-0.60; -0.03]$ eV) is very close to the allowed range of $(\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}})$ obtained from a simple thermodynamic approach [Eq. (7), $[-0.65$ eV; 0 eV]].

As mentioned before, this paper aims to understand the relationship between chemically bonded bulk atomic motifs and surface atomic ensemble. Therefore, we evaluated bonding strengths in Al_5Co_2 through total-energy calculations (Table II). We found that the strongest bonds are $\text{Al}_3\text{-Co}_1$ (0.49 eV) and $\text{Al}_2\text{-Co}_2$ (0.40 eV) bonds. These are bonds involved in the three-dimensional structure of Al_5Co_2 : the three-dimensional cluster involves $\text{Al}_3\text{-Co}_1$ bonds while the planar motif involves $\text{Al}_2\text{-Co}_2$ bonds. It is worth noticing that these two types of atomic motifs are linked through weaker Al-Co bondings, namely, $\text{Al}_2\text{-Co}_1$ (0.26 eV) and $\text{Al}_3\text{-Co}_2$ (0.30 and 0.24 eV) bonds. The aluminium atoms of Al_1 type play the role of glue atoms, connecting motif sites. Our results

TABLE II. Distances (in Å) and bonding energies (in eV) of the strongest bonds in Al_5Co_2 .

Bonds	Distance	Bonding energy
Al_2 Co_2	2.40	-0.40
Al_2 Co_1	2.69	-0.26
Al_3 Co_1	2.34	-0.49
Al_3 Co_2	2.53	-0.30
Al_3 Co_2	2.69	-0.24

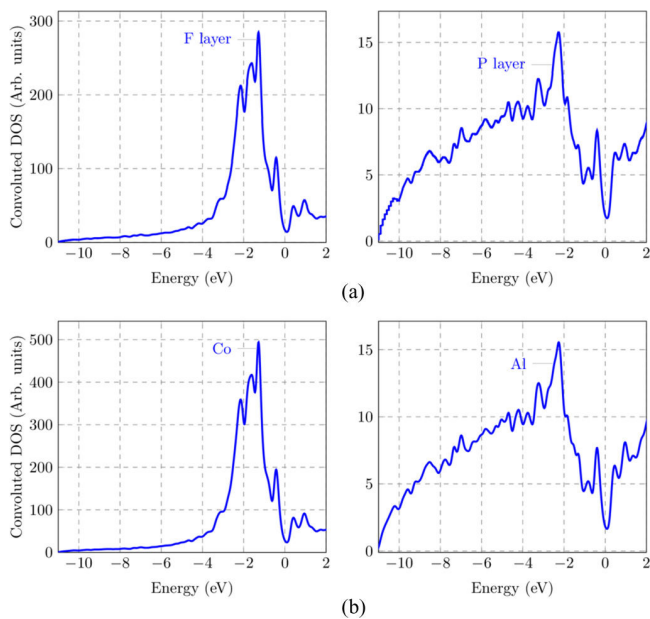


FIG. 4. (Color online) Convolted DOS in bulk Al_5Co_2 . (a) Contribution of the P and F layers, (b) contributions of Co and Al atoms (partial DOS).

are in good agreement with the ELI calculations of Ref. [10], which identified two two-center bonds ($\text{Al}_3\text{-Co}_1$ and $\text{Al}_2\text{-Co}_2$) as the origin of the description of the Al_5Co_2 structure as a packing of atomic motifs.

2. Bulk electronic structure

Figure 4 shows the calculated DOS of the bulk projected on either F or P layers as well as partial Co and Al DOS. All calculated DOS curves are convolted with a Gaussian ($\sigma = 0.08$ eV) to account for thermal broadening. The results are in agreement with previous calculations using the tight-binding linear muffin-tin orbital (TB-LMTO) approach [9,47] or methods based on the density functional theory [15]. At low binding energy, the DOS has a parabolic shape due to nearly free-electron sp states. The broad peak of Co d states lies in the middle of the sp band. The DOS presents a pseudogap at the Fermi energy. The density of states at the minimum of the pseudogap is 0.12 states/(eV atom), in agreement with the experimental value of 0.14 states/(eV atom) (see next part) as well as with previous calculations by Trambly de Laissardière *et al.* [9]. This low value corresponds to about $\frac{1}{3}$ of the DOS of pure aluminium at the Fermi level.

The presence of common peaks in the Al sp and Co d DOS (Fig. 4) for the bulk system peaks 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 (i) with the shape of the electron density isosurface calculated for bulk Al_9Co_2 [48], showing a nonhomogeneous total charge density distribution between Al and Co atoms and (ii) with the difference between the total charge density and the superposition of atomic charge density plotted in Fig. 5, showing an enhanced charge distribution along connections between Al and Co atoms. This is especially noticeable for the strongest bonds identified previously. Indeed, a positive charge

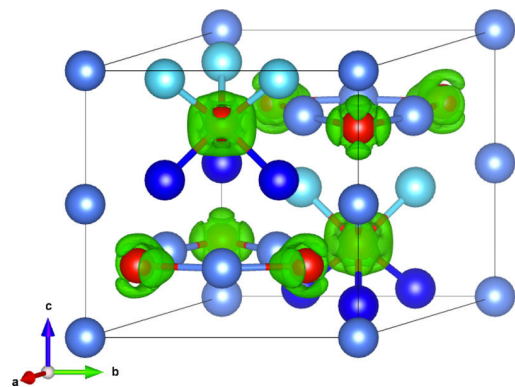


FIG. 5. (Color online) Isodensity surface ($0.015 e^-/\text{\AA}^3$) of the difference between the total charge density and the superposition of atomic charge densities. The strongest bonds within the two types of atomic motifs are displayed. Only Al_1 -type atoms and atoms involved in the considered motifs are shown.

difference along the Co-Al bonding ($\text{Co}_2\text{-Al}_2$) is visible. However, this charge difference does not consist in a single lobe along the $\text{Co}_2\text{-Al}_2$ bond, but presents a more complex shape. The positive charge difference contributions, visible on top and below the Co atom (Co_2 type), is matching with the two weaker bonds identified previously, namely, the $\text{Co}_2\text{-Al}_3$ and $\text{Co}_1\text{-Al}_2$ bonds. Similar conclusions can be drawn from the charge distribution in the three-dimensional $(\text{Co}_1)(\text{Al}_3)_6$ cluster, where not only the $\text{Al}_3\text{-Co}_1$ strong bond but also an additional $\text{Co}_1\text{-Al}_2$ bond has to be considered.

3. Bulk vibrational properties

The phonon density of states (VDOS) $g(\omega)$ and phonon band structure are shown in Fig. 6. The calculated VDOS is in agreement with a previous report by Mihalkovič *et al.* [43,49]. While the contribution of Co atoms is limited to low frequencies [below 30 meV, see Fig. 6(b)], the contribution of Al atoms expands over the whole spectrum.

The sound velocities are evaluated from the three smallest eigenvalues of the dynamical matrix near the Γ point of the Brillouin zone [49]. We assigned the two smallest eigenvalues to the transverse modes and the third to the longitudinal mode. The mean sound velocity v_S is given by $\frac{3}{v_S^3} = \frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3}$ where v_T and v_L are the transverse and longitudinal velocities. From the phonon dispersion, we deduced $v_L \sim 6750$ m s^{-1} , $v_T \sim 3990$ m s^{-1} , and $v_S \sim 4420$ m s^{-1} . These values are in reasonable agreement with those published in Ref. [49] computed using *ab initio* or semiempirical potentials Al-Co pair potentials ($v_L = 4920\text{--}6579$ m s^{-1} , $v_T = 3350\text{--}3670$ m s^{-1} , and $v_S = 3650\text{--}4080$ m s^{-1}).

The previous theoretical results are supplemented by specific-heat measurements (C_p , see Fig. 7). Between 2 and 10 K, there is a good agreement between the experimental data and the calculated specific heat within the Debye model. The Debye temperature deduced from the experimental data is equal to 600 K. It is in agreement with the value deduced from the Debye model (550 K). In addition, we deduced from these data a value of $n(E_F)$ equal to 0.14 states/eV atom, which is in good agreement with our previous electron DOS calculations

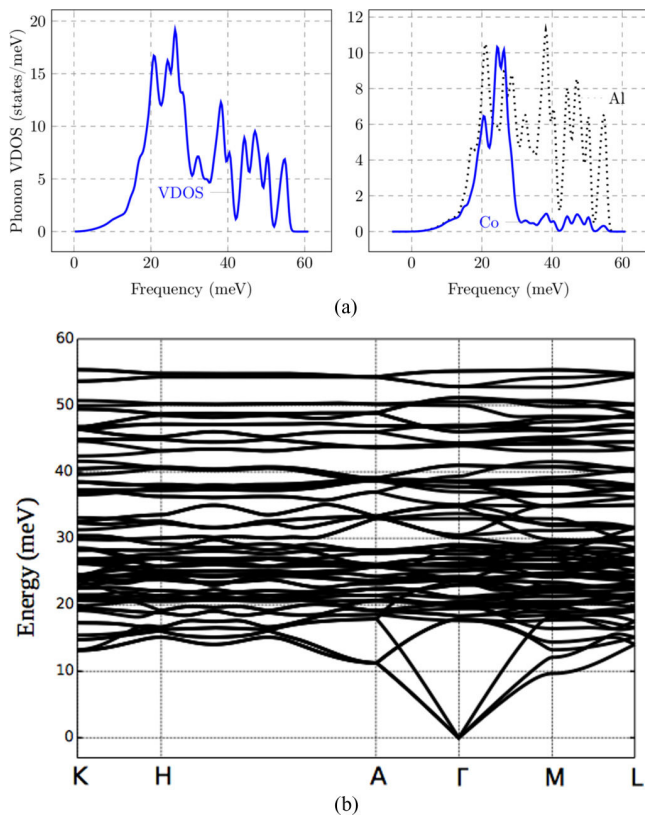


FIG. 6. (Color online) (a) Calculated vibrational density of states for Al_5Co_2 and contributions of Al and Co to the VDOS. Full line is for Co atoms and dashed line is for Al atoms. (b) phonon dispersion relations along high-symmetry directions $[K(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0), H(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}), A(0, 0, \frac{1}{2}), \Gamma(0, 0, 0), M(\frac{1}{2}, 0, 0), L(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})]$.

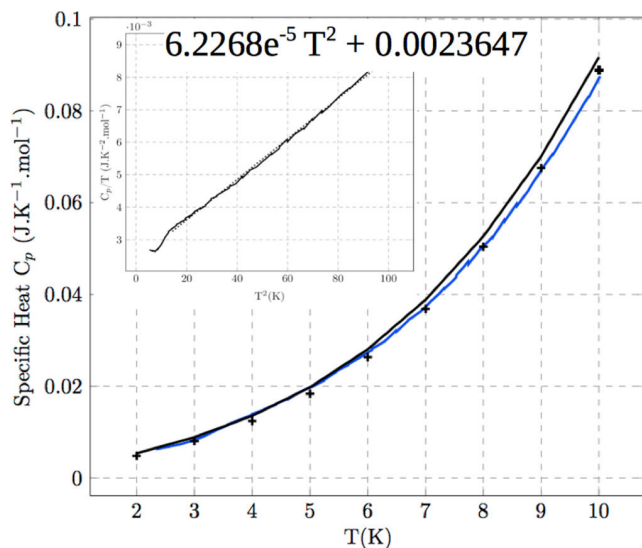


FIG. 7. (Color online) Specific-heat measurement for the Al_5Co_2 compound (solid blue curve) compared with the calculated one (solid black curve). The contribution of phonons is represented by the dots. The inset shows a fit of the low-temperature data in a C_p/T versus T^2 plot. The equation corresponds to $C_p/T = \alpha T^2 + \gamma$, with α and γ the coefficients related the lattice specific heat and the electronic specific heat determined by the fit.

(0.12 states/eV atom) as well as previous literature values (0.12 states/eV atom) [47,50], thus confirming the Hume-Rothery character of the Al_5Co_2 compound.

B. $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface

We now turn to the description of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface. In a first step, we present separately the experimental results obtained by annealing the sample at 973 K and theoretical results, mainly surface energy calculations for various surface models. Then, all results are combined to propose a structural model of the surface.

1. Experimental results

The chemical composition of the (001) near surface region has been measured by XPS as a function of the photoelectron takeoff angle (between 0° to 60° with respect to the surface normal) to vary the surface sensitivity. The composition is derived from the area of the Al $2p$ and Co $2p_{3/2}$ core levels after subtracting the Mg $K\alpha$ satellites. A Shirley background was removed from the Al $2p$ spectrum while a linear or a Touggard background was found to be more appropriate in the case of the Co $2p_{3/2}$ line. The measured area for each core level has been corrected by a normalization coefficient as described in [48]. The results are shown in Fig. 8(a) and indicate an almost constant concentration with varying surface sensitivity. Therefore, we assume that no large surface segregation occurs. The measured Al content varies from 77 ± 5 at.% to 80 ± 5 at.% depending on the type of background used, i.e., higher than the theoretical content ($\text{Al}_{71.4}\text{Co}_{28.6}$), but within the error bars associated with quantitative XPS analysis. The Al $2p$ and Co $2p_{3/2}$ core-level spectra are shown in Figs. 8(b) and 8(c). The Al $2p$ core levels can be fitted with two asymmetric lines separated by 0.41 eV to account for the unresolved $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ components. Interestingly, the Co $2p$ levels exhibit a sizable satellite at 5 eV on the high binding energy side of the main line, representing about 10% of the total intensity. A similar satellite peak has also been reported in a CoAl intermetallic compound [51], whereas it is usually very weak in pure Co metal [52]. The origin of the satellite in transition-metal core levels is usually attributed to a different screening channel during the photoionization process. A well-known example is the Ni 6-eV satellite [53]. There, the main peak in Ni $2p_{3/2}$ spectrum is attributed to a $c^{-1}3d^{10}4s^1$ final state (c^{-1} is the core hole) where an additional charge from the sp conduction band can occupy a d orbital, leading to the formation of the $3d^{10}$ configuration. The satellite peak corresponds to a $c^{-1}3d^9 4s^2$ final state where, although the Ni d band is now fully below E_F , it is not filled by an additional screening electron. The wide Ni $4s$ band instead produces the screening. In the case of the Co $2p_{3/2}$ spectrum, the main peak is attributed to $c^{-1}3d^9 4s^1$ final state and the satellite peak to $c^{-1}3d^8 4s^2$ final state. The position and strength of the satellite depend on the electronic correlations, the electronic band structure, and the crystal structure itself. Therefore, the occurrence of a strong satellite structure in the Co $2p_{3/2}$ spectrum of the Al_5Co_2 compound reflects a change in Co $d-d$ interactions and/or in $sp-d$ hybridization in the compound compare to pure Co metal.

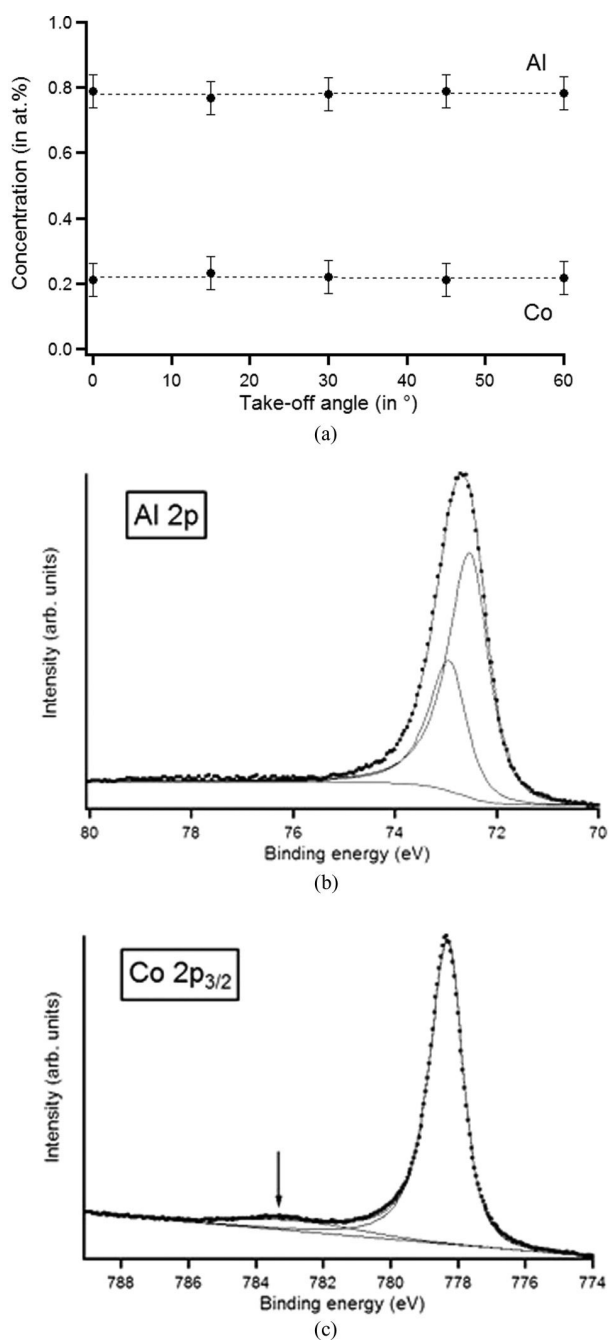


FIG. 8. (a) Variation of the elemental composition at the (001) surface of Al_5Co_2 as a function of the photoelectron takeoff angle. The measurements at 60° are more surface sensitive than those performed at 0° . The dotted lines are only guides for the eyes. (b), (c) XPS Al 2p and Co 2p_{3/2} core-level lines, respectively, measured at 0° takeoff angle. Dots represent the experimental spectra and thin lines are the deconvoluted spectra. The arrow in (c) outlines the position of the satellite peak in the Co 2p_{3/2} spectrum.

A typical LEED pattern of the clean $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface is shown Fig. 9 after annealing the sample at 973 K. To calibrate the momentum space, diffraction patterns of a reference $\text{Ag}(111)$ surface have been recorded under identical conditions. The sharpest diffraction spots of the LEED pattern

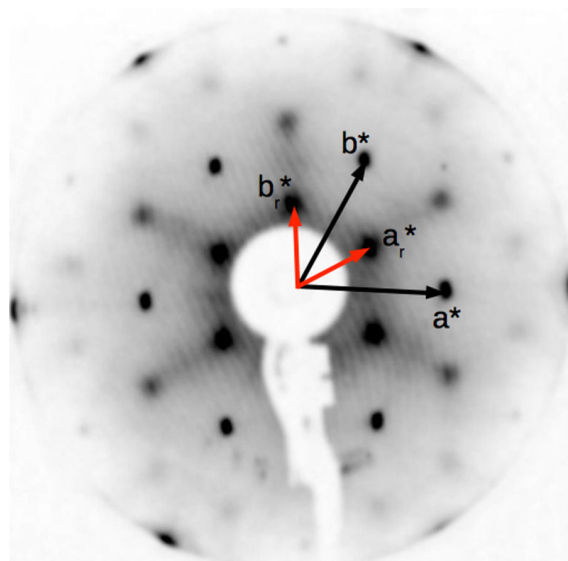


FIG. 9. (Color online) LEED pattern at 20 eV of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface prepared at high temperature (973 K) showing a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction.

in Fig. 9 correspond to a hexagonal unit mesh with $a = b = 7.3 \pm 0.4 \text{ \AA}$, consistent with a bulk terminated surface. The uncertainty is estimated from systematic errors arising from distance measurements in the LEED images or changes in sample position during LEED acquisition. Additional diffraction spots characterized by a more diffuse character indicate a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction. Some diffuse intensities can also be observed along lines connecting the most diffuse spots. The dimensions of the reconstructed lattice are estimated at $13.5 \pm 0.4 \text{ \AA} \sim \sqrt{3} \times a$.

A typical STM image of the surface prepared at this temperature is shown in Fig. 10(a). It shows a terrace and step morphology with a unique step height of $3.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$, corresponding to approximately $c/2$. The structure of the Al_5Co_2 compound along the [001] direction as shown in Fig. 1 consists in a periodic stacking of alternating flat (F) and puckered (P) atomic layers. The measured step height corresponds to the distance between two consecutive either F or P layers, suggesting that only one of the two possible

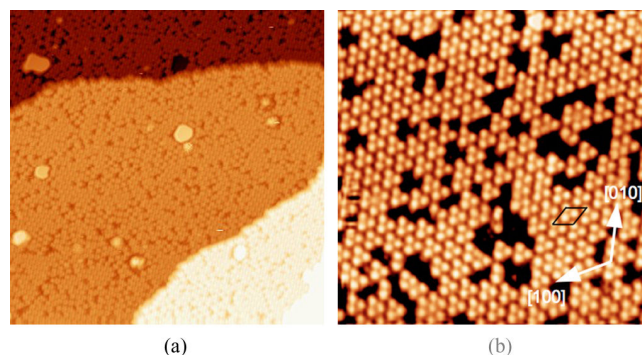


FIG. 10. (Color online) STM images (-2 V , 0.1 nA) of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface prepared at 973 K. (a) $70 \times 70 \text{ nm}^2$, (b) $20 \times 20 \text{ nm}^2$.

terminations appears at the surface. The high-resolution STM image shown in Fig. 10(b) reveals small atomic ensembles with a triangular shape. The edge length of these ensembles is $7.6 \pm 0.3 \text{ \AA}$, corresponding to the dimensions of the primitive surface lattice. The distance between adjacent triangular motifs is $13 \pm 0.5 \text{ \AA} \sim \sqrt{3} \times a$, thus defining the lattice of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction observed in the LEED pattern. This reconstructed hexagonal lattice contains a significant density of defects imaged as a dark area with pseudotriangular shapes. The defects are vacancies and are $\sim 2 \text{ \AA}$ deep. The existence of domains (discussed in Sec. III C) in the surface lattice is consistent with the observed diffuse LEED spots associated with the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction. The fast-Fourier transforms (FFT) of STM images show features similar to the LEED patterns, with sharp spots associated with the primitive lattice and more diffuse spots associated with the reconstruction (not shown). The bright features randomly distributed on terraces in Fig. 10(a) are 3 to 6 \AA high and are probably extrinsic defects which can be related to either surface preparation or to the single crystal itself. Based on XPS analysis, we rule out the possibility of surface contamination.

2. Theoretical results

In order to propose a surface model accounting for the above experimental observations, various surface models have been built from both F and P bulk terminations. Previous surface studies of Al-based intermetallic compounds have shown that their surface usually terminates at dense Al-rich bulk planes, which would correspond to P layers in this case as already pointed out in [15] [Fig. 11(a)]. By removing different groups of atoms from the P-terminated surface, one obtains two different models which geometrically fit the reconstruction, presenting triangular-shaped atomic ensembles having the

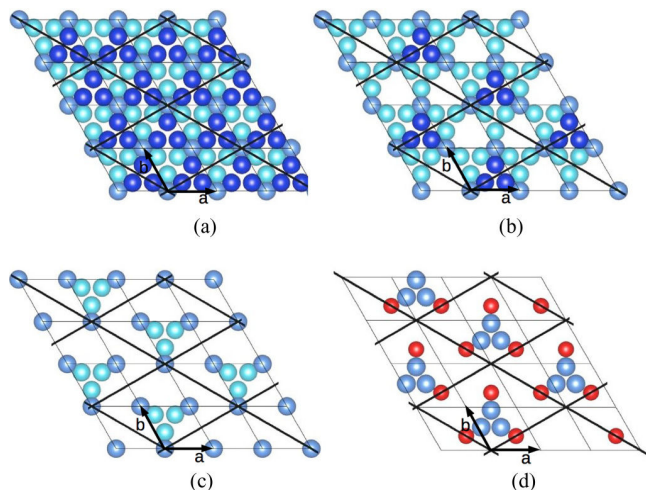


FIG. 11. (Color online) Topmost layer for (a) complete P layer and the three surface models considered in this study: (b) $P_{15 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$, (c) $P_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$, (d) $F_{15 \text{ Al \& Co miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ with the atoms which are slightly protruding above the mean surface plane position in dark blue, protruding underneath the mean surface plane position in light blue, and the basic and reconstructed unit cells represented with black lines. Co atoms for the F termination are presented in red.

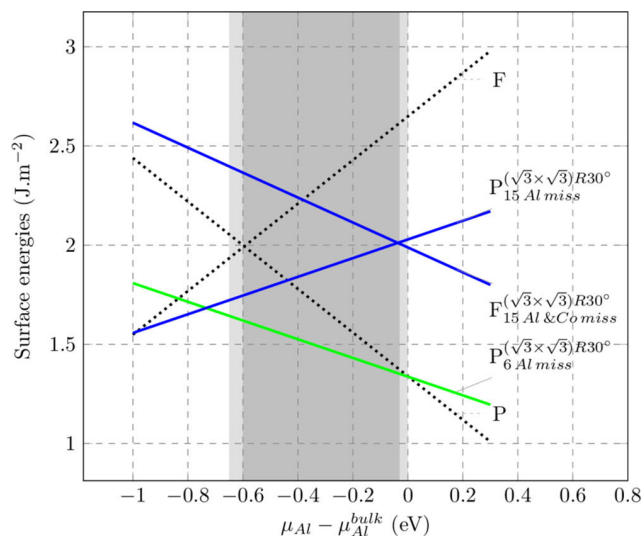


FIG. 12. (Color online) Calculated surface energies for the different models (continuous lines) as well as for nonreconstructed terminations P and F (dashed lines), plotted as a function of $\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$.

right size and separated by the experimentally observed distance. The first model is a P-terminated surface with 6 Al_3 atoms missing per reconstructed unit cell [Fig. 11(b)], called $P_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$. The 6 removed atoms are taken among the 9 atoms which are slightly protruding above the mean surface plane position. The second model consists of a P-terminated surface with 15 Al_3 atoms missing per reconstructed unit cell, called $P_{15 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$. All 9 Al atoms slightly protruding above the mean surface plane position and 6 out of 9 Al atoms below the mean position are removed [Fig. 11(c)]. A third possibility consists of an F-terminated surface with 6 Al_2 atoms and 9 Co atoms missing [Fig. 11(d)]. This third model is called $F_{15 \text{ Al \& Co miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$.

The surface energies of these surface models are displayed in Fig. 12 as a function of $(\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}})$ and compared to complete P- and F-terminated models. From Fig. 12, we conclude that a P-terminated complete surface would be more favorable than an F-terminated surface except for $(\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}) < -0.6 \text{ eV}$ (i.e., at the boundary of the allowed range of chemical potential deduced from the simple thermodynamic approach, which is $[-0.65; 0] \text{ eV}$).

In addition to the previous thermodynamic approach, STM images have been simulated within the Tersoff-Hamann approximation in the constant current mode, where the tunneling current I is proportional to the local density of states at the tip position [54,55]. Simulated STM images are shown in Fig. 13 for models $P_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ and $P_{15 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ and discussed in the following subsection. We notice that in both models, the triangular ensembles observed experimentally by STM are the result of a nonatomic resolution, meaning that the three bright spots forming the triangular motifs are in fact groups of two atoms having different heights with respect to the mean surface plane. The STM images calculated for the $P_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ show a significant bias dependence. A detailed investigation of

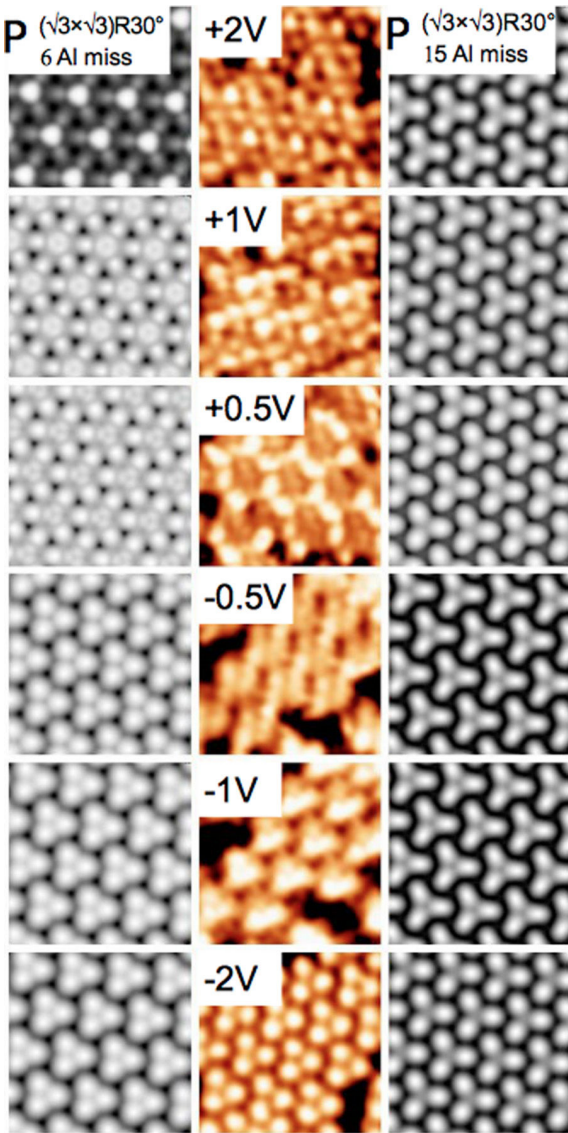


FIG. 13. (Color online) Simulated STM images of the $\text{P}_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ model (left), experimental STM images (middle), and simulated STM images of the $\text{P}_{15\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ model (right) for different bias voltages [+2 V (top), +1 V, +0.5 V, -0.5 V, -1 V, -2 V (bottom)]. The size of images is $5 \times 5 \text{ nm}^2$.

the Al surface atoms' contribution to the surface DOS shows that the contribution of the Al surface atoms slightly above the mean position of the surface plane is more asymmetric than the contribution of the other Al surface atoms. Then, the bias dependence could be attributed to the asymmetry of the contribution of Al surface atoms slightly protruding above the mean plane position in the $\text{P}_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ model.

The surface electronic structure of the different structural models has also been calculated. In the following, we focus on the one calculated for the $\text{P}_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ surface model (Fig. 14), in comparison with calculated bulk DOS on P and F layers. Strong *sp-d* hybridization leads to sharp peaks in the surface DOS. Although the surface plane contains only Al atoms, the surface DOS is influenced by subsurface Co atoms. This might

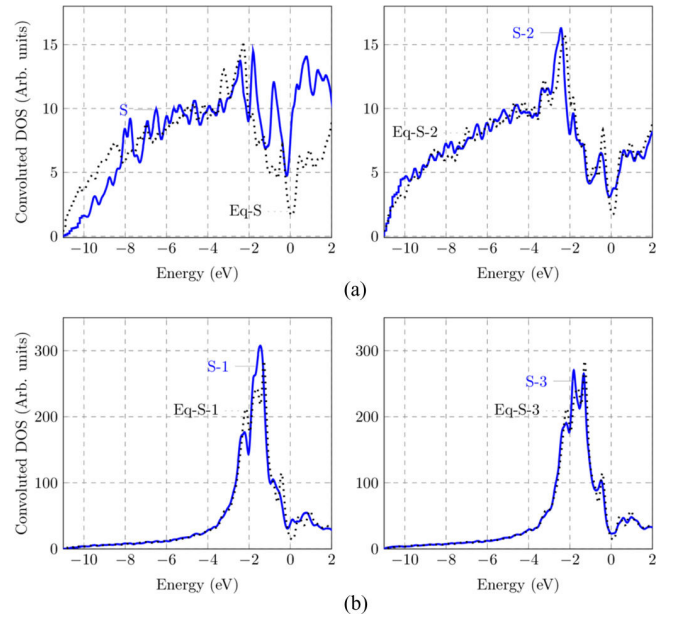


FIG. 14. (Color online) Calculated DOS for the $\text{P}_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ model projected on surface (S) and subsurface planes (S-1) to (S-3) (thick lines). The dotted lines show the bulk DOS of equivalent atoms (Eq-S for the bulk DOS of the equivalent atoms present in the surface layer and Eq-S-1 to Eq-S-3, the bulk DOS of the equivalent atoms present in the corresponding subsurface layers).

influence the surface reactivity and thus could be important for catalytic properties. The effect of the surface is mainly confined to the first two to three topmost layers. A shift of the pseudogap by 0.25 eV towards lower binding energies can be seen for the surface layer, which is decreasing when approaching bulklike layers. The depth of the pseudogap is also reduced in the surface layers compared to the bulk. The density of states at the minimum of the pseudogap increases by +186% for the surface layer compared to the density of states of the equivalent atoms in bulk. The S-3 layer shows almost no difference compared to the bulk DOS. The shallower surface pseudogap is in agreement with previous calculations on related Al-*TM* quasicrystalline surfaces [56].

3. Combining experimental results and first-principles calculations

A single termination has been identified experimentally at the Al_5Co_2 (001) surface and several models constructed from bulk-terminated surface could account for these observations. From surface energy calculations, the least dense models $\text{F}_{15\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ and $\text{P}_{15\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ are found unstable in the entire range of the chemical potential. Surprisingly, the most stable model is the incomplete $\text{P}_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ model rather than the complete P model and is therefore considered the best candidate to account for the experimental observations. This conclusion still holds when comparing simulated and experimental STM images obtained at different bias voltages. Figure 13 shows such a comparison for the two surface models $\text{P}_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ and $\text{P}_{15\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$. The surface model $\text{P}_{15\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ does not show any bias dependency whereas the

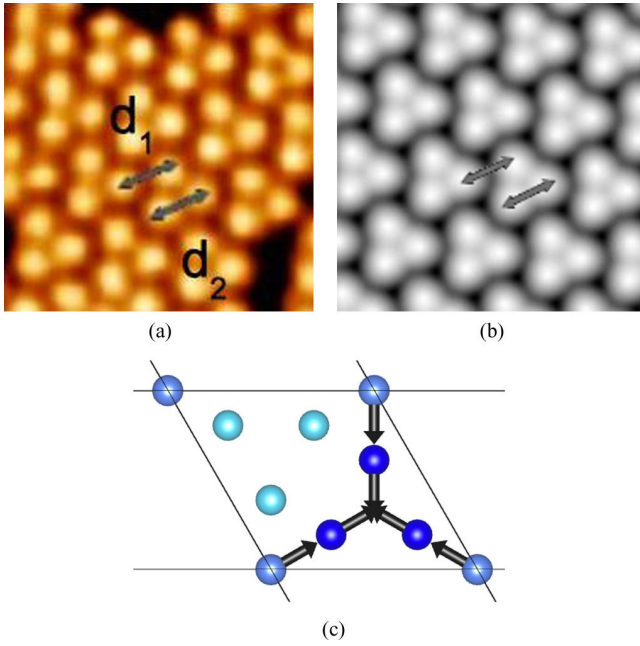


FIG. 15. (Color online) (a) Experimental and (b) simulated STM images ($5 \times 5 \text{ nm}^2$) of the surface. The two arrows indicate the two different distances d_1 and d_2 (see text). (c) The $P_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ model where vectors indicate atomic displacements occurring during relaxation.

model $P_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ correctly reproduces the bias dependency of the experimental data, providing further support to the identification of $P_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ as the most likely $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface model.

In this paper, all considered slab models have been relaxed (see Sec. II). For the less dense models, surface atomic relaxation occurs not only perpendicularly to the surface plane, but also within the surface plane, as illustrated in Fig. 15 for the $P_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ model. In this case, the triangular atomic ensembles are compressed upon relaxation. This modifies the distances noted d_1 and d_2 in Fig. 15(a) (both were equal to the lattice cell parameter before relaxation). The ratio of these two distances (d_2/d_1) is calculated for both simulated and experimental STM images and is found to be nearly identical (0.80 and 0.81, respectively). Once again, the $P_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ model reproduces well the experimental observations.

Electronic-structure calculations with the $P_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ surface model are also compared with experimental spectroscopic data (Fig. 16). The surface DOS measured by STS shows a minimum at the Fermi level [Fig. 16(a)], in agreement with the calculated DOS. The width of the pseudogap is approximately 1 eV [STS: Fig. 16(a) and DOS: Fig. 14]. The peak observed at -0.5 eV is also reproduced in the calculation. The measured surface DOS is asymmetric around E_F , which can be at the origin of the bias dependency of the STM images. This observation is in agreement with the asymmetric contribution of Al surface atoms to the surface DOS described in the previous subsection. The experimental valence band measured by UPS is shown in Fig. 16(a) and

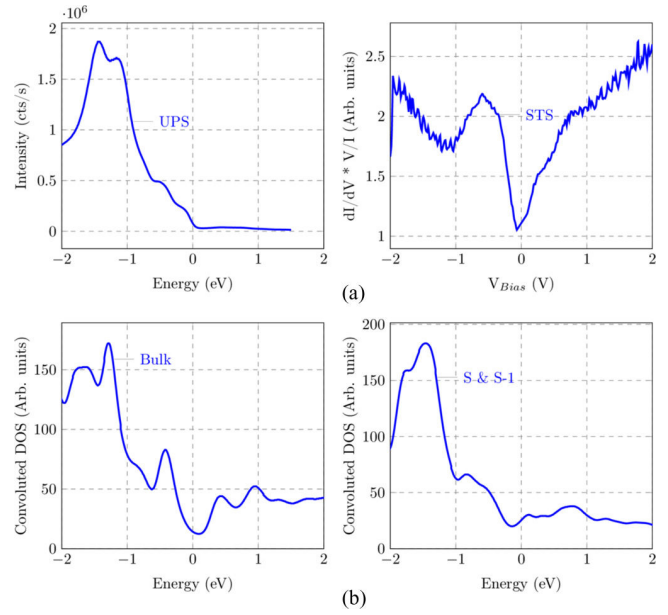


FIG. 16. (Color online) (a) UPS and STS (200 points from -2 V to $+2$ V, 0.18 nA, 0 to 3.3 nA range, grid 10×10 , on a $50 \times 50 \text{ nm}^2$ surface) data, (b) total bulk convoluted DOS and S + S-1 layers convoluted DOS.

is in agreement with the calculation by considering the first two surface layers [Fig. 16(b)]. A slight shift in energy can be observed, becoming larger with decreasing energy. This is a known consequence of not considering the quasiparticle self-energy from electron-electron interactions when using the DFT-GGA approximation. The width of the d band obtained by UPS is also lower than the calculated one [57].

4. Other structures of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface

In this section, we present additional results obtained by preparing the surface to either lower or higher annealing temperatures than the one producing the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction (973 K).

Low-temperature phase. We describe here the occurrence of a (2×2) reconstruction observed experimentally after annealing the surface at low temperature (823 K). A typical LEED pattern of the surface prepared in this low-temperature regime is shown in Fig. 17(a). Here again the sharpest diffraction spots correspond to the hexagonal unit mesh with lattice parameter equal to 7.6 ± 0.4 Å. The most diffuse diffraction spots forming a hexagonal honeycomb surrounding each primitive spot characteristic of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction are not observed anymore. Instead, additional diffuse spots on a (2×2) mesh can be seen, with parameter estimated at 15.6 ± 0.4 Å. Some streaks extending along lines connecting the primitive spots are also observed. The spots of the (2×2) reconstruction are weaker than those of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, indicating an even shorter coherence length.

The short coherence length is also obvious in STM images of the surface, as the one shown in Fig. 17(b). The same triangular ensembles as for the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ phase are observed but they are now preferentially located at the nodes of a (2×2) lattice. The density of triangular ensembles is

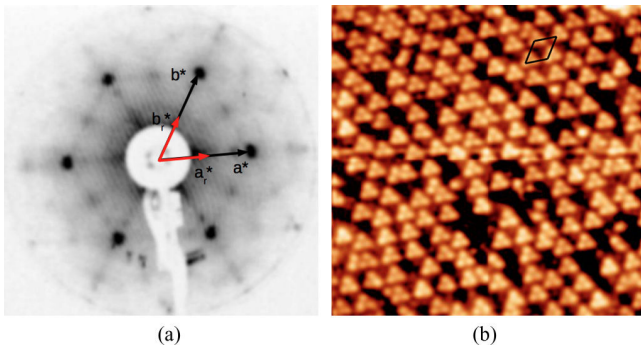


FIG. 17. (Color online) (a) LEED pattern at 19 eV of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface prepared at low temperature (823 K), showing the (2×2) reconstruction. (b) STM image of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface after annealing at 823 K [$20 \times 20 \text{ nm}^2$, -2 V bias voltage, 0.12 nA , with (2×2) reconstructed unit cell showed with black lines].

lower than for the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ phase by a factor of $\frac{3}{4}$. The long-range order of the (2×2) lattice is rather limited, in agreement with the LEED pattern.

Two models can be elaborated to account for the observed (2×2) reconstruction. The first model is a P termination with nine Al atoms missing per reconstructed unit cell [Fig. 18(a)], called $\text{P}_{9\text{Al miss}}^{(2 \times 2)}$. The nine missing atoms correspond to three sets of Al_3 atoms out of the four contained in a (2×2) unit cell. The second model is a P termination with 10 Al atoms missing per reconstructed unit cell, called $\text{P}_{10\text{Al miss}}^{(2 \times 2)}$ [Fig. 18(b)]. This model has the same 9 atoms missing than the first model and an additional Al_1 atom missing. This Al_1 atom is not part of any triangular ensembles and might not be distinguished in experimental STM images. The calculated surface energies for these two models indicate that the $\text{P}_{10\text{Al miss}}^{(2 \times 2)}$ model is slightly more stable than $\text{P}_{9\text{Al miss}}^{(2 \times 2)}$ in the appropriate range of the chemical potential. However, the energy difference between the two models is very small.

In order to differentiate between the two, bias-dependent STM images have been calculated and compared to experimental ones. The results are shown in Fig. 19. While at positive bias the two models provide a reasonable match with the experiment, the extra Al_1 atom in the $\text{P}_{9\text{Al miss}}^{(2 \times 2)}$ clearly does not appear in the experimental STM images at negative bias. Therefore, both surface energies and simulated STM images point toward the $\text{P}_{10\text{Al miss}}^{(2 \times 2)}$ model.

Finally, we mention that the two types of reconstruction [(2×2) and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$] can coexist upon annealing

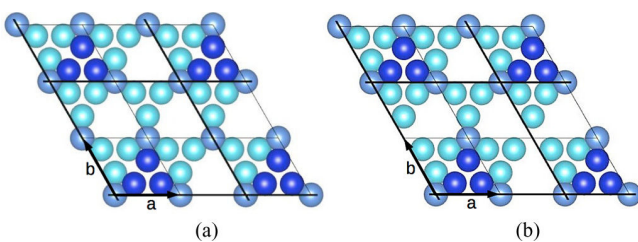


FIG. 18. (Color online) (a) Model $\text{P}_{9\text{Al miss}}^{(2 \times 2)}$ and (b) model $\text{P}_{10\text{Al miss}}^{(2 \times 2)}$.

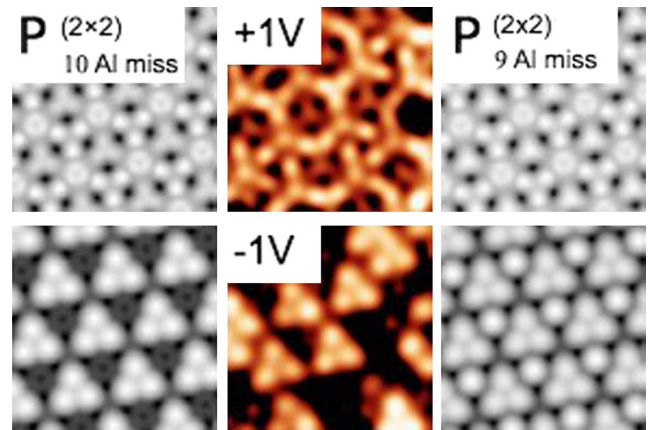


FIG. 19. (Color online) Simulated STM images of $\text{P}_{10\text{Al miss}}^{(2 \times 2)}$ (left), experimental STM images (middle), simulated STM images of $\text{P}_{9\text{Al miss}}^{(2 \times 2)}$ (right), for different bias voltages ($+1 \text{ V}$ and -1 V). The size of images is $5 \times 5 \text{ nm}^2$.

the surface at intermediate temperature, between 823 and 973 K. Thus, there is no sharp transition between the two phases.

High-temperature phase. We now present the surface structure of the (001) surface prepared by high annealing temperature (1180 K). After such surface preparation, the LEED pattern indicated a well-ordered (1×1) structure having sixfold rotational symmetry, as shown in Fig. 20. No traces of the reconstructions are left. A LEED-IV analysis was performed in order to determine the surface structure in this case. The layers in Al_5Co_2 are stacked in a P1F1P2F2 arrangement such that P1 and P2, or F1 and F2, are related by a rotation of 180° (see Fig. 1). Each of the two puckered terminations would produce a diffraction pattern having threefold symmetry, and a surface with half of each termination (P1+P2 or F1+F2) would produce a diffraction pattern with sixfold symmetry, as observed in this experiment. Therefore, the two terminations were averaged in the intensity analysis. The first part of the analysis treated the coordinates of the top six layers of the crystal as adjustable parameters, and relaxed the vertical components of all atoms in the top six layers. The R factors after the first run were 0.54 for the P terminations and 0.56 for the F terminations. We then tested models with incomplete top layers that are consistent with a (1×1) structure, and the best of these gave $R > 0.56$ for the F terminations and $R = 0.41$ for the P terminations. The best P termination was the so-called $\text{P}_{3\text{Al miss}}^{(1 \times 1)}$ model.

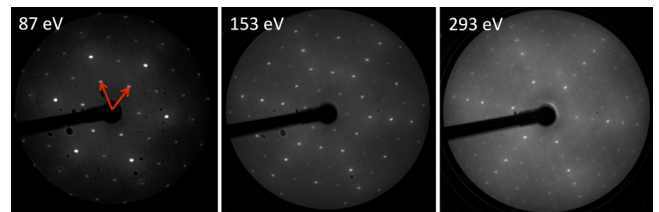


FIG. 20. (Color online) LEED patterns of $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ after annealing ($T = 1180 \text{ K}$ for 1 h), recorded at $T = 134 \text{ K}$, for three different incident beam energies. The reciprocal unit-cell vectors are shown in the 87 eV pattern.

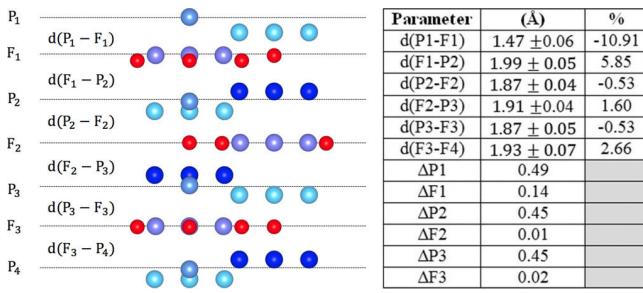


FIG. 21. (Color online) Side view of the relaxations of the surface layers. The blue spheres are Al and the red spheres are Co. d is the interlayer spacing, Δ is the average pucker in the surface layers, and the percent deviation from the bulk spacings is also given. The bulk interlayer spacing is 1.88 Å and the average pucker of the bulk P layers is 0.46 Å.

This model has all of its Al_3 atoms that protrude above the mean surface plane position removed. According to the DFT calculations, it would have the lowest surface energy among all considered models in the Co-rich part of the chemical potential [$(\mu_{Al} - \mu_{Al}^{bulk}) < -0.45$ eV]. This model leads to an R factor after the first run of 0.41, allowing us to rule out other models.

The $P_{3Al\text{miss}}^{(1 \times 1)}$ termination was then optimized along with the Debye temperatures, which are parameters related to the atomic vibration amplitudes in the calculation. The structural results of the analysis are given in Fig. 21, and the best-fit calculated curves are shown with the experimental curves in Fig. 22. The optimization of the vibration amplitudes resulted in 0.21 and 0.16 Å, respectively, for the surface layers of Al and Co, and 0.11 and 0.07 Å for the bulk layers of Al and Co. The total R factor achieved is 0.32. This dynamical LEED analysis demonstrates that annealing the (001) surface at high temperature leads to complete desorption of the Al_3 sets of atoms resulting from surface truncated clusters, in agreement with calculated surface energies for the Co-rich range of the chemical potential. A complementary STM study

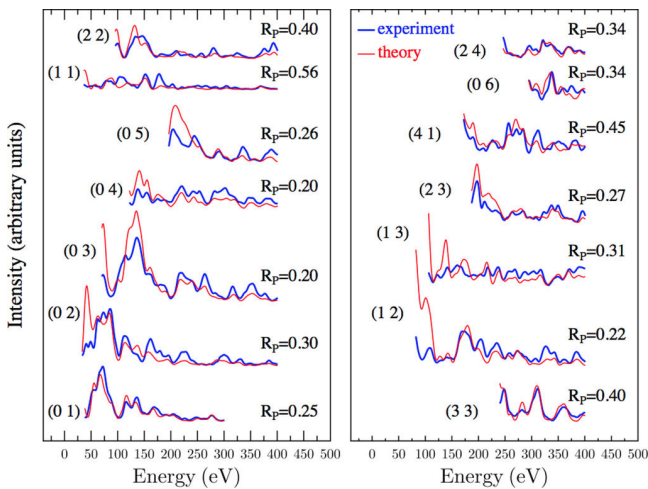


FIG. 22. (Color online) Comparison of experimental and theoretical LEED I(E) curves for 14 independent beams. The individual Pendry factors (R_p) are shown. The total R factor is 0.32.

TABLE III. Interlayer spacing d relaxation (compared to bulk interlayer spacing d_0) in different models (in %).

Models	$(d - d_0)/d_0$
$P_{6Al\text{miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$	-6.3
$P_{10Al\text{miss}}^{(2 \times 2)}$	-9.2
$P_{3Al\text{miss}}^{(1 \times 1)}$	-9.9

of the surface in the same temperature regime is consistent with this result, although some Al_3 triangular sets still remain at the surface but with a low density and a random distribution.

C. Discussion

The combination of both experimental and theoretical approaches is powerful to draw a clear picture of the thermodynamic, electronic, and vibrational bulk properties. It also provides a comprehensive description of the $Al_5Co_2(001)$ surface atomic and electronic structures. DFT calculations not only help to determine the surface structure, but also provide an explanation of the phenomenon in relation to the electronic structure of the crystal. For the high-temperature prepared surface, LEED-IV calculations give results in perfect agreement with STM/LEED experiments and *ab initio* calculations. For example, the interlayer spacing relaxation of the topmost surface layer [$d(P_1-F_1)$] obtained by LEED-IV calculations for the $P_{3Al\text{miss}}^{(1 \times 1)}$ model is -10.9%, compared to DFT calculations which give a value of -9.9%. Regarding interlayer spacings, Table III shows the topmost interlayer spacing for the different surface termination observed at different temperatures ($P_{10Al\text{miss}}^{(2 \times 2)}$ at 823 K, $P_{6Al\text{miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ at 973 K, $P_{3Al\text{miss}}^{(1 \times 1)}$ 1180 K). With decreasing density of triangular-shaped ensembles, the relaxation is increasing (the missing atomic ensembles allow the remaining atoms to move more and thus relax towards the bulk).

In the following, the interplay between the Al_5Co_2 three-dimensional structure and the $Al_5Co_2(001)$ surface is investigated carefully. The case of related Al-Co complex metallic alloys is also raised.

1. Chemical bonds and the origin of the surface reconstruction

The surface structure described previously can be understood in the light of the chemical bondings in Al_5Co_2 . Indeed, the group of three Al_3 atoms in the $(Co_1)(Al_3)_6$ clusters (see Fig. 1) correspond to the triplets of atoms observed in STM images. They also correspond to triplets of atoms that need to be removed from the P layer in order to form the $P_{6Al\text{miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ model of the reconstructed surface. The reconstruction results from the fact that only 1 out of 3 sets of Al_3 atoms which are slightly protruding above the mean surface plane position remains at the surface in a (mostly) ordered way. This mechanism leads to the presence of domains which can be observed in STM images as illustrated in Fig. 23(a). Each domain presents the same reconstruction and atomic arrangement, but are shifted from each other by one third of the diagonal of the reconstructed surface unit cell. The

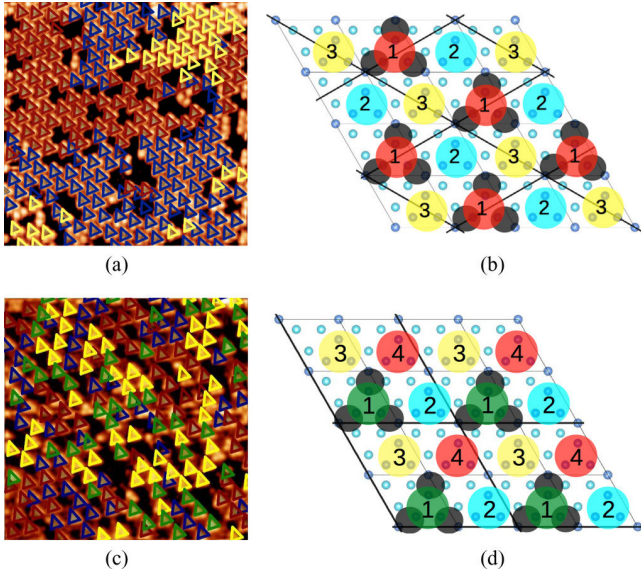


FIG. 23. (Color online) (a) Domains highlighted on a $20 \times 20 \text{ nm}^2$ experimental STM image obtained for the surface prepared at 973 K, (b) schematic illustrating the three possibilities to form the reconstruction (973 K), (c) domains highlighted on a $20 \times 20 \text{ nm}^2$ experimental STM image obtained for the surface prepared at 823 K, (d) schematic illustrating the four possibilities to obtain the reconstruction (823 K).

domains occur because there are three different possibilities to obtain the reconstruction, i.e., to remove two out of the three equivalent sets of atoms. Figure 23(b) illustrates the three possibilities. The diffuse intensity of the reconstruction LEED pattern can be explained by the existence of these antiphase domains. Figure 23(c) shows the same mechanism for the (2×2) reconstruction observed on the surface prepared at low temperature (823 K), where 1 out of 4 triplets which are slightly protruding above the mean surface plane position remains. In this case, there are four possibilities to remove the Al_3 sets in order to obtain the reconstruction. This is sketched in Fig. 23(d) and the domains are color coded in the STM image. The size of the domains is much smaller than those observed for the higher-temperature $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ phase and this is also in agreement with the more diffused reconstruction spots on the corresponding LEED pattern. For the $\text{P}_{3 \text{ Al miss}}^{(1 \times 1)}$ model, all Al_3 triplets which are slightly protruding above the mean surface plane position are removed, meaning that the remaining surface contains no truncated $(\text{Co}_1)(\text{Al}_3)_6$ clusters.

To gain further understanding, we have calculated the surface energies of additional models characterized by different fraction of missing triplets of Al_3 atoms, from 0% to 100%. These models and the models already used to identify the surface at different temperatures are listed in Table IV. The surface energies of the different models are plotted in Fig. 24 as a function of $(\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}})$. The results show that the $\text{P}_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ model is the most stable one only for a small range of the chemical potential (in the Al-rich part). In the Co-rich part $[(\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}) < -0.6 \text{ eV}]$, the $\text{P}_{3 \text{ Al miss}}^{(1 \times 1)}$ model would have an even lower surface energy. The surface energy of the $\text{P}_{10 \text{ Al miss}}^{(2 \times 2)}$ model is very close to that of the $\text{P}_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ model.

TABLE IV. Calculated forces (modulus in $\text{eV}/\text{\AA}$) acting on Al_3 atoms which are slightly protruding above the mean surface plane position before relaxation for different surface models (for $\text{P}_{3 \text{ Al miss}}^{(1 \times 1)}$ with no Al_3 atoms left and $\text{P}_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$, the indicated forces in parentheses are the highest ones acting on atoms in the topmost surface layer). Both the calculated forces in plane (\parallel) and perpendicular to the surface (\perp) are mentioned in the table.

Models	Missing Al_3 ensembles	Forces on Al_3 ensembles	
		\parallel	\perp
$\text{P}_{\text{complete}}$	0%	1.47	0.02
$\text{P}_{3 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$	33%	1.19	0.02
$\text{P}_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$	66%	0.88 (0.97)	0.06
P_{random}	66%	1.24	0.07
$\text{P}_{10 \text{ Al miss}}^{(2 \times 2)}$	75%	0.92	0.02
$\text{P}_{3 \text{ Al miss}}^{(1 \times 1)}$	100%	-(1.02)	-

Finally, we have calculated the forces acting on the Al_3 atomic ensembles for the different models before ionic relaxation. The results are presented in Table IV. The main forces are contained within the surface plane. The forces acting in the direction normal to the surface are negligible (an order of magnitude lower). It is remarkable that the forces acting on the Al_3 atomic ensembles are the smallest for the $\text{P}_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ model. Note also that the model called P_{random} which shows no local ordering indicates much higher forces despite the fact that it contains the same amount of missing

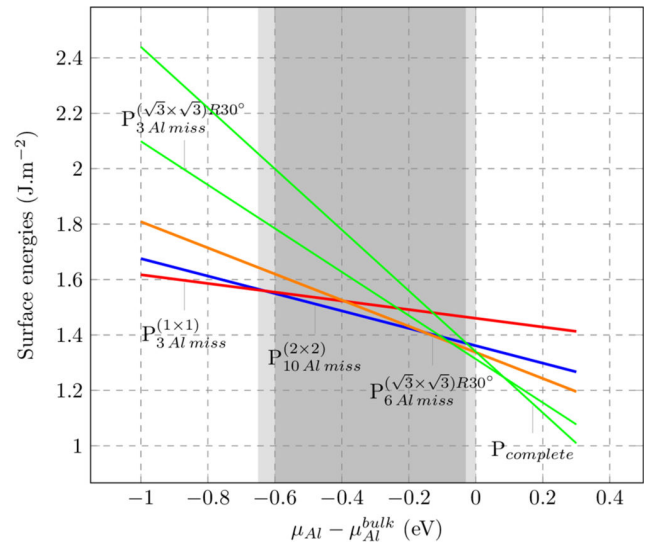


FIG. 24. (Color online) Calculated surface energies for the different models described in Tab. IV plotted as a function of $\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$ (surface energy for the P_{random} model has not been calculated, because of its size (> 600 atoms) needed to simulate the disorder). $\text{P}_{3 \text{ Al miss}}^{(1 \times 1)}$ is in red (observed experimentally at high temperature 1180 K), $\text{P}_{10 \text{ Al miss}}^{(2 \times 2)}$ is in blue (observed experimentally at low temperature 823 K), $\text{P}_{6 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ is in orange (seen for the surface prepared at 973 K) and $\text{P}_{\text{complete}}$, $\text{P}_{3 \text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ for comparison purposes are in green (not observed experimentally).

atoms than $P_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$. Therefore, an ordered configuration of the missing triplets appears energetically more favorable.

2. Surface structures of related Al-Co complex metallic alloys

The most stable surface termination corresponds to puckered layers where $\frac{2}{3}$ of Al_3 sets resulting from truncated $(\text{Co}_1)(\text{Al}_3)_6$ clusters have desorbed. This highlights the effect of the three-dimensional clusters on the surface structure of Al_5Co_2 phase. Other intermetallics also present a cluster substructure, for example, the decagonal approximants $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ ($\text{TM} = \text{Co, Fe}$). These compounds have been described as cage compounds containing a strong TM-Al-TM molecular group [58,59]. The pseudotenfold terminating plane of $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ is dense, almost flat, and Al-rich [60,61], while the pseudotenfold terminating plane of $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ has been found to be highly corrugated [6]. In these $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ compounds, the strength of the TM-Al-TM bonds within the encapsulated molecular group has been calculated to be 0.31 eV in the case of Co-Al-Co and 0.66 eV for Fe-Al-Fe. One can then understand the pseudotenfold surface structure by a preservation of the cluster substructure at the surface in the case of $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (no Fe-Al-Fe bonds are cut at the surface) but not in the case of $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (half of the Co-Al-Co bonds are cut at the surface), in part due to a stronger TM-Al-TM bond strength in $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ than in $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. In Al_5Co_2 , the strongest Al-Co bonds present an intermediate strength (0.49 eV) compared to the Co-Al-Co and Fe-Al-Fe ones. It might explain why only a fraction of clusters remain intact at the surface, at least at intermediate temperature.

IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

The Al_5Co_2 compound is a small size approximant of decagonal quasicrystalline phases containing atomic motifs. In order to study the interplay between these bulk atomic motifs and the surface structure, a single crystal of this phase has been grown using the Czochralski technique. Its (001) surface has been investigated thoroughly by both experimental methods and DFT calculations. The constitutional defects have been calculated to be Co antisites for Co-rich phases and Co vacancies for Al-rich phases. Calculated defect concentrations are in agreement with the small compositional range experimentally determined for Al_5Co_2 . The bulk phonon DOS has been computed and the sound velocities have been deduced from the acoustic branches. The calculated Debye temperature (550 K) was found in agreement with the experimental one deduced from the specific heat measured at low temperature (600 K). The calculated C_p is in perfect agreement with the experiment.

From the electronic contribution to the specific heat, a value of $n(E_F) = 0.14$ states/eV atom is deduced, consistent with our DFT calculations [$n(E_F) = 0.12$ states/(eV atom)] and the existence of a deep pseudogap at E_F in this compound.

The structure of the (001) surface was found to depend on the annealing temperature. The LEED pattern obtained after annealing the surface at 973 K showed a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction. A diffuse (2×2) LEED pattern was observed at lower annealing temperature (823 K) while a (1×1) pattern appeared at higher temperature (1180 K). In the case of the $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction, we found that the $P_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ model, where the surface terminates at puckered layers with 6 out of 9 Al_3 atoms per reconstructed unit cell are missing, is the only model matching with all experimental observations and theoretical results. It can be understood by removing two thirds of the surface Al_3 groups belonging to the three-dimensional $(\text{Co}_1)(\text{Al}_3)_6$ bulk cluster, in an ordered way. According to surface energy calculations, the $P_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ model is the most stable one only for the Al-rich part of the chemical potential, while for the Co-rich part a $P_{3\text{Al miss}}^{(1\times 1)}$ model is predicted to be even more stable and corresponds to the (1×1) phase observed at high annealing temperature. For intermediate chemical potentials, the (2×2) reconstruction obtained by removing 75% of Al_3 sets is stable and corresponds to the (2×2) phase observed at low annealing temperature.

Finally, electron DOS have been calculated for the $P_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ model and compared to experimental data. It shows the presence of a reduced pseudogap at the Fermi level and $sp-d$ hybridization between the topmost Al pure layer and subsurface Co atoms present in the F layer underneath. This is an important feature which could affect the catalytic performances of this surface. Further development of this work will investigate the surface chemical reactivity with respect to heterogeneous hydrogenation reactions.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the ANR CAPRICE 2011-INTB 1001-01, the European C-MAC consortium, COST Action CM0904 "Intermetallic compounds as catalyst for steam reforming of methanol (IMC-SRM)," the CNRS (Project No. PICS-INCAS-05892), and the Brazilian research agency Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq) for financial support of this research. M.M. also acknowledges financial support from the "Région Lorraine" during his Ph.D. This work was granted access to the HPC resources of IDRIS under the allocation i2015096339.

- [1] T. Tanabe, S. Kameoka, and A. P. Tsai, *Appl. Catal., A* **384**, 241 (2010).
 [2] M. Armbrüster *et al.*, *Nat Mater* **11**, 690 (2012).
 [3] K. Urban and M. Feuerbacher, *J. Non-Cryst. Solids* **334-335**, 143 (2004).
 [4] J. Ledieu, É. Gaudrey, and V. Fournée, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15**, 034802 (2014).

- [5] K. Kovnir *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **8**, 420 (2007).
 [6] J. Ledieu, É. Gaudrey, L. N. Sekovic Loli, S. A. Villaseca, M.-C. de Weerd, M. Hahne, P. Gille, Y. Grin, J.-M. Dubois, and V. Fournée, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 076102 (2013).
 [7] S. Song and E. R. Ryba, *Philos. Mag. Lett.* **65**, 85 (1992).
 [8] M. Armbrüster (private communication).

- [9] G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen-Manh, and D. Mayou, *Prog. Mater. Sci.* **50**, 679 (2005).
- [10] A. Ormeci and Y. Grin, *Isr. J. Chem.* **51**, 1349 (2011).
- [11] A. G. C. Gwyer, *Z. Anorg. Chem.* **57**, 113 (1908).
- [12] A. J. Bradley and G. C. Seager, *J. Inst. Metals* **64**, 81 (1939).
- [13] U. Burkhardt, M. Ellner, Yu. Grin, and B. Baumgartner, *Powder Diffr.* **13**, 159 (1998).
- [14] K. W. Richter and D. T. Gutiérrez, *Intermetallics* **13**, 848 (2005).
- [15] S. Alarcón Villaseca, J. M. Dubois, and É. Gaudry, *Philos. Mag.* **91**, 2894 (2011).
- [16] T. Gödecke and M. Ellner, *Z. Metallkd.* **87**, 854 (1996).
- [17] A. J. Bradley and C. S. Cheng, *Z. Kristallogr.* **99**, 480 (1938).
- [18] F. Stein, C. He, and N. Dupin, *Intermetallics* **39**, 58 (2013).
- [19] A. Mayer, H. Salopaasi, K. Pussi, and R. Diehl, *Comput. Phys. Commun.* **183**, 1443 (2012).
- [20] A. Barbieri and M. A. Van Hove, <http://www.icts.hkbu.edu.hk/vanhove/>
- [21] J. Rundgren, *Phys. Rev. B* **68**, 125405 (2003).
- [22] J. B. Pendry, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 937 (1980).
- [23] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [24] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [25] G. Kresse and J. Furthmüller, *J. Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [26] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [27] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [28] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [31] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [32] M. Hagen and M. W. Finnis, *Philos. Mag. A* **77**, 447 (1998).
- [33] C. Colinet and J.-C. Tedenac, *Intermetallics* **18**, 459 (2010).
- [34] C. Colinet and J.-C. Tedenac, *Comput. Mater. Sci.* **85**, 94 (2014).
- [35] C. Colinet and J.-C. Tedenac, *Intermetallics* **17**, 291 (2009).
- [36] A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **78**, 134106 (2008).
- [37] R. Mittal, M. Zbiri, H. Schober, E. Marelli, S. J. Hibble, A. M. Chippindale, and S. L. Chaplot, *Phys. Rev. B* **83**, 024301 (2011).
- [38] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **54**, 8844 (1996).
- [39] F. Bechstedt, *Principles of Surface Physics* (Springer, Berlin, 2003).
- [40] W. G. Schmidt, *Appl. Phys. A* **75**, 89 (2002).
- [41] J. R. Kitchin, K. Reuter, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **77**, 075437 (2008).
- [42] F. D. Boer *et al.*, *Cohesion in Metals* (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- [43] M. Mihalkovič and M. Widom, *Phys. Rev. B* **75**, 014207 (2007).
- [44] M. Widom and J. A. Moriarty, *Phys. Rev. B* **58**, 8967 (1998).
- [45] G. Bester, B. Meyer, and M. Fähnle, *Phys. Rev. B* **60**, 14492 (1999).
- [46] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1996).
- [47] E. Belin-Ferré *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 9585 (1997).
- [48] S. A. Villaseca *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115**, 14922 (2011).
- [49] M. Mihalkovič, H. Elhor, and J. B. Suck, *Phys. Rev. B* **63**, 214301 (2001).
- [50] G. Trambly de Laissardière, D. N. Manh, L. Magaud, J. P. Julien, F. Cyrot-Lackmann, and D. Mayou, *Phys. Rev. B* **52**, 7920 (1995).
- [51] M. Oku, T. Shishido, H. Matsuta, and K. Wagatsuma, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **153**, 75 (2006).
- [52] K. G. Nath, Y. Haruyama, and T. Kinoshita, *Phys. Rev. B* **64**, 245417 (2001).
- [53] F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, P. A. Bennett, Z. Zolnierrek, and Ch. Freiburg, *Phys. Rev. B* **27**, 2179 (1983).
- [54] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [55] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [56] M. Krajič and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **80**, 214419 (2009).
- [57] M. Gatti, *Ab initio Calculations of Many-Body Effects in Electronic Spectra* (École Polytechnique, Palaiseau, 2007)
- [58] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, and K. Peters, *J. Alloys Compd.* **206**, 243 (1994).
- [59] *Complex Metallic Alloys: Fundamentals and Applications*, edited by J.-M. Dubois and E. Belin-Ferré (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [60] H. Shin *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 085411 (2011).
- [61] V. Fournée, É. Gaudry, M.-C. de Weerd, R. D. Diehl, and J. Ledieu, *Symposium KK - Complex Metallic Alloys*, MRS Online Proceedings Library (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2012), Vol. 1517.

Structural investigations of $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ and (100) surfaces: Influence of bonding strength and annealing temperature on surface terminations

M. Meier, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, V. Fournée,* and É. Gaudry†

Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, 54011 Nancy cedex, France

(Received 12 June 2015; revised manuscript received 13 November 2015; published 4 February 2016)

Structural investigations of the $(2\bar{1}0)$ and (100) surfaces of Al_5Co_2 using experimental ultrahigh vacuum techniques and *ab initio* computational methods are presented in this work. Both surfaces are identified and show bulk terminations where only specific atoms remain. These atoms can be seen as truncated parts of chemically bonded atomic motifs which have been identified in the bulk in a previous work [M. Meier *et al.*, *Phys. Rev. B* **91**, 085414 (2015)]. Whereas the $(2\bar{1}0)$ surface presents a single termination, the structure of the (100) topmost layers is found to be highly dependent on the preparation conditions, especially on the annealing temperature. This behavior, also observed for the (001) surface studied previously, can be partly explained when considering the bonding strength of the truncated motif parts with the subsurface.

DOI: [10.1103/PhysRevB.93.075412](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075412)

I. INTRODUCTION

Recent advances in heterogeneous hydrogenation catalysis have identified few complex intermetallic compounds as promising candidates for the development of efficient cheap catalytic materials [1]. The performances of these catalysts have been ascribed to their specific surface structure, made of small, stable, and well-separated atomic ensembles containing generally a unique active transition metal element. This is referred as the site isolation concept [2].

The Al_5Co_2 compound is one such phase. It is an approximant to the quasicrystalline decagonal phase with the shortest periodic stacking sequence along the tenfold axis [4]. The bulk Al_5Co_2 structure, initially reported in Ref. [5], belongs to the $P6_3/mmc$ (*hP*28, 194) space group, with lattice parameters $a = b = 7.6717 \text{ \AA}$ and $c = 7.6052 \text{ \AA}$ [6–8]. Recently, the (001) surface of Al_5Co_2 was investigated as a first step towards the understanding of its possible catalytic properties for the semihydrogenation of acetylene [3], using both experimental and computational approaches. This previous study showed that the (001) surface terminates at specific bulk planes perpendicular to the [001] direction (pure Al planes) with a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction. The reconstruction could be ascribed to the absence of specific sets of atoms identified as parts of chemically bonded motifs present in the bulk. There are two different motifs in the bulk, either a three-dimensional cluster $(\text{Co}_1)(\text{Al}_3)_6$ or a planar motif $(\text{Co}_2)_3(\text{Al}_2)_3$ with additional “glue” atoms. These structural motifs and the strongest bonds are shown in Fig. 1 [3,9]. The $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction on the (001) surface is obtained by removing 2/3 of the surface Al_3 groups belonging to the three-dimensional $(\text{Co}_1)(\text{Al}_3)_6$ clusters.

Because this (001) surface termination contains no Co atoms, the chemical reactivity of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface is expected to be low, although the subsurface Co atoms slightly influence the (001) surface electronic structure. In this paper, we analyze two other low-index surfaces of the same compound, namely the $(2\bar{1}0)$ and (100) surfaces. Perpendicular

to the [100] direction [$(2\bar{1}0)$ atomic planes], the Al_5Co_2 crystal structure can be described as a stacking of two different layers: a dense puckered layer (P) made of twelve Al and four Co atoms and a flat layer (F) made of eight Al and four Co atoms (Fig. 1). On the contrary, no layered structure exists parallel to the [010] direction. The aim here is to describe in details the $(2\bar{1}0)$ and (100) surfaces and discuss the impact of the chemically bonded motifs on their surface structures.

The $(2\bar{1}0)$ surface structure has been investigated some years ago by first-principles calculations [10]. The influence of the atomic density and the chemical composition on the relative surface stability of the two possible bulk terminations F or P were investigated. The results showed that the dense Al-rich P layers have a lower surface energy compared to F layers. However, these results could not be compared to any experimental observations at that time. In the present paper, experimental and theoretical approaches are combined to describe in details the surface structures and identify the physical parameters at the origin of the observed surface structures.

We use an experimental approach where single crystal surfaces are investigated under ultra-high vacuum (UHV) by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), low-energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM) combined with a first-principles study based on density functional theory (DFT). Section II presents the main experimental and computational details. Section III is divided into two subsections, dedicated to either the $(2\bar{1}0)$ or (100) surface. For each surface, both experimental and calculated results are presented and discussed in order to determine the most stable surface model. The influence of the annealing temperature is also investigated. Results are then discussed in Sec. IV before we conclude in Sec. V.

II. METHODS

In this work, we use a combination of (i) an experimental approach based on surface science techniques and (ii) a theoretical approach based on density functional theory calculations. To identify the observed surface structures, we consider structural models which are all built based on bulk truncations

*vincent.fournee@univ-lorraine.fr

†emilie.gaudry@univ-lorraine.fr

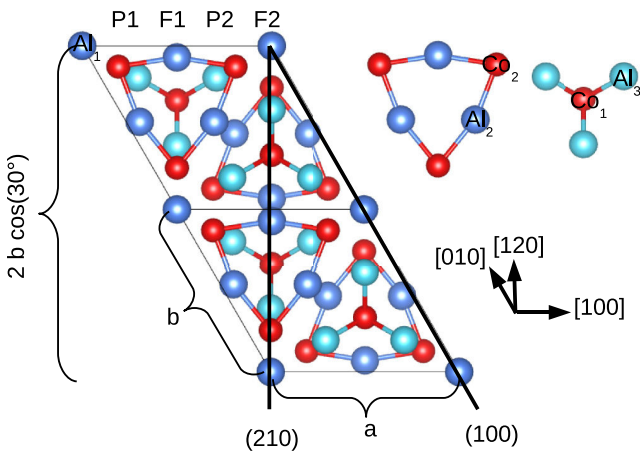


FIG. 1. (Left) Layer stacking perpendicular to the $[100]$ direction [blue (red) spheres are Al (Co) atoms]. The strongest chemical bonds are represented by lines connecting atoms. The $(2\bar{1}0)$ plane is forming a 30° angle with \bar{b} . A $2 \times b \cos(30^\circ)$ distance is needed to describe the complete structure in the $[120]$ direction. $Al_{1,2,3}$ and $Co_{1,2}$ refer to the five nonequivalent atomic positions. (Right) Chemically bonded motifs present in the bulk: planar motif $(Co_2)_3(Al_2)_3$ and 3D motif $(Co_1)(Al_3)_6$ viewed from the top.

such as to reproduce the experimental observations as much as possible. We have not considered more sophisticated models which could be obtained by changing the chemical nature of the elements or by introducing new atomic positions, considering that the agreement between our models and the experiments is already fair, although there is always space for improvement.

A. Experimental details

Details on crystal growth can be found in Meier *et al.* [3]. For surface investigations, two samples were extracted from the ingot exposing either a $(2\bar{1}0)$ or a (100) surface (see Fig. 1). The same ingot was already used in the study of the (001) surface presented in our recent work [3]. The samples were oriented using back scattered x-ray Laue diffraction within 0.5° , polished down to $0.25 \mu\text{m}$ using diamond paste and mounted on a Ta plate. Once inserted in the UHV chamber, clean surfaces were achieved by cycles of sputtering (Ar^+ , 1.5 kV, 30 min) and annealing at 973 K for 1 hour if not specified otherwise. An optical pyrometer with an emissivity set to 0.35 was used to measure the temperature. The surface composition and cleanliness were monitored by XPS using a nonmonochromated Mg $K\alpha$ x-ray source. LEED and STM measurements gave access to the surface structure, while the surface electronic structure was probed by room-temperature ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS, He I, 21.2 eV).

B. Calculation details

DFT calculations using the plane wave Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [11–14] were performed to complement our experimental study. The interaction between the valence electrons and the ionic core is described using the projector-augmented wave (PAW) method [15,16] and the calculations are performed within the generalized gradient

approximation (GGA-PBE) [17,18]. Atomic structures were plotted using VESTA [19].

Total energy calculations on the bulk model were performed using a cutoff energy (E_{cut}) and a number of k points within the Brillouin zone such as to achieve an energy precision lower than 0.06 meV/at. ($E_{\text{cut}} = 450$ eV and k -point grid set to $8 \times 8 \times 8$). The k -point grids were adjusted for the $(2\bar{1}0)$ surface to $1 \times 4 \times 8$ and for the (100) surface to $1 \times 8 \times 8$.

The different surface models were built using asymmetric slabs with $\simeq 64\%$ of the slab being fixed. Neighboring images of the slab were separated by a 11-Å-thick vacuum layer. For the $(2\bar{1}0)$ surface, it corresponds to a seven-layer-thick fixed part and an additional four- or five-layer-thick relaxed part on top (F or P layer termination).

These slab parameters were optimized to guarantee that (i) the forces on the last fixed layer are minimized, (ii) the distance between the last fixed layer and the first relaxed layer (d) is close to the bulk interlayer distance (d_0). For the $(2\bar{1}0)$ surface, $\frac{|d-d_0|}{d} = 0.01\%$ (the exact value depends on the considered model; here this value is for the P_B model, see Sec. III A 2) and 0.04% for the (100) surface (A^{+1} model, see Sec. III B 2). This later value was obtained by considering the average relaxation of specific atoms slightly above the fixed/relaxed limit, since there are no well-defined layers in this case. The forces acting on the atoms of the last fixed layer were approximately 0.06 and 0.08 eV/Å for average in-plane forces (\parallel) and 0.03 and 0.08 eV/Å for average normal forces (\perp), for $(2\bar{1}0)$ P_B model, and (100) A^{+1} model, respectively. For the relaxed part of the slab, the convergence condition consists of forces acting on the relaxed atoms smaller than 0.02 eV/Å.

The parameters used in the present study correspond to the largest slab we could reasonably use for the calculations. The number of atoms for the $(2\bar{1}0)$ surface models already exceeds 300 atoms. Nevertheless, the considered slab size leads to reasonable results: the difference in the surface energy of two slabs built with m atomic layers and n void layers is about 0.01 J m^{-2} for $(m, n) = (6, 5), (6, 9), (12, 5),$ or $(12, 9)$ (P_B model).

Surface energies were calculated using the method described in Ref. [3], and plotted as a function of the Al chemical potential. The allowed range of the Al chemical potential was determined in our previous study [3] by two different methods, giving similar results $[(\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}) \in [-0.65; 0] \text{ eV}$ or $[-0.60; -0.03] \text{ eV}$.

For the $(2\bar{1}0)$ surface, the surface electronic structures were calculated for the different models using simplified slabs (from ~ 300 atoms down to ~ 150 atoms). For one of the models (P_B , see Sec. III A 2), the electronic structure was also calculated using a larger slab containing 328 atoms for comparison purposes. The number of k points was multiplied by two for DOS calculation. Overall, the total DOS were found similar for the two types of slabs, except for a slight increase of the number of states at the Fermi energy observed for the simplified slab. It has already been shown [20] that a too small slab thickness can produce a change in the number of states at the Fermi energy, in agreement with our finding. However, the projected DOS for the S layer shown in Fig. 2 (left) is nearly identical for the two slab thicknesses. DOS calculations were done without any spin polarization since the considered surface does not show any magnetic moment. As an illustration, Fig. 2 (right) shows the projected DOS (spin considered) for the surface layer, with

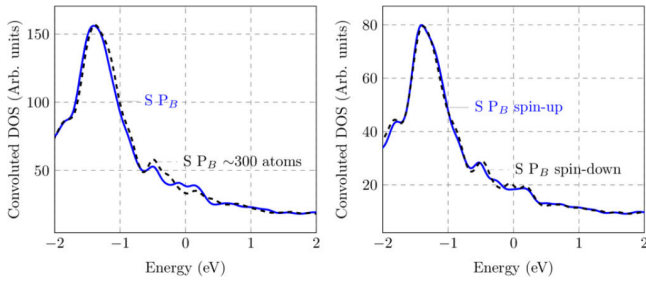


FIG. 2. (Left) Calculated projected surface (S) layer DOS for the $(2\bar{1}0)$ surface (P_B model) for the simplified slab containing 160 atoms (plain blue line) and for the nonsimplified slab (dashed black line). Here, the spin is not considered. (Right) Calculated projected S layer DOS for the $(2\bar{1}0)$ surface (P_B model) with spin-up (plain blue line) and spin-down (dashed black line) contributions.

nearly identical spin-up and spin-down contributions (for the P_B model). This validates our choice of using simplified slabs and no spin polarization for the DOS calculations.

III. RESULTS

A. The $(2\bar{1}0)$ surface

1. Experimental results

The chemical composition of the $(2\bar{1}0)$ surface has been investigated by XPS as a function of the photoelectron take-off angle. Similar to the study of the (001) surface [3], the results show an almost constant concentration with varying surface sensitivity. We can conclude that no significant segregation occurs for the $(2\bar{1}0)$ surface.

Figure 3 shows a LEED pattern of the $(2\bar{1}0)$ surface prepared at 973 K. The momentum space is calibrated using a reference LEED pattern recorded on a Al(111) surface under identical conditions. The periodicity along the [120] direction is measured at $26.1 \pm 0.4 \text{ \AA}$ [$\sim 2 \times 2b \cos(30^\circ)$] and $7.4 \pm 0.4 \text{ \AA}$ along the [001] direction ($\sim c$). These diffraction

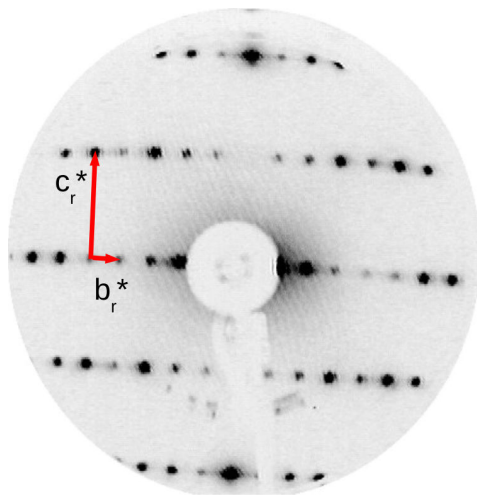


FIG. 3. LEED pattern at 20 eV of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ surface prepared at 973 K showing a (2×1) reconstruction.

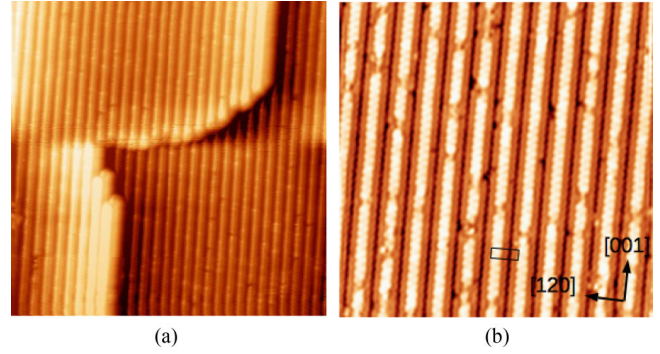


FIG. 4. (a) $75 \times 75 \text{ nm}^2$ STM image of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ surface prepared at 973 K ($V_b = -2 \text{ V}$; $I_t = 0.1 \text{ nA}$) and (b) $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ($V_b = -1 \text{ V}$; $I_t = 0.2 \text{ nA}$). The unit cell of the reconstruction is also shown.

patterns indicate a doubling of the periodicity along [120] (Fig. 1) and thus a (2×1) surface reconstruction.

STM images show the existence of terraces separated by a unique step height of $3.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$, which is equal to $\sim a/2$ [Fig. 4(a)]. This indicates that only P- or F-type layers appear as surface termination.

At higher resolution, Fig. 4(b) shows approximately $12.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ wide lines running along the [001] direction. The distance between two consecutive lines is $26.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$ [$\sim 2 \times 2b \cos(30^\circ)$]. In the [001] direction, a periodicity of $7.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ is measured, which corresponds to $\sim c$. This is in agreement with the LEED measurements and confirms the (2×1) reconstruction. The line profiles along the [120] direction indicate a peak-to-peak roughness of $2.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ corresponding to the height difference between F layer and protruding atoms of the P layer, which is $\sim 2.3 \text{ \AA}$.

2. Theoretical results

Using the knowledge gained from these experimental observations, we could create different surface models starting from the bulk structure. While both types of layers (P and F) have been considered here, it was not possible to create a model based on the F layer which could geometrically match the observed (2×1) reconstruction. Figure 5 shows the complete P layer and seven different models consisting of an incomplete P layer that could match the experimental observations.

The complete P layer model can be seen as a succession of two different zigzagging lines of Co atoms extending along c . The first one has Al pentagons capped by Co atoms (called T line) and the second one consists of Al pentagons located on top of Co atoms (called B line) [Fig. 5(a)].

To obtain the (2×1) reconstruction, different atoms or groups of atoms can be removed. A first possibility [Fig. 5(b)] is to remove the Al pentagons every two B lines and to keep the T lines unchanged. The resulting model is referred as P_A model. The second model is called $P_{A-4\text{Co}}$ [Fig. 5(c)]. It is similar to the first one but the four Co atoms on the T lines (on top of the Al pentagons) are also removed. The P_B model [Fig. 5(d)] is obtained by removing all atoms on every second B line. Here again, a $P_{B-4\text{Co}}$ model [Fig. 5(e)] can be created by also removing the four Co atoms on the T lines. For the

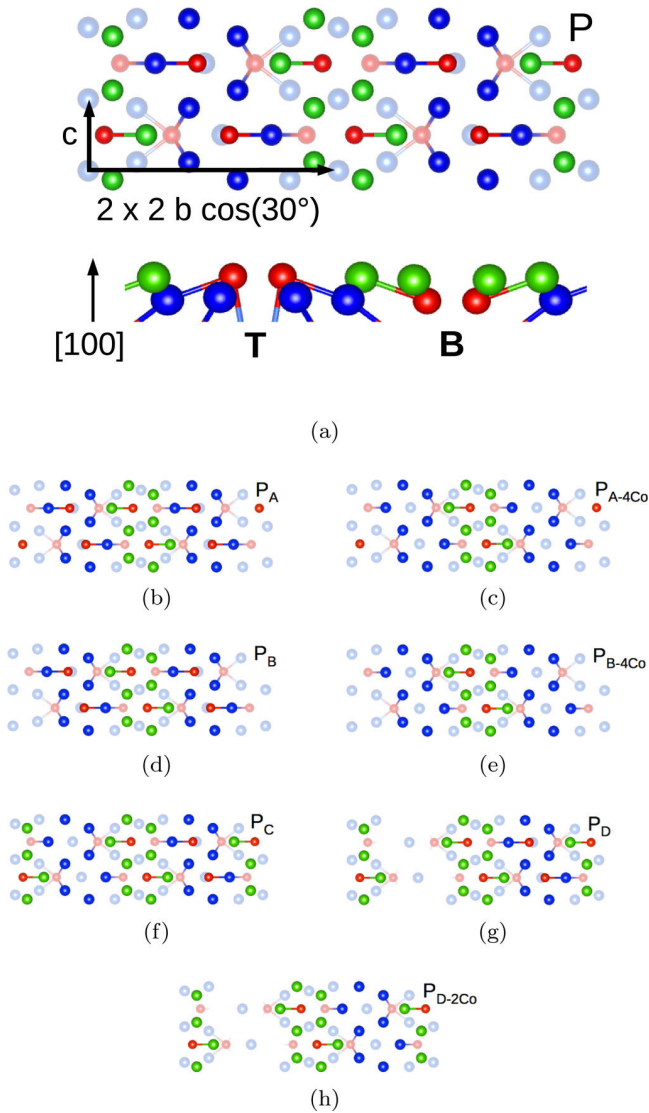


FIG. 5. (a) Top and side view of the complete P termination. The T and B lines are shown. Blue and green spheres are Al atoms, red spheres are Co atoms. The magnitudes of the basis vectors of the reconstructed unit cell are c and $4b \cos(30^\circ)$. (b) P_A model generated by removing the Al pentagons every two B lines, while keeping the T lines unchanged, (c) $P_{A-4\text{Co}}$, (d) P_B obtained by removing all atoms on every second B line, (e) $P_{B-4\text{Co}}$, (f) P_C formed by removing the Co atoms of every second T line, (g) P_D obtained by removing all of its atoms on every second T line and (h) $P_{D-2\text{Co}}$.

P_C model [Fig. 5(f)], the Co atoms of every second T line are removed. The P_D model [Fig. 5(g)] has all of its atoms on every second T line removed. For $P_{D-2\text{Co}}$ model [Fig. 5(h)], two additional Co atoms on the remaining T lines are also removed.

The surface energies of the different models have been calculated and are presented in Fig. 6. Surface energies of nonreconstructed terminations (P- and F-type) are in agreement with those calculated in Ref. [10]. P_B and $P_{B-4\text{Co}}$ models show the lowest surface energy for $\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} < -0.35$ eV and $\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} > -0.35$ eV, respectively.

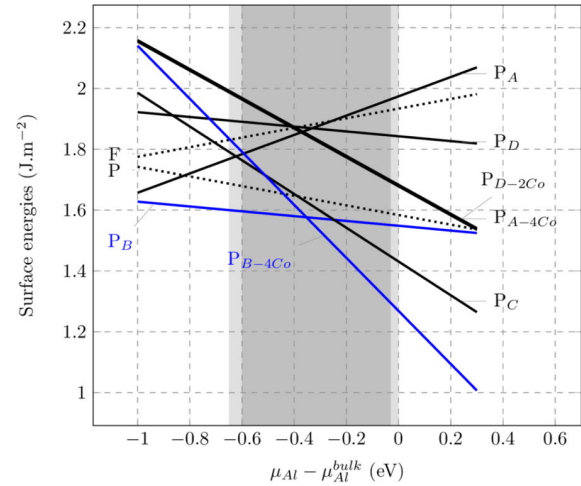


FIG. 6. Calculated surface energies for all seven models (continuous lines) matching the experimental LEED and STM results and non reconstructed terminations P and F (dashed lines), plotted as a function of $\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$.

STM images have been simulated within the Tersoff-Hamann approximation [21,22] for the two models P_B and $P_{B-4\text{Co}}$ (Fig. 7). A small bias dependency can be observed on the experimental images between positive and negative biases. The lines seem overall straighter for negatives biases. This is qualitatively well reproduced for both models. A zigzagging line with a dimmer contrast can be seen in the center of the 12-Å-wide lines on simulated images at positive biases, which can hardly be seen in the experimental images.

A comparison of the DOS obtained for P_B and $P_{B-4\text{Co}}$ models, using the simplified slabs mentioned earlier, is presented in Fig. 8. The projected DOS for the surface layer and subsurface layers (down to S - 2) are compared with the equivalent bulk layers (called Eq-S to Eq-S - 2). The surface layer projected DOS shows that the pseudogap is being filled at the surface for both models. The pseudogap, characteristic of Hume-Rothery compounds and resulting from the interaction between the Fermi surface and a predominant Brillouin zone and $sp - d$ hybridization, disappears for the S layer. An increase in the number of states at the Fermi energy has already been observed for the (001) surface models [3] (the

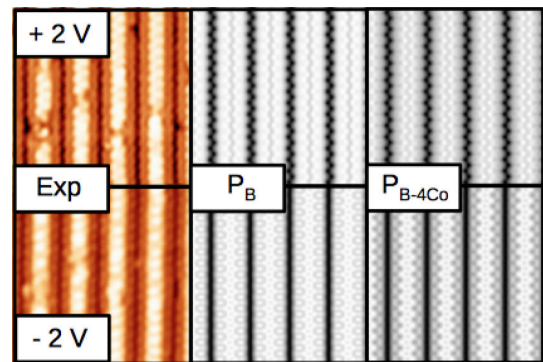


FIG. 7. Experimental STM images, P_B and $P_{B-4\text{Co}}$ simulated STM images (at $V_b = \pm 2$ V).

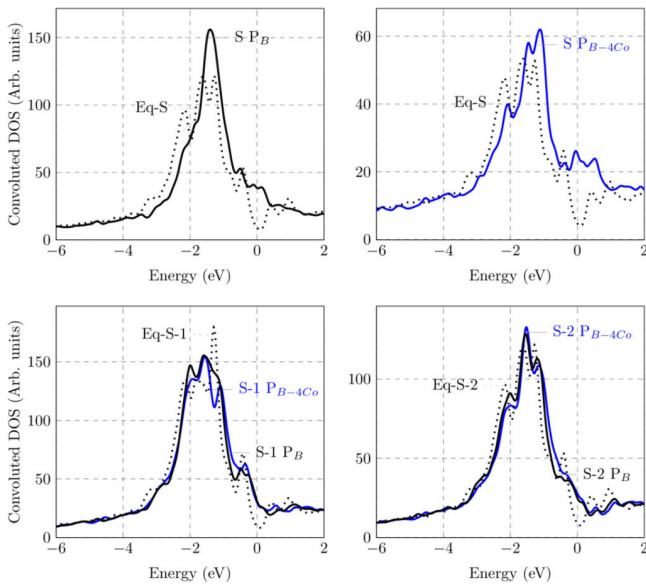


FIG. 8. Calculated DOS for the P_B model and for the P_{B-4Co} model, projected on surface (S) and subsurface planes (S-1) to (S-2) (thick lines). The dotted lines show the bulk DOS of corresponding bulk planes.

surface showed only 1/3 of the bulk pseudogap). Here, this phenomenon is amplified, although a part of this increase could be ascribed to the too thin slab used, an artifact mentioned previously. The overall narrower d -band seen for S and even S-1 projected DOS resulting from a lower coordination number for surface atoms, is leading to an up-shift of the d -band center closer to the Fermi energy [23].

3. Combining experimental and theoretical results

The experimental study demonstrates that the surface consists in a single termination and that no sizable segregation occurs. A (2×1) surface reconstruction is observed by LEED and STM with 12-Å-wide lines running parallel to the c axis. Surface energy calculations show that among the models considered here, two models matching the experimental geometry should be considered: the P_{B-4Co} model for the Al-rich part of the chemical potential ($\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} > -0.35$ eV) and the P_B model for the Co-rich part ($\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} < -0.35$ eV). These two models are based on the same surface termination but differ by the presence (or absence) of four Co surface atoms. As seen in Fig. 7, the small bias dependency observed experimentally is also reproduced in simulated STM images of both models. However, a comparison between experimental and simulated images does not allow us to discriminate between the two models.

In addition, UPS measurements have been carried out on the surface. Figure 9 shows the experimental valence band which is compared to the calculated surface (S) and subsurface (S-1) layers DOS of the P_B and P_{B-4Co} models. A qualitative agreement is obtained, all major peaks are reproduced for both models (main peak at -1.25 eV and shoulder at -0.5 eV). This gives further support to the proposed surface models.

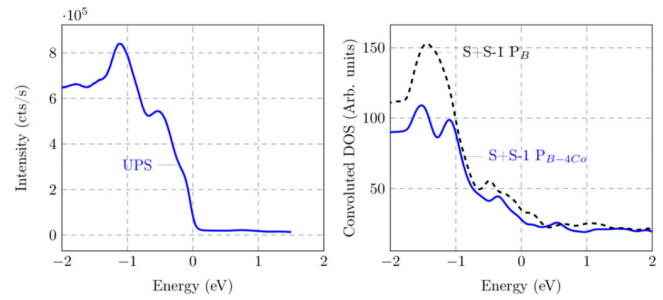


FIG. 9. UPS data and calculated projected DOS for surface (S) and subsurface (S-1) layers for P_B (dashed black line) and P_{B-4Co} (blue line) models.

4. Other structures of the $(2\bar{1}0)$ surface

The surface has also been prepared at 2 other annealing temperatures (823 and 1043 K) and additional structures have been observed as described below.

(a) *Low-temperature phase (823 K)*. Additional spots appear on the LEED pattern for the surface prepared at 823 K [Fig. 10(a)]. These spots correspond to 2 oblique unit mesh domains rotated by 120° from each other and having lattice parameters $x = 2.7 \pm 0.4$ Å and $y = 4.5 \pm 0.4$ Å. The reciprocal lattices of the two oblique domains are not commensurate with the (2×1) pattern. The y axis of the two domains are rotated by $\pm 60^\circ$ with respect to the substrate c

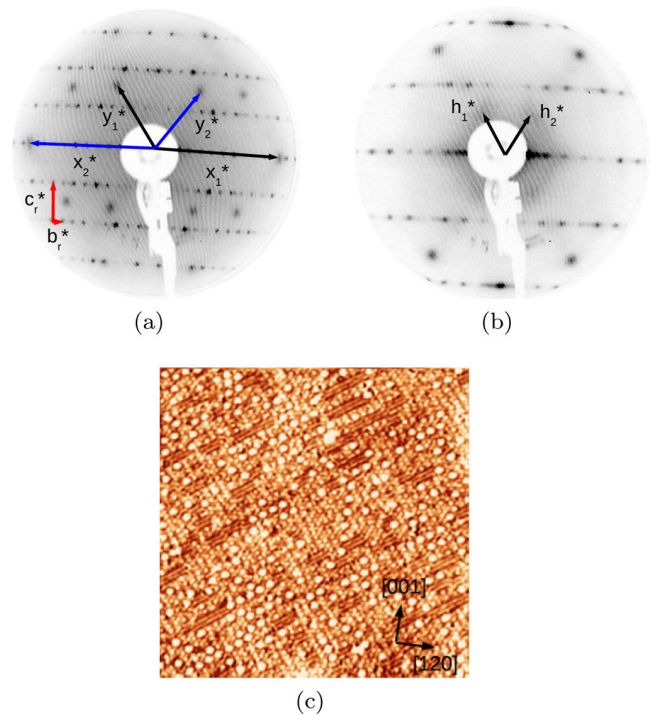


FIG. 10. (a) LEED pattern at 60 eV of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ surface prepared at 823 K with x and y oblique unit mesh domains (orientated at $\pm 60^\circ$ with respect to the c axis) parameters. (b) LEED pattern at 20 eV of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ surface prepared at 823 K, showing a diffuse hexagonal unit cell (h_1 and h_2). (c) 30×30 nm² STM image ($V_b = -1$ V; $I_t = 0.1$ nA) showing one domain.

axis. At lower energy [Fig. 10(b)], the LEED pattern shows a very diffuse hexagonal unit mesh with lattice parameter equal to $11.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$. The diffraction spots obtained for the surface prepared at 973 K corresponding to a (2×1) reconstruction are also already present.

The (2×1) reconstruction described previously when annealing the sample to 973 K is also observed at this temperature. In addition, parts of the surface area exhibit a new phase as observed by STM [see Fig. 10(c)]. This phase shows atomic rows oriented at -60° with respect to the substrate c axis. The distance between the rows corresponds to $y \sin(60^\circ)$. The poor resolution of the STM image could not allow to measure x . Among the different features observed, the largest protrusions form an hexagonal unit mesh, which is in agreement with the LEED pattern obtained at lower energy mentioned previously. The distance between two protrusions is $11 \pm 0.2 \text{ \AA}$. The second domain (oriented at $+60^\circ$ with respect to the $[001]$ axis) could also be observed. The step height between consecutive terraces is 1.9 \AA corresponding to the distance between F and P layers.

Note that preferential sputtering of Al occurs in this system. Near-surface concentration measurements by XPS indicate that the annealing temperature and time needed to obtain the (2×1) reconstructed surface were not achieved yet. As a consequence, the surface annealed at 823 K consisted of a mixture of the (2×1) phase and the metastable oblique domains. No simulations of this metastable phase were performed. Moreover, no monoclinic structure with such unit cell parameters exists in the Al-Co phase diagram [24], indicating that the observed phase is probably a metastable surface alloy.

(b) *High-temperature phase (1043 K)*. The LEED pattern recorded for the surface prepared at 1043 K [Fig. 11(a)] is nearly identical to the one obtained at 973 K except for some spots, which move along b_r^* with increasing energy, indicating the formation of facets at the surface. Height histograms of STM images spanning two different terraces revealed step heights of 3.8 \AA or multiples of this height. For some STM images like the one shown in Fig. 11(b), terraces of the (2×1) reconstruction appear separated by microfacets inclined by 9° to the $(2\bar{1}0)$ surface. The facets also have a row structure. The lines extending along the $[001]$ direction are on average longer than previously observed after annealing at 973 K but the

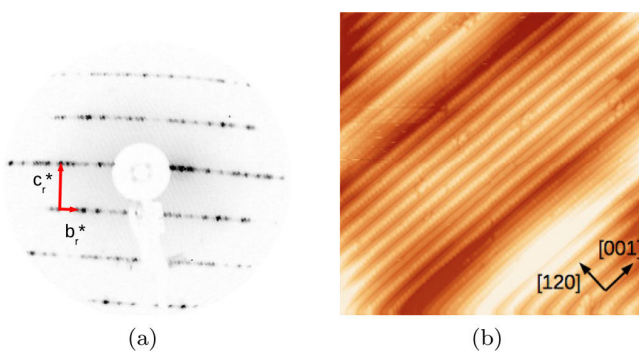


FIG. 11. (a) LEED pattern at 40 eV of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ surface prepared at 1043 K, (b) $50 \times 50 \text{ nm}^2$ STM image ($V_b = -2 \text{ V}$; $I_t = 0.08 \text{ nA}$, 45° rotated).

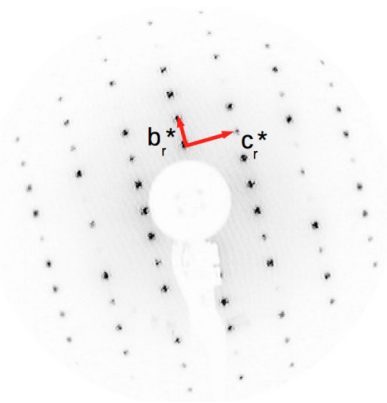


FIG. 12. LEED pattern at 55 eV of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(100)$ surface prepared at 973 K showing a (2×1) reconstruction.

main structure [12-\AA -wide lines of the (2×1) reconstruction] remains the same.

B. The (100) surface

1. Experimental results

The chemical composition of the (100) surface has been investigated by XPS as a function of the photoelectron take-off angle and revealed that no significant segregation occurs either.

Figure 12 shows the LEED pattern of the (100) surface prepared at 973 K with $b_r = 14.8 \pm 0.4 \text{ \AA}$ and $c_r = 7.2 \pm 0.4 \text{ \AA}$. These diffraction spots are consistent with a (2×1) surface reconstruction.

STM images show the existence of terraces with step heights of $6.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$, which is equal to $\sim a \cos(30^\circ)$, normal to the (100) surface [Fig. 13(a)]. Therefore all terraces are identical and correspond to a unique termination. Figure 13(b) shows lines running along the $[001]$ direction. Only a weak bias dependency is observed. The distance between two lines is $15.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$. In the $[001]$ direction, the periodicity measured on a same line is $7.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$. This is in agreement with the LEED measurements and confirms the (2×1) reconstruction. Corrugation along the $[010]$ direction is equal to 0.9 \AA .

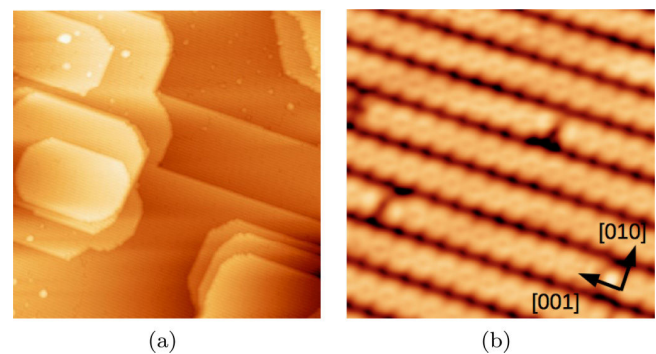


FIG. 13. STM images of $\text{Al}_5\text{Co}_2(100)$ surface prepared at 973 K: (a) $150 \times 150 \text{ nm}^2$ ($V_b = -2 \text{ V}$; $I_t = 0.2 \text{ nA}$) and (b) $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ($V_b = -1 \text{ V}$; $I_t = 0.2 \text{ nA}$).

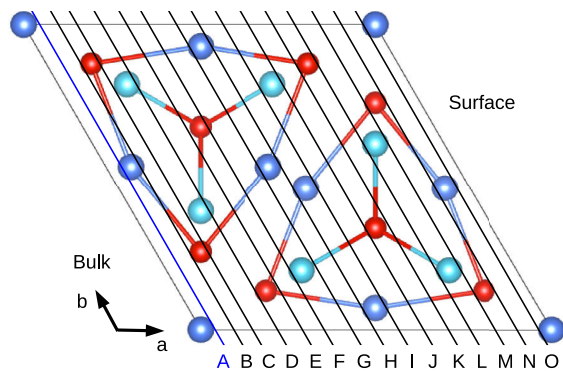


FIG. 14. Side view of all non reconstructed terminations and corresponding labels.

2. Theoretical results

In order to find the energetically most favorable surface, we have built a large number of models able to reproduce the experimental data. As there are no well-defined layers perpendicular to (100) planes, different (100) terminations labeled by letters (as shown in Fig. 14) were considered. Specific atoms were removed in order to build the (2×1) reconstruction. These (2×1) models are identified by the number of atoms missing, based on the complete termination from which it is built. The result is a total of 16 models matching geometrically the experimental reconstruction.

The surface energies of all 16 (2×1) reconstructed models considered in this study are calculated and plotted in Fig. 15. Among them, three models called A^{-2} , A^{-1} , and A^{+1} have the lowest surface energy within the allowed range of the chemical potential and for this reason they are the only models detailed here [Figs. 16(b)–16(d)]. The three models are based on the same complete termination A but differ by the number of atoms which have been removed or added to obtain the reconstruction. (A^{+1} is seen here as the complete A layer, with one additional atom. It can also be seen as a reconstruction on

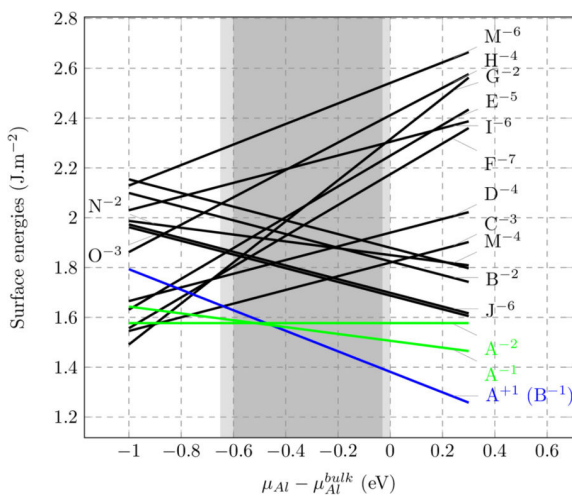


FIG. 15. Calculated surface energies for all (2×1) reconstructed models, plotted as a function of $\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$.

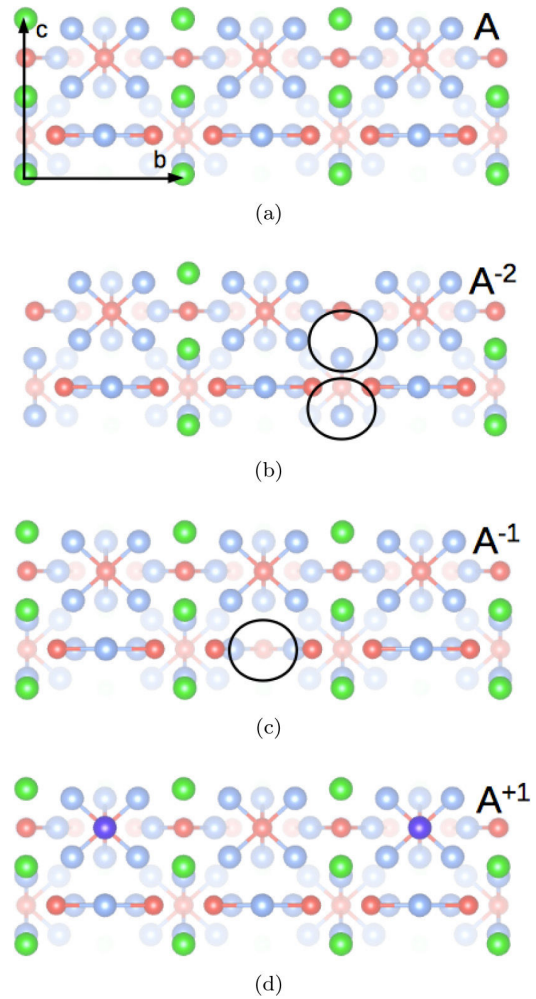


FIG. 16. (a) Complete A termination with Al atoms in green and blue, Co atoms in red, (b) A^{-2} , (c) A^{-1} , (d) A^{+1} , the circles correspond to missing atoms (compared to the complete A termination).

the adjacent layer to A, here called B, where some atoms have been removed, i.e., $A^{+1} = B^{-1}$.)

STM images have been simulated for A^{-2} , A^{-1} , and A^{+1} models at different bias voltages (Fig. 17). Atomic rows similar to those observed experimentally are reproduced for the three

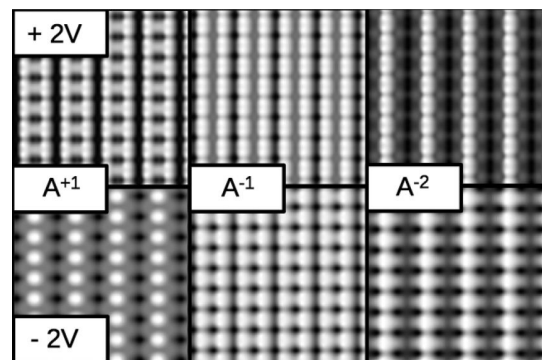


FIG. 17. A^{+1} , A^{-1} , and A^{-2} simulated STM images (at $V_b = \pm 2$ V).

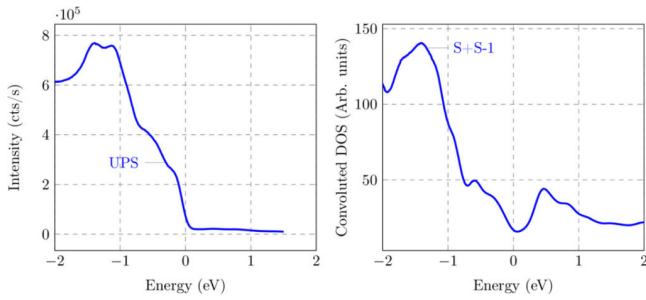


FIG. 18. UPS data and calculated DOS for surface (S) and subsurface (S - 1) layers (A^{+1}).

different models. However, the A^{-1} model shows a weaker bias dependency of the STM contrast compared to A^{-2} and A^{+1} models and agrees better with experimental images.

Finally, the valence band UPS spectrum has been recorded and compared to the projected DOS of the surface (S) and subsurface (S - 1) layers for one possible model (A^{+1}) (Fig. 18). A good agreement is found regarding the position of the main peaks below the Fermi level. The drop in the spectral intensity at E_F is consistent with the deep pseudogap in the calculated DOS.

3. Combining experimental and theoretical results

Experimental data shows a (2×1) surface reconstruction with lines parallel to the [001] direction. Among all considered models, three models possessing the lowest surface energies have been considered, i.e., A^{-2} and A^{-1} for the Co-rich part $[(\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}) \in [-0.6; -0.5] \text{ eV}]$ and A^{+1} for the Al-rich part $[(\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}) \in [-0.5; 0] \text{ eV}]$. To eliminate further models among the three remaining ones, simulated STM images have been calculated. Model A^{-1} is favored as it shows the smallest bias dependency and better agrees with the experimental observations.

In contrast, model A^{+1} has the lowest surface energy for most values of μ_{Al} . Crystal growth conditions imply that the bulk composition should be on the Al-rich side of the existence domain of the compound, which would tend to values of μ_{Al} close to $\mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$ and therefore favor model A^{+1} . In the case of the (001) surface [3], the observed termination could be interpreted using a model that was also predicted as the most stable in a narrow Al-rich μ_{Al} range, thus in agreement with our crystal growth information. This discrepancy may be due to the influence of the details in the surface preparation.

4. Other structures of the (100) surface

The surface has also been prepared at two other annealing temperatures (823 and 1043 K) and additional structures have been observed as described below.

(a) *Low-temperature phase (823 K)*. Figure 19(a) shows the LEED pattern of the (100) surface prepared at 823 K. Additional diffuse intensity is observed in-between the spots of the (2×1) reconstruction, both along the b^* and c^* directions, indicative of some disorder. Figure 19(b) shows an STM image with bright atomic lines spaced by 15 \AA ($\sim 2 \times b$), 22.5 \AA ($\sim 3 \times b$), or 30 \AA ($\sim 4 \times b$) corresponding to patches of

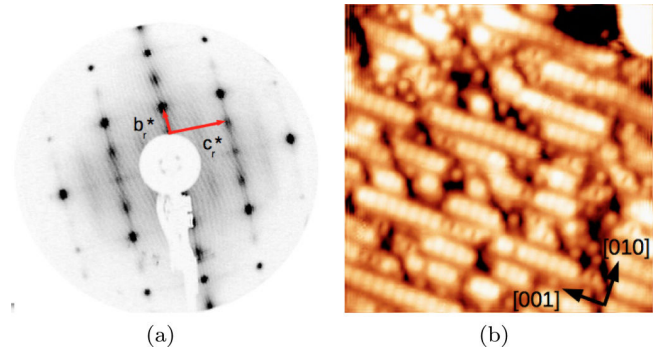


FIG. 19. (a) LEED pattern at 25 eV of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(100)$ surface prepared at 823 K showing diffused spots along b_r^* , corresponding to a mixture of different reconstructions, (2×1) , (3×1) , and (4×1) , (b) $20 \times 20 \text{ nm}^2$ STM image of the same surface ($V_b = -2 \text{ V}$; $I_t = 0.1 \text{ nA}$).

three different surface reconstructions identified; i.e., (2×1) , (3×1) , and (4×1) .

The diffuse lines or streaks observed along b_r^* originate from the disorder among the line spacing in the [010] direction. Additional bright dots are observed in-between the bright lines. The dots are either aligned for the 22.5 \AA spacing or forming a zigzagging chain in the case of the 30 \AA spacing. Using the above information, models of the (3×1) and (4×1) reconstructions based on the A termination have been created. To take into consideration the linear or zigzagging dots observed in-between the bright lines, the (3×1) and (4×1) models have been created by adding atoms at adequate positions as observed by STM. It results in models (see Fig. 20) referred as $(3 \times 1)+$ and $(4 \times 1)+$. STM images have been simulated and are shown in Fig. 21(a). The $(3 \times 1)+$ and $(4 \times 1)+$ models reproduce well the observed dotted lines or zigzagging chains in-between the bright lines.

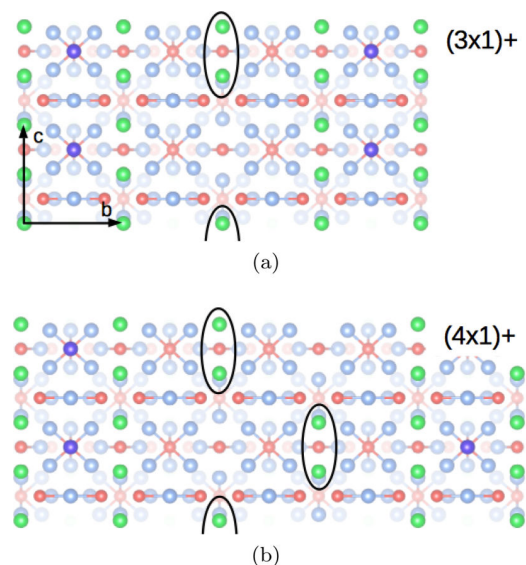


FIG. 20. Structure of the (a) $(3 \times 1)+$ and (b) $(4 \times 1)+$ models, + referring to models where additional atoms (in ovals) remain in the line in-between space.

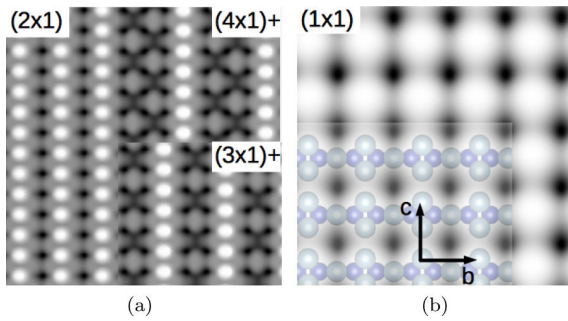


FIG. 21. (a) Simulated STM images ($V_b = -2$ V) for the A^{+1} (2×1) model (left) and (3×1)+, (4×1)+ models (right) corresponding to the experimentally observed surface prepared at lower temperature (823 K), (b) simulated STM image for the A model corresponding to the experimentally observed surface at higher preparation temperature (1043 K).

(b) *High-temperature phase (1043 K)*. Figure 22(a) shows the LEED pattern of the (100) surface prepared at 1043 K. The observed surface is not reconstructed anymore and corresponds to a (1×1) pattern. The surface no longer shows the previously observed bright atomic rows but a pseudosquare structure [Fig. 22(b)]. The simulated STM image of the model A shown in Fig. 21(b) reproduces well the square grid of bright protrusions observed experimentally. The structure model A has been superimposed onto the calculated STM image. It can be seen that each bright dot of the square grid STM actually arises from two protruding Al atoms lying on top of a pair of subsurface Co atoms.

The surface energies have been calculated for the low- and high-temperature models (Fig. 23). It can be seen that models (3×1)+ and (4×1)+ have slightly lower surface energies than their equivalent models without the in-between line schemes [(3×1) and (4×1)] but larger surface energies than the (2×1) model (for the Al-rich part). These results suggest that the (3×1) and (4×1) reconstruction patches are metastable with respect to the (2×1) reconstruction. In addition, all A-based reconstructions have higher surface energies than the complete A termination observed at higher annealing temperatures indicating that all reconstructed surfaces are metastable phases with respect to the (1×1) termination.

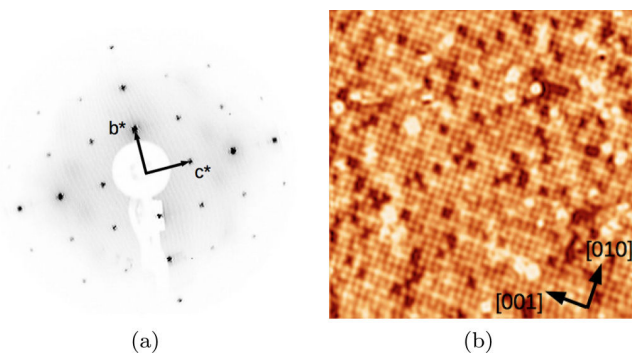


FIG. 22. (a) LEED pattern at 40 eV of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(100)$ surface prepared at 1043 K and (b) $30 \times 30 \text{ nm}^2$ STM image ($V_b = -2$ V; $I_t = 0.08$ nA).

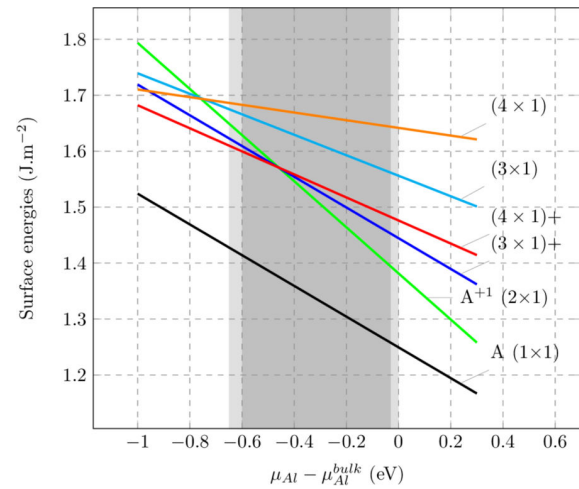


FIG. 23. Calculated surface energies for the different models matching the (100) surface prepared at different temperatures, plotted as a function of $\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$.

IV. DISCUSSION

A. Influence of the preparation conditions

The structures of the three low-index (100), (001), and ($2\bar{1}0$) surfaces are found to depend on the annealing temperature used during surface preparation, leading to several surface reconstructions. For the (001) surface [3], the structure evolves from a (2×2) reconstruction at low temperature (823 K) to a denser ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° structure at 973 K (model $P_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ [3]) and finally to a (1×1) structure at higher annealing temperature (1043 K). For the (100) surface, a mixture of (2×1), (3×1), and (4×1) reconstructions is observed at low temperature (823 K). The structure evolves with increasing temperature to a surface exhibiting only a (2×1) reconstruction, corresponding to what might be the A^{+1} or A^{-1} models. This evolution cannot be explained by simply comparing atomic densities for the different models and is not perfectly understood yet. At even higher temperature, the structure evolves toward a bulk terminated surface with A termination. The calculations of the corresponding surface energies (Fig. 23) confirm this behavior in the Al-rich part, since the most stable surface structures correspond to the ones observed at higher temperature.

Contrary to the (001) and (100) low-index surfaces, the structure of the ($2\bar{1}0$) does not depend much on the annealing temperature. In this case, the surface preparation conditions have an influence on the value of the chemical potential. Here, the most stable surface model (P_B or $P_{B-4\text{Co}}$), among the ones considered here, depends on the value of the Al chemical potential.

B. Impact of bulk structure on surfaces

Figure 24 shows a side-view of the structural models built for the three Al_5Co_2 low-index surfaces. In all cases, the observed terminations intersect covalently bonded motifs. In the following, we discuss the interplay between the two-dimensional surface and the three-dimensional cluster structure.

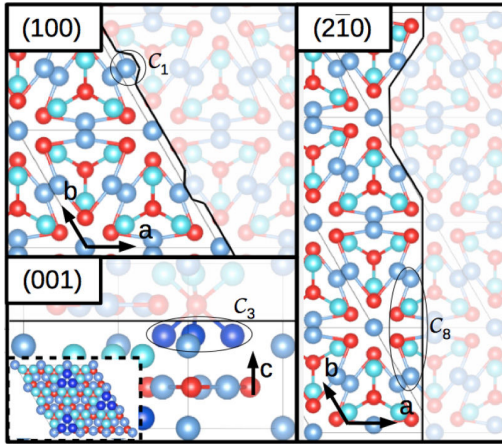


FIG. 24. Side view of terminations for the different surfaces studied. Terminations intersect covalently bonded motifs, leaving groups of atoms at their surfaces [a group of one atom C_1 for the A^{+1} model (100), a group of three atoms C_3 for the $P_{6Al\text{miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ model (001), and a group of eight atoms C_8 for the P_B model (210)]. Inset is showing a top view of the (001) surface, highlighting the triangular shaped ensembles forming a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction.

For the (100) surface (A^{+1} model), the termination intersects covalently bonded motifs, leaving a group C_1 of only one atom lying at the surface. It is the protruding atom in Fig. 24. This atom is involved in the planar motif $(Co_2)_3(Al_2)_3$. The formation of the surface then requires to break at least two covalentlike bonds, which corresponds to an energy equal to -0.80 eV (2×-0.40 eV). Here, we have considered the A^{+1} model as surface termination but a similar conclusion is reached in the case of the A^{-1} model. At higher temperature, the surface corresponds to the complete (1×1) A termination for which the cluster integrity is totally preserved, in agreement with surface energy calculations.

The (001) surface terminates at specific planes perpendicular to the [001] direction (pure Al planes) and shows a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction. This corresponds to the removal of $2/3$ of the surface Al_3 groups belonging to the three-dimensional $(Co_1)(Al_3)_6$ clusters. The presence of these triangular shaped atomic ensembles (labeled C_3) at the surface, requires to break at least three strong Al-Co covalentlike bonds ($3 \times -0.49 = -1.47$ eV). In addition, C_3 is weakly bonded to the underlying substructure.

These results are in agreement with the behavior observed experimentally where C_3 is desorbing at higher temperature, which is similar to the one observed for the (100) surface. For the (210) surface, the termination intersects covalently bonded motifs leaving at the surface a group C_8 of eight atoms, involving both the three-dimensional $(Co_1)(Al_3)_6$ cluster and the planar $(Co_2)_3(Al_2)_3$ motif. The presence of C_8 at the surface requires to break eight Al-Co covalentlike bonds within the 3D cluster and the 2D motif, which correspond to an energy roughly equal to -3.5 eV. Here, C_8 is quite strongly linked with the subsurface and the surrounding, since the energy of covalentlike Al-Co bonds involved to maintain C_8 at the surface is roughly equal to -3.7 eV. This result might partially explain the specific reconstruction observed, even at 1043 K. However,

further study considering all interatomic interactions leads to a different interpretation, since the interatomic interactions of C_8 with the subsurface and the surrounding atoms are quite weak.

In the same way, for the (210) surface, we would expect that P_A , P_{A-4Co} , and P_C are not so stable, since they involve either isolated Co atoms at the surface, without their pentagonal environment (P_A , P_{A-4Co}), or isolated pentagonal aluminum rings, without any central cobalt atom (P_C). At first sight, the structural models P_B and P_D are not so different, since they both involve lines of pentagonal $CoAl_5$ motifs. However, the strong covalentlike Al-Co bonds involved in these two structures are quite different. In P_D -type models, the number of broken bonds is more than twice compared to the P_B model.

We conclude that a first-neighbor bonding strength study highlights (i) the interplay of the three-dimensional cluster structure with the two-dimensional surface, and (ii) the influence of the annealing temperature on the surface terminations. However, it is insufficient to get by itself a detailed picture and to predict the surface structure at different temperatures.

C. (001), (100), and (210) surfaces: a comparison

Surface energies of the different models found for the three surfaces are plotted in Fig. 25. For the Al-rich part, the most stable surface termination corresponds to P_{B-4Co} , while it is P_B for the Co-rich part. For intermediate values of μ_{Al} , models for (100) and (001) [3] surfaces show lower surface energies. The surface composition and the surface atomic density have been shown to have a strong impact on the surface stability [25]. The calculated atomic densities of the three surfaces are similar and take values of 72 atoms/nm³ in the first 4 Å of the surface selvedge for the P_B model of the (210) surface, 66 atoms/nm³ for the (100) surface, and 80 atoms/nm³ for the (001) surface. Interestingly, it appears for the Al-rich part that surface energies are proportional to the number of Co atoms in the first 4 Å of the respective surfaces selvedge. The more Co atoms are absent, the lower the surface energies are. This is somehow not too surprising as pure Al surfaces

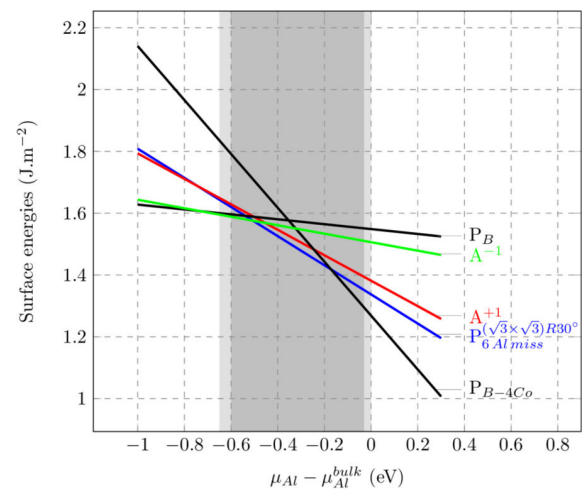


FIG. 25. Calculated surface energies for the best models for all different surfaces studied, plotted as a function of $\mu_{Al} - \mu_{Al}^{\text{bulk}}$.

have lower surface energies than Co surfaces (i.e., Al(111) 1.199 J m^{-2} , Al(100) 1.347 J m^{-2} , Co(0001) 2.775 J m^{-2} , Co(10 $\bar{1}0$) 3.035 J m^{-2} [26]). The anisotropy of the calculated surface energies is relatively small, hence a homogeneous mixture of all three surfaces is expected when preparing the Al_5Co_2 intermetallic for catalytic purposes.

V. SUMMARY AND CONCLUSIONS

$\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ and (100) surfaces have been studied using experimental and computational methods. After annealing the sample at 973 K, the $(2\bar{1}0)$ surface shows a (2×1) reconstruction with 12-Å-wide lines parallel to the [001] direction. Among the different models tested, one termination with two different variations (P_B and $P_{B-4\text{Co}}$) geometrically matches the experimental data. The P_B and $P_{B-4\text{Co}}$ models are almost identical and differ by the presence/absence of four surface Co atoms. The (100) surface is also showing a (2×1) reconstruction and is built of narrower lines also in the [001] direction.

Among the considered models, model A^{+1} shows the lowest surface energy for the largest range of the chemical potential considered. Simulated STM images suggest that model A^{-1} , showing lesser bias dependency, matches the experimentally observed surface.

These surface structures can be interpreted as truncated motif parts (an intersection of covalentlike bonded cluster/motif) forming the lines of the observed reconstructions. In the case of the (100) surface, these truncated parts are desorbing if considering the A^{+1} or some Al atoms segregate to the surface for the A^{-1} model, so that at higher temperature, the observed

(1×1) terminated surface can be observed (A termination). A similar behavior was observed for the (001) surface [3]. The $(2\bar{1}0)$ surface is mostly unchanged at higher temperatures although faceting can be observed.

Because it has a high number of surface Co atoms, the $(2\bar{1}0)$ surface is considered as the most interesting candidate for the heterogeneous semihydrogenation of acetylene. Depending on the Co atom content within the topmost surface layer, the reactivity of the surface is expected to vary. However, it is likely that under reaction conditions both chemical variants (P_B and $P_{B-4\text{Co}}$) will be present at the $(2\bar{1}0)$ surface of this intermetallic.

A perspective of this work would be to calculate the adsorption energies and the adsorption sites for hydrogen and other involved molecules for the different models. Nudged elastic band (NEB) calculations could be used to determine the reaction path especially on the promising $(2\bar{1}0)$ surface models. Reactivity properties could be further investigated experimentally by *in situ* XPS measurements.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the ANR CAPRICE 2011-INTB 1001-01, the European C-MAC consortium and COST Action CM0904 “Intermetallic compounds as catalyst for steam reforming of methanol (IMC-SRM),” the CNRS (project PICS-INCAS-05892). M.M. also acknowledges financial support from the “Région Lorraine” during his PhD. This work was granted access to the HPC resources of GENCI-IDRIS under the allocation 2015096339.

-
- [1] *Complex Metallic Alloys: Fundamentals and Applications*, edited by J.-M. Dubois and E. Belin-Ferré (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [2] K. Kovnir *et al.*, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **8**, 420 (2007).
- [3] M. Meier, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, Ying-Tzu Huang, G. J. P. Abreu, K. Pussi, R. D. Diehl, T. Mazet, V. Fournée, and É. Gaudry, *Phys. Rev. B* **91**, 085414 (2015).
- [4] S. Song and E. R. Ryba, *Philos. Mag. Lett.* **65**, 85 (1992).
- [5] A. Gwyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **57**, 113 (1908).
- [6] A. J. Bradley and G. C. Seager, *J. Inst. Met.* **64**, 81 (1937).
- [7] U. Burkhardt, M. Ellner, Yu. Grin, and B. Baumgartner, *Powder Diffr.* **13**, 159 (1998).
- [8] K. W. Richter and D. T. Gutiérrez, *Intermetallics* **13**, 848 (2005).
- [9] A. Ormeci and Y. Grin, *Isr. J. Chem.* **51**, 1349 (2011).
- [10] S. A. Villaseca, J. M. Dubois, and É. Gaudry, *Philos. Mag.* **91**, 2894 (2011).
- [11] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [12] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [13] G. Kresse and J. Furthmüller, *J. Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [14] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [15] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [16] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [19] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [20] J. L. F. Da Silva, *Phys. Rev. B* **71**, 195416 (2005).
- [21] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [22] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [23] J. K. Nørskov, F. Studt, F. Abild-Pedersen, and T. Bligaard, *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis* (Wiley, New Jersey, 2014).
- [24] H. Ohtani, *Al-Co Phase Diagram*, ASM Alloy Phase Diagrams Database, P. Villars, editor-in-chief; H. Okamoto and K. Cenzual, section editors; <http://www1.asmiinternational.org/AsmEnterprise/APD> (ASM International, Materials Park, OH, 2006).
- [25] B. Unal, C. J. Jenks, and P. A. Thiel, *Phys. Rev. B* **77**, 195419 (2008).
- [26] L. Vitos, A. Ruban, H. Skriver, and J. Kollár, *Surf. Sci.* **411**, 186 (1998).

Chapitre 4

Étude de réactivité d' Al_5Co_2

4.1	Introduction	97
4.2	Adsorption H	98
4.3	Adsorption C_2H_x	99
4.4	Chemin réactionnel sur $(2\bar{1}0)$	102
4.5	Conclusion	104
4.6	Références	105
4.7	Article	105

4.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats principalement numériques concernant la réactivité d' Al_5Co_2 , plus précisément de ses trois surfaces (001), (100) et $(2\bar{1}0)$. Il s'agit d'un résumé de l'article: M. Meier, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, V. Fournée, and É. Gaudry. *Semi-hydrogenation of acetylene on Al_5Co_2 surfaces*, à soumettre qui se trouve à la fin de ce chapitre (section 4.7).

On rappelle que les propriétés catalytiques sont directement liées à des ensembles atomiques en surface contenant un métal de transition actif (section 0.6). Les surfaces étudiées dans ce chapitre correspondent aux modèles $\text{P}_{6\text{Al}^{miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ (001), A^{+1}/A (100) et $\text{P}_B/\text{P}_{B-4\text{Co}}$ ($2\bar{1}0$) (chapitre 3).

Dans une première partie, sont résumés les résultats concernant les sites et énergies d'adsorption d'hydrogène atomique. La précision des énergies d'adsorption est donnée dans la section 1.11.1 (0.01 eV). Une seconde partie reprend les sites et énergies d'adsorption de C_2H_x avec $x = 2$ (acétylène), 3 (vinyle) ou 4 (éthylène). Une troisième partie comprend les calculs NEB (section 1.11.2) réalisés sur la surface $(2\bar{1}0)$ modèle P_B et

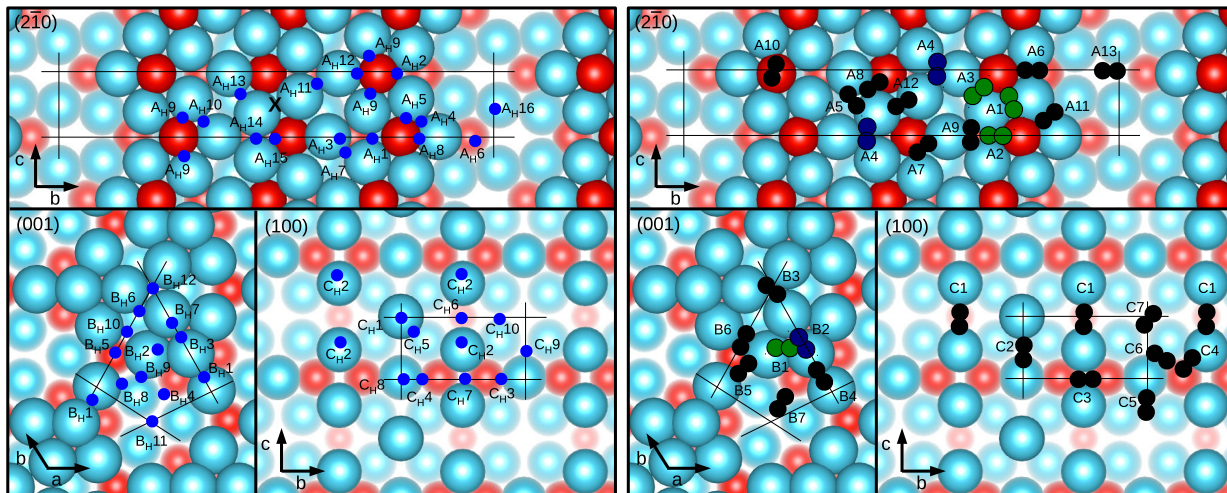


FIGURE 4.1: (gauche) Sites d'adsorption d'hydrogène atomique et (droite) d'acétylène. Les traits noirs correspondent à des axes de symétrie et réduisent la zone à étudier (délimitée par les axes de symétries). La surface $(2\bar{1}0)$ dispose également d'une symétrie rotationnelle (centrée sur la croix noire). Les sites sont classés en fonction de leur énergie d'adsorption, A_H1 , B_H1 et C_H1 étant les sites les plus favorables de leurs surfaces respectives.

P_{B-4Co} . P_B est le modèle avec la plus grande densité d'atomes de cobalt en surface, parmi les trois surfaces étudiées. Les résultats sont discutés et une conclusion de la partie réactivité est donnée.

4.2 Adsorption H

Les sites d'adsorption d'hydrogène atomique sont présentés sur Fig. 4.1(gauche). La présence des atomes de cobalt en surface (Co_S) du modèle P_B ($2\bar{1}0$) engendre une multitude de sites stables, mais ces derniers ne correspondent pas aux sites les plus favorables en terme d'adsorption d'hydrogène atomique que l'on peut observer sur les trois surfaces (-0.39 eV). Effectivement, le modèle $P_{6Al\text{miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ qui est riche en aluminium dispose d'un site avec une énergie d'adsorption de -0.41 eV, et on peut observer un site à -0.55 eV pour le modèle A^{+1} . Une description détaillée des sites d'adsorption est faite dans l'article correspondant.

D'après le modèle de la bande d [1], il existe une corrélation entre le centre de masse de la bande d et les énergies d'adsorption. Plus la bande d est proche du niveau de Fermi, plus les énergies d'adsorption sont importantes. Le centre de masse E_d est donné par:

$$E_d = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E) E dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E) dE} \quad (4.1)$$

$$(4.2)$$

avec $\rho(E)$ la densité d'états électroniques (DOS) et E l'énergie. Les densités d'états électroniques totales, c'est-à-dire spd , ainsi que les contributions des états d uniquement, ont été considérées pour le calcul de E_d

(les états sp peuvent avoir une contribution à E_d non négligeable à cause de l'hybridation de ces états, voir section 0.4).

Cependant, cette corrélation n'est pas observée dans le cas des trois surfaces étudiées. Le centre de masse est calculé en considérant tous les atomes du slab ou uniquement les atomes proches ($< 5 \text{ \AA}$) de l'atome adsorbé. Il semble donc que cette corrélation ne suffise pas à expliquer toute seule les énergies d'adsorption observées. Il existe à priori un autre paramètre influençant les sites d'adsorption: l'environnement atomique local. En relevant pour chaque site, les distances de l'atome d'hydrogène adsorbé avec les atomes de cobalt en surface (Co_S) et avec les atomes de cobalt en sous-surface (Co_{S-1}), on a pu observer des distances spécifiques permettant de caractériser les sites favorables. À part la distance typique d'environ 2 \AA avec les atomes de Co qui peut être observée et qui stabilise les atomes (sites favorables ou non), une distance $d(Co_{S-1}-H)$ de $3.3 - 3.5 \text{ \AA}$ est caractéristique des sites favorables, ainsi qu'une distance $d(Co_S-H)$ de $3.8 - 3.9 \text{ \AA}$ (Fig. 4.2). Ces distances correspondent aux distances premiers voisins, donc les plus petites possibles sans considérer les distances inférieures à 2 \AA , mentionnées précédemment. Ces observations sont cependant uniquement valables si la structure est construite par un empilement de plans dans la direction normale à la surface. Effectivement, il est difficile dans le cas de la surface (100), ici pour le modèle A^{+1} , de différencier entre un cobalt de surface (Co_S) et un cobalt de sous-surface (Co_{S-1}). Il existe plusieurs sites (également dans le cas de la surface (001)) où, en raison de la forte corrugation de la surface et donc des atomes manquants, des atomes de Co_{S-1} se retrouvent en surface avec des liaisons d'environ 2 \AA avec les atomes d'hydrogène (distance typique pour les atomes de Co_S).

Néanmoins, on remarque que pour les sites favorables, les atomes de cobalt de sous-surface Co_{S-1} les plus proches de l'adsorbât ont un caractère donneur d'électrons (transfert de charges, voir section 1.7.2). Ainsi, ces atomes de cobalt stabilisent l'atome d'hydrogène en surface. Ce résultat est en accord avec les calculs réalisés sur $Al_{13}Co_4(100)$ [2] (structure présentant des similarités structurales avec Al_5Co_2 , *i.e.* un empilement de plans dans la direction normale à la surface).

4.3 Adsorption C_2H_x

Les sites d'adsorption d'acétylène sont présentés sur la Fig. 4.1(droite). On constate une relation entre les énergies d'adsorption de vinyle (C_2H_3) et d'éthylène (C_2H_4) avec les énergies d'adsorption d'acétylène (C_2H_2), comme indiqué sur la Fig. 4.3. On obtient les relations suivantes (en eV):

$$E_{C_2H_3}^{ads} = 0.31E_{C_2H_2}^{ads} - 2.17 \quad (4.3)$$

$$E_{C_2H_4}^{ads} = 0.61E_{C_2H_2}^{ads} + 0.68 \quad (4.4)$$

avec $E_{C_2H_x}^{ads}$ les énergies d'adsorption des différentes molécules.

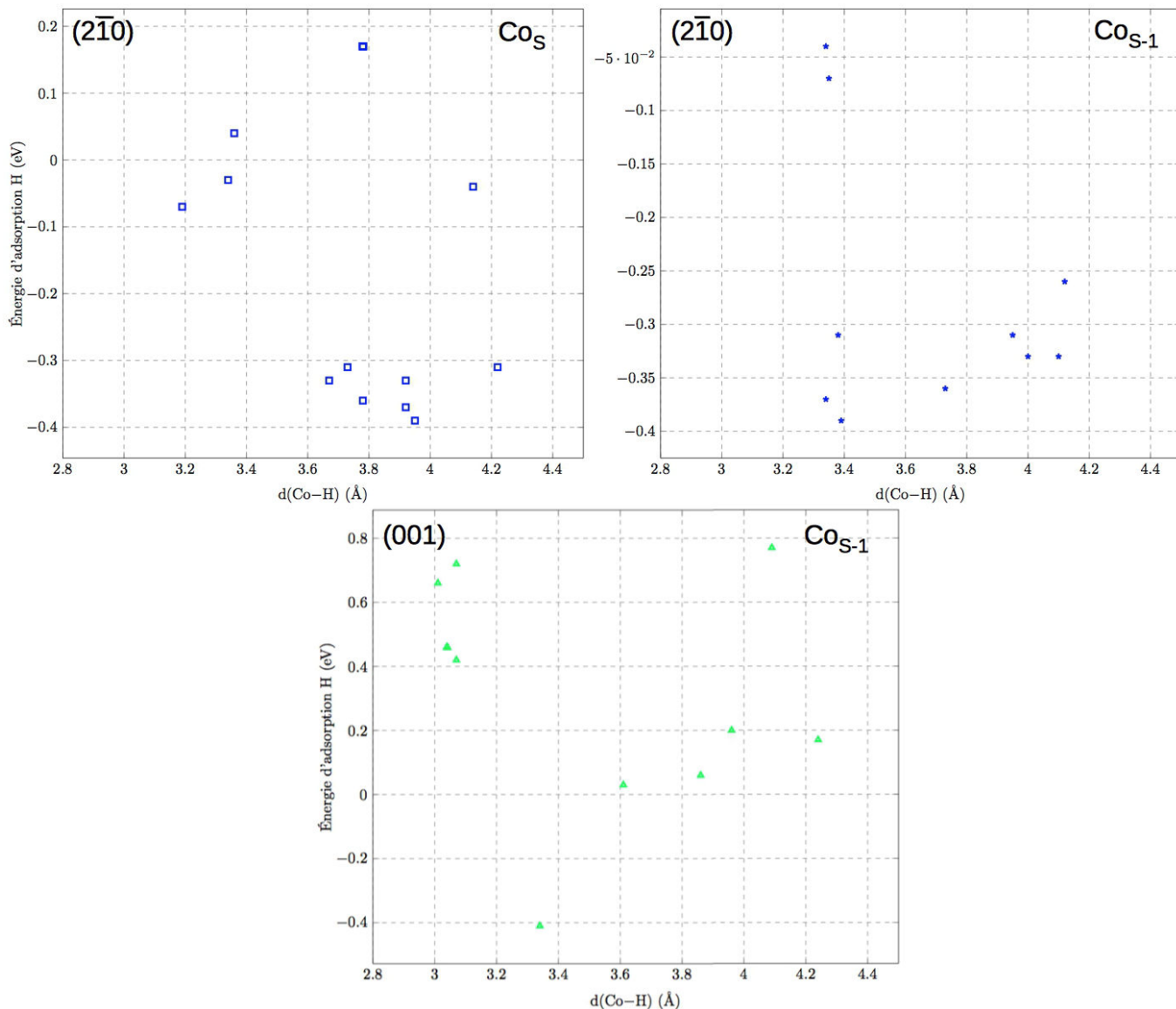


FIGURE 4.2: Énergies d'adsorption d'hydrogène en fonction des distances $d(\text{Co}_S-\text{H})$ et $d(\text{Co}_{S-1}-\text{H})$, *i.e.* les distances entre l'hydrogène adsorbé et les atomes de cobalt les plus proches dans le plan de surface (S) ou de sous-surface (S-1).

Ce comportement est en accord avec le modèle de la bande d , où les énergies d'adsorption d'un adsorbât sont proportionnelles avec les énergies d'adsorption d'un autre adsorbât similaire. Des observations identiques ont été faites dans le cas de molécules plus simples AH_x , avec $\text{A} = \text{C}, \text{N}, \text{O}$ ou S [3].

Évaluer les distances $d(\text{Co}_{S-1}-\text{C})$ et $d(\text{Co}_S-\text{C})$ dans le cas de l'adsorption d'acétylène semble difficile. La présence d'atomes de cobalt en surface à des distances telles que $d(\text{Co}_S-\text{C}) \sim 2 \text{ \AA}$ stabilise les sites d'adsorption, comme dans le cas des atomes d'hydrogène. On peut remarquer le caractère donneur en électrons des Co_{S-1} les plus proches situés dans la sous-surface, ce qui est similaire au cas de l'hydrogène. Mais la taille de la molécule (comparé à H atomique), engendre différentes contraintes sur la position de la molécule. Par exemple, dans le cas du site A1, une molécule se trouve entre deux atomes Co_S à une distance donc d'environ 2 \AA de chaque atome. La molécule d'acétylène est contrainte de rester dans cette position et

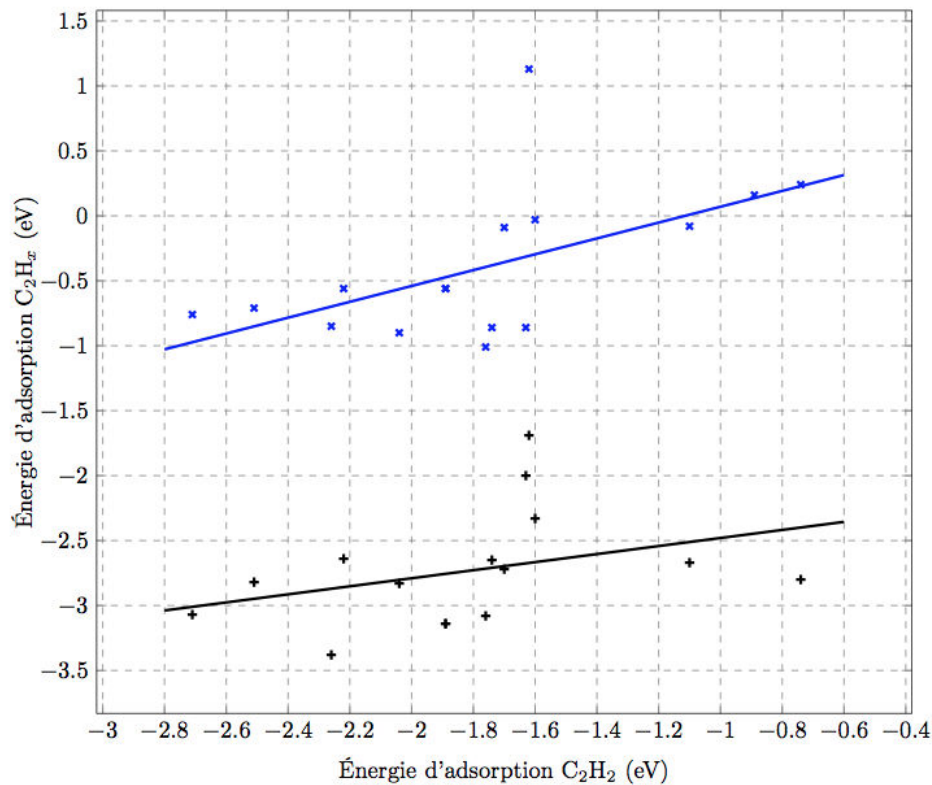


FIGURE 4.3: Énergies d'adsorption de vinyle et d'éthylène en fonction des énergies d'adsorption d'acétylène (pour un même site donné).

des distances ($Co_{S-1}-C$) spécifiques apparaissent. De plus la molécule d'acétylène est plus riche en électrons, comparé à l'hydrogène, ce qui lui permet de s'adsorber sur des sites riches en aluminium.

Dans le cas du modèle P_{B-4Co} , l'absence des quatre atomes Co_S , influence les énergies d'adsorption. Les sites d'adsorption d'hydrogène avec $d(Co_S-H)$ inférieure à 4 Å sont fortement affectés, comme les sites A_H1 et A_H2 . Une observation similaire peut être faite pour les sites d'adsorption de C_2H_2 $A1$, $A2$ et $A3$. L'énergie d'adsorption du site $A4$ est identique pour les deux surfaces P_{B-4Co} et P_B . Dans le cas du modèle P_{B-4Co} , les sites sont appelés $A'X$. Parmi ces sites, $A'3$ dispose de la "meilleure" énergie d'adsorption parmi les sites testés. Celle-ci est du même ordre de grandeur que la "meilleure" énergie d'adsorption de P_B .

Le modèle A , où l'atome $+1$ du modèle A^{+1} a désorbé et où l'on considère ce dernier comme surface métastable (A dispose d'une "meilleure" énergie de surface et est donc plus stable que le modèle avec la reconstruction de surface), est également considéré. Les sites C_H3 , C_H9 ou C_H10 peuvent être considérés comme peu affectés par la présence ou absence de l'atome d'aluminium $+1$ (atome sous le site C_H1).

4.4 Chemin réactionnel sur (2 $\bar{1}0$)

En considérant l'un après l'autre les trois sites d'adsorption d'acétylène les plus favorables pour le modèle P_B (−2.71 eV, −2.51 eV, −2.22 eV, localisés à proximité des Co_S), comme état initial de la réaction de semi-hydrogénation, un problème majeur est survenu. L'énergie d'adsorption de C₂H₂ + 2H est plus favorable que celle de C₂H₃ + H. La différence d'énergie est évaluée à au moins 44 kJ.mol^{−1}, ce qui rend la réaction peu probable. Pour cette raison, le site A4 est considéré pour la réactivité (quatrième site le plus favorable, avec une énergie d'adsorption de −2.04 eV pour l'adsorption d'acétylène). Le chemin complet est présenté en Fig. 4.4(haut). Les énergies d'activation sont calculées: 16 kJ.mol^{−1} pour la dissociation de dihydrogène sur un atome de cobalt, 60 kJ.mol^{−1} pour la formation de vinyle (C₂H₃) et 50 kJ.mol^{−1} pour la formation d'éthylène (C₂H₄). L'étape limitante est donc la formation de vinyle. Cela est similaire à ce qui est calculé dans le cas d'Al₁₃Co₄(100) [4] avec la même étape limitante de 63 kJ.mol^{−1}. Ce dernier composé est considéré comme un bon catalyseur pour la semi-hydrogénation d'acétylène [5].

Un aspect à ne pas négliger est le blocage des sites d'adsorption d'hydrogène par des molécules d'acétylène. La dissociation de dihydrogène a lieu sur les atomes de cobalt en surface, où se trouvent en même temps les trois sites les plus favorables pour l'acétylène mentionnés précédemment (A1 à A3). Ainsi ils peuvent être bloqués en y adsorbant des molécules. Ceci limiterait considérablement l'activité de la surface.

Le modèle P_{B-4Co} est également considéré. Basé sur le site A'3 mentionné précédemment, un second chemin réactionnel est proposé, comme indiqué sur la Fig. 4.4(bas). Pour simplifier les calculs et ne pas recalculer des énergies de dissociation de dihydrogène, on a supposé la présence d'hydrogène proche du site A'3 (la diffusion d'hydrogène en surface dispose d'une faible barrière). L'étape limitante constitue alors la formation d'éthylène avec 87 kJ.mol^{−1}.

En ce qui concerne la sélectivité (section 1.11.3), le second critère à étudier, nous avons calculé l'énergie d'activation de la formation d'éthyle (C₂H₅). Nous avons envisagé différentes configurations afin de ne pas rater le chemin le plus probable énergétiquement (les configurations sont visibles sur la Fig. 4.4 avec les états de transition TS₅₁ à TS₅₃).

La sélectivité est calculée d'après les différentes définitions données (section 1.11.3), en utilisant l'énergie d'activation la plus favorable (TS₅₃) pour la formation d'éthyle, qui est de 60 kJ.mol^{−1}. On obtient pour P_B A4: [−59, −27, −35] kJ.mol^{−1}.

La même procédure est appliquée dans le cas de P_{B-4Co} A'3 et on obtient: [−49, −42, −20] kJ.mol^{−1}.

Nous avons recalculé la sélectivité d'Al₁₃Co₄(100) [4] donnée à +10 kJ.mol^{−1}, avec nos définitions: [−40, +10, +26] kJ.mol^{−1}.

Il est intéressant de noter qu'aucun des deux chemins étudiés sur la surface Al₅Co₂(2 $\bar{1}0$) n'est sélectif, même en utilisant notre correction, c'est-à-dire en considérant l'influence d'un atome d'hydrogène sur la désorption de C₂H₄ ($\Delta E_{select-3}$). Les résultats sont repris dans le Tab. 4.1 pour une comparaison plus simple avec

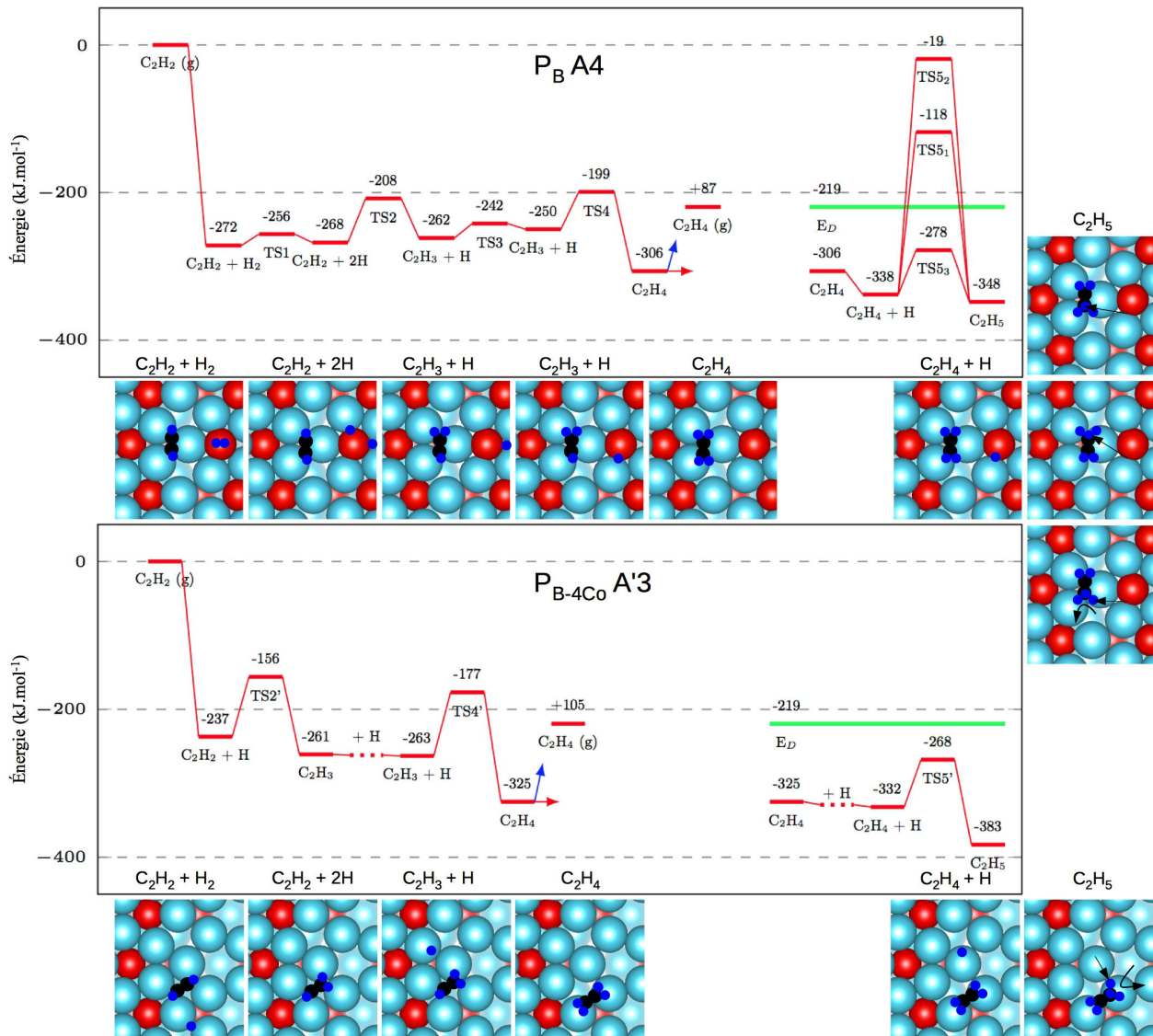


FIGURE 4.4: (haut) Chemin réactionnel basé sur le site A4 du modèle P_B . (bas) Chemin réactionnel basé sur le site A'3 du modèle P_{B-4Co} . La ligne verte correspond à E_D , l'énergie de desorption d'éthylène.

différents catalyseurs connus. Étant donné que $\Delta E_{select-3} < 0$, la formation d'éthane est étudiée (comme indiqué dans section 1.11.3). Dans un premier cas, uniquement le chemin P_B A4 est considéré, puisque l'énergie d'activation de la formation d'éthylène à partir d'éthyle est faible: $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (comparé à $115 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour P_{B-4Co} A'3). L'énergie d'activation de la formation d'éthane est de $183 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et on a alors $\Delta E_{select-4} = +113$. On peut considérer le chemin comme sélectif (en rappelant que C_2H_5 est formé, comparé à d'autres catalyseurs couramment utilisés où ce n'est pas le cas).

TABLEAU 4.1: Énergies d'activation (pour la dissociation de dihydrogène, formation de vinyle, formation d'éthylène, formation d'éthyle), énergie de désorption d'éthylène et sélectivité des chemins réactionnels étudiés et de plusieurs catalyseurs connus ($[\Delta E_{select-1,2,3}]$ en kJ.mol⁻¹).

	H ₂ →1+1	C ₂ H ₂ →3	C ₂ H ₃ →4	C ₂ H ₄ →5	C ₂ H ₄ → _(g)	sélectivité
Al ₅ Co ₂ (2 $\bar{1}0$) P _B	15	60	50	60	87 (95) ³	[-59, -27, - 35 , +113 ⁵]
Al ₅ Co ₂ (2 $\bar{1}0$) P _{B-4Co}	-	80	87	64	105 (76) ³	[-49, -42, - 20]
GaPd ₂ (010) ² [6]	46	51	71	42	29	[+39, +14, -]
Al ₁₃ Co ₄ (100) ¹ [7] [8]	-	63	61	80	70	[-40, +10, + 26]
Al ₁₃ Co ₄ (100) ¹ [2] [9] ⁴	32				92	
GaPd (210) [4]	49	61	70	59	45	[+14, +14, + 37]
AlPd (210) [8]	54	51	71	56	45	[+11, +21, + 56]
Pd(111) [6] [10] [11] [12]	20	66	74	72	82	[-, -10, -]
AgPd [7] [12]	-	66	10	61	72	[-, -10, -]

¹ Al₁₃Co₄ (100) dans Refs. [7] [8] et dans Refs. [9] [2] consiste en deux modèles différents.

² modèle G2.

³ entre parenthèses: énergie de désorption d'éthylène en considérant l'influence d'un atome d'hydrogène à proximité.

⁴ différent modèle de surface utilisé comparé à Ref. [8].

⁵ la formation d'éthane à été calculée. La valeur donnée correspond à $\Delta E_{select-4}$ (voir section 1.11.3).

"-" valeurs manquantes. Informations insuffisantes.

4.5 Conclusion

Cette étude qui porte sur les propriétés catalytiques des surfaces d'Al₅Co₂, permet en comparant les résultats obtenus avec ceux d'études similaires faites sur des catalyseurs connus, d'obtenir une première approche du comportement du composé dans ce domaine.

L'environnement atomique local joue un rôle important concernant l'adsorption de molécules en surface. Pour l'adsorption d'hydrogène atomique, des distances d(Co_S-H) et d(Co_{S-1}-H) particulières ont été déterminées, favorisant l'adsorption. Dans ce cas, les atomes de cobalt de la sous-surface (Co_{S-1}) ont un caractère donneur d'électrons. Ce même caractère peut être observé pour la stabilisation de molécules C₂H_x ($x = 2 - 4$). Une corrélation entre le centre de masse de la bande *d* et les énergies d'adsorption n'est pas observée.

La surface (2 $\bar{1}0$) a été choisie pour la recherche d'un chemin réactionnel complet de la semi-hydrogénation d'acétylène. Elle dispose d'une importante densité atomique et d'un nombre conséquent d'atomes de cobalt en surface, favorables pour la catalyse d'après le concept de site isolé (section 0.6). Cette surface dispose également d'un environnement atomique local proche de celui trouvé pour des quasicristaux, *i.e.* des groupements d'atomes avec une symétrie d'ordre cinq, ce qui permet d'obtenir un premier aperçu du comportement de ces composés aperiodiques concernant les propriétés d'adsorption.

Un premier chemin est proposé en utilisant la première terminaison P_B, préalablement déterminée dans une étude structurale. Le chemin proposé dispose d'une activité proche de celle d'Al₁₃Co₄, qui est considéré comme catalyseur pour la semi-hydrogénation d'acétylène [5] [7] [8]. Un second chemin est proposé sur la

terminaison P_{B-4Co} , surface où quatre atomes de Co_S sont manquants. L'activité est réduite passant de 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 87 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Concernant la sélectivité, les deux chemins réactionnels proposés sont favorables à l'hydrogénation d'éthyle. Dans le cas du chemin P_B A4, l'énergie d'activation de la déshydrogénation de l'éthyle en éthylène est faible (70 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). En combinant ce résultat avec l'importante énergie d'activation de la formation d'éthane (183 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), on peut conclure que l'éthyle déshydrogène en éthylène qui désorbe ensuite. Ce chemin (P_B) qui est finalement sélectif reste cependant inférieur en sélectivité par rapport à la plupart des catalyseurs actuellement utilisés qui ne forment pas d'éthyle.

4.6 Références

- [1] B. Hammer and J. K. Nørskov, *Nature* **376**, 238 (1995).
- [2] D. Kandaskalov, J. Ledieu, V. Fournée, and É. Gaudry, *J. Phys. Chem. C* **118**, 23032 (2014).
- [3] F. Abild-Pedersen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 016105 (2007).
- [4] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Catal.* **295**, 70 (2012).
- [5] M. Armbrüster *et al.*, *Nat. Mater* **11**, 690 (2012).
- [6] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Phys. Chem. C* **118**, 12285 (2014).
- [7] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Catal.* **278**, 200 (2011).
- [8] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Phys. Chem. C* **116**, 6307 (2012).
- [9] D. Kandaskalov, private communication (2015).
- [10] W. Dong and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **56**, 15396 (1997).
- [11] D. Mei, P. A. Sheth, M. Neurock, and C. M. Smith, *J. Catal.* **242**, 1 (2006).
- [12] D. Mei, M. Neurock, and C. M. Smith, *J. Catal.* **268**, 181 (2009).

4.7 Article

Semi-hydrogenation of acetylene on Al_5Co_2 surfaces.

M. Meier,¹ J. Ledieu,¹ M.-C. De Weerd,¹ V. Fournée,^{1,*} and É. Gaudry^{1,†}

¹*Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, 54011 Nancy cedex, France*

(Dated: February 9, 2016)

Adsorption and reactivity properties of the Al_5Co_2 compound through its (001), (100) and $(2\bar{1}0)$ surfaces regarding the semi-hydrogenation of acetylene are presented. The surface structures have been determined previously using a combination of experimental and computational methods [see Phys. Rev. B, **91**:085414 (2015) and Phys. Rev. B, **93**:075412 (2016)]. Favorable adsorption sites and adsorption energies for H, C_2H_2 (acetylene), C_2H_3 (vinyl) and C_2H_4 (ethylene) are determined for all three surfaces using *ab initio* calculations based on the density functional theory. Hydrogen adsorption sites are found to be stabilized by subsurface cobalt atoms, showing an electron donor character. Scaling relations between the adsorption energies of C_2H_x adsorbates on these complex surfaces are established. Surface reactivity has been investigated on the $(2\bar{1}0)$ surface. Nudged elastic band calculations are used, in order to reveal the mechanism of the complete semi-hydrogenation of acetylene reaction. Possible reaction paths are proposed. Resulting activities and selectivities are discussed.

PACS numbers:

I. INTRODUCTION

Acetylene (C_2H_2) is a byproduct formed during the process of ethylene (C_2H_4) production. It acts as a poison during the production of polyethylene, one of the most common plastic, from ethylene. The removal of traces of acetylene is then required in the production process. Demands for the semi-hydrogenation catalysts in this reaction are high, since the loss of ethylene by total hydrogenation to ethane has to be avoided, requiring excellent activity and selectivity [1]. Palladium-based catalysts modified with silver are traditionally used in the industrial process [2–5]. However, the use of simple alloys as catalysts again presents some drawbacks. In particular, they usually suffer from solid state transformations such as segregation processes [6–9] leading to a lowering of the selectivity, up to a complete deactivation of the catalyst with time.

In contrast to substitutional alloys with random site occupancy, complex metallic alloys adopt a crystal structure different from those of the constituting metals. The specific bonding network in these compounds result in a high stability under reaction condition. Again, Pd-based catalysts (PdGa , Pd_2Ga , Pd_3Ga_7) are shown to be efficient catalysts for the considered reaction [10, 11]. More recently, the $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ (TM=Fe,Co) aluminum based intermetallic compounds have been identified as efficient, low-cost and environmentally benign semi-hydrogenation catalysts [12–14].

The peculiar reactivity of intermetallic catalysts is related to the so called site isolation concept [15], where catalytic performances are ascribed to small atomic ensembles containing an active transition metal. On Pd-

based complex intermetallic compounds, according to an *ab initio* study, the catalytically active centers consists of triangular configurations, made of one transition metal atom (Pd) and two sp-metal atoms (Ga) [13]. On the $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ surface, they also involve 3 atoms (one Co and two Al atoms) arranged triangularly [13]. It appears then that the concept of catalytically active centers has general validity. Since the structures of $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ and Al_5Co_2 show many similarities - pentagonal motifs are present in both structures, both of them are considered as approximants to the decagonal phase - one could expect a similar reactivity. The Al_5Co_2 compound is however slightly enriched in cobalt compared to $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. This may affect the catalytic performances.

Bulk Al_5Co_2 crystallizes in the $P6_3/mmc$ (*hP28*) space group with the following parameters [16–18]: $a = b = 7.6717 \text{ \AA}$, $c = 7.6052 \text{ \AA}$. Its structure can be described by a stacking of two type of planes - puckered planes and flat planes - perpendicular to the [001] and $[2\bar{1}0]$ directions. Chemical bonding analysis reveals that two atomic clusters, one three dimensional, the other planar, can be identified on the basis of two-center bonds that are formed around the shortest Al-Co distances. [19, 20]. The network of both covalent-like and metallic bonding leads to original surface structures. The (001) surface corresponds to an incomplete puckered Al-rich layer. Its termination is showing a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ surface reconstruction, where six surface Al atoms per reconstructed unit cell are missing. The corresponding model is called $P_{6\text{ Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ}$ in Ref. [19]. The (100) surface structure shows a (2×1) reconstruction, forming atomic rows running along the c direction (model A^{+1} in Ref. [21]). The $(2\bar{1}0)$ surface also shows a (2×1) reconstruction with 12 \AA wide rows also running in the c direction. Here, the more stable surface structure depends on the value of the Al chemical potential. In Ref. [21], the more stable surface structure in Co-rich environments is called P_B , while the more stable surface structure in Al-rich

*Electronic address: Vincent.Fournée@univ-lorraine.fr

†Electronic address: Emilie.Gaudry@univ-lorraine.fr

environment is P_{B-4Co} , with 4 Co atoms missing at the surface. While large differences are observed in the termination layer, all three surfaces present quite similar surface Co densities, around 25 at. %: 24.5 at. % for (001) $P_{6Al\text{miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$, 25.8 at. % for (100) A^{+1} and 27.6 % for (2 $\bar{1}0$) P_B , when measured in the first 4 Å of the corresponding surface and following a wavy contour.

The factors determining the adsorption properties of surfaces can be grouped into two classes, i.e. electronic and geometric effects. Commonly, the first have a much stronger influence, while geometric effects can be used for “fine-tuning” of the adsorption behavior [22]. This conclusion comes from the analysis of the adsorption properties on simple metals. For example, it has been shown that the adsorption energy of atomic oxygen on various metallic surfaces (Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag) varies by more than 5 eV, while the adsorption energy of a simple molecule (CO) on different orientation of a given metallic surface (Pt) varies by more than 0.5 eV only [23, 24]. While numerous studies have been devoted to the properties of simple surfaces toward the adsorption of molecules involved in the semi-hydrogenation of acetylene, very few investigations have been reported on complex metallic alloys surfaces [12, 13, 25]. This type of compounds generally offers a huge number of adsorption sites, making it an ideal playground for the analysis of the influence of both electronic and geometric factors. It is also the opportunity to test the validity of the well-known scaling relations on complex surfaces.

This paper aims to compare the adsorption sites and energies for all three surfaces. The influences of surface orientations, cobalt surface density on reactivity properties are investigated. The geometric and electronic affects are carefully analyzed. In addition, in the case of the (2 $\bar{1}0$) surface, a possible reaction path for the semi-hydrogenation of acetylene is proposed. Section II contains the computational details and preliminary calculations. Section III presents the adsorption properties for molecules involved in the semi-hydrogenation of acetylene. A possible reaction path for the (2 $\bar{1}0$) surface is explained in section IV. The reactivity and selectivity of the Al₅Co₂(2 $\bar{1}0$) surface is compared with catalytically active surfaces of other complex intermetallic compounds, before we conclude (V).

II. COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL DETAILS

A. Calculation details and surface modeling

Calculations based on the Density Functional Theory (DFT) are performed with the Vienna simulation package (VASP) [26–29]. The interaction between the valence electrons and the ionic core is described using the projector-augmented wave (PAW) method [30, 31] and the calculations are performed within the generalized gradient approximation (GGA-PBE) [32, 33]. Atomic struc-

tures and charge transfer were plotted using VESTA [34]. Spin polarization is considered. A cut-off energy (E_{cut} 450 eV) and a number of k -points (grid set to $8\times 8\times 8$) within the Brillouin zone are set such as to achieve an energy precision lower than $0.06\text{ meV}\cdot\text{at}^{-1}$ for bulk Al₅Co₂.

Adsorption energies are calculated with a convergence criteria of 10^{-4} eV. k -points meshes are adjusted for surface calculations: $5\times 5\times 1$ for the (001) surface, $1\times 4\times 8$ for the (100) surface and $1\times 2\times 8$ for the (2 $\bar{1}0$) surface. Slabs used for surface calculations are described in Refs. [19, 21]. In this paper, the void thickness is increased up to 19.5 Å. Simplified slabs have also been built. Tests have been run on the (2 $\bar{1}0$) surface model, in order to estimate the precision of our setup. A few adsorption energies have been calculated on the original slabs, with about 300 atoms and compared to the equivalent adsorption energies obtained on simplified slabs, containing approximately half of the initial atom number (~ 150 atoms). A difference of roughly 12 meV (corresponding to roughly 0.4 %) in adsorption energy is observed for atomic hydrogen. For C₂H₂, the difference is similar (about 10 meV). Thus, we evaluate the precision for calculated adsorption energies around 0.01 eV. Transition states are determined using Nudged Elastic Band (NEB) calculations, more precisely the climbing-image method [35, 36]. Activation energies are given with a precision of 0.01 eV ($\sim 1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

In order to estimate the eventual contribution to the system of a dipolar moment, a symmetric slab is modeled with molecules adsorbed symmetrically on both sides. Using this setup, the dipolar moment of one molecule is compensated by the dipolar moment of the other one. Adsorption energies on the symmetric slab vary by 5 % compared to the simplified asymmetric slab. Here, the difference of energy adsorption is also due to the modification of the slab thickness. The influence of Van der Waals (VdW) interactions, using the scheme of Ref. [37] has been evaluated. Energy adsorption changes up to $\sim 20\%$ are calculated. An increase of the surface energy of the simplified asymmetric slab is also observed if considering VdW interactions ($+0.41\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$). In the following, all adsorption energies are calculated without considering VdW interactions. Later are not adequate for intermetallics and their surfaces without molecules, which would be problematic in our study (as seen in the case of surface energies).

B. Calculation of adsorption energies

Adsorption energies E_H^{ads} and $E_{C_2H_x}^{ads}$ of H and C₂H _{x} ($x = 2 - 4$) molecules are evaluated using:

$$\begin{aligned} E_H^{ads} &= E_{H/surf}^0 - E_{surf}^0 - \frac{1}{2}E_{H_2}^0 \\ E_{C_2H_x}^{ads} &= E_{C_2H_x/surf}^0 - E_{surf}^0 - E_{C_2H_x}^0 \end{aligned} \quad (1)$$

where $E_{X/surf}^0$ is the total energy of the system with molecule X on the surface, E_{surf}^0 the clean surface to-

Molecules	d(C-C)	d(C-H)
C ₂ H ₂	1.21	1.07
C ₂ H ₄	1.33	1.09

tal energy and $E_{H_2}^0$ and $E_{C_2H_x}^0$ the corresponding free molecules energies, detailed in Tab. 1. Geometries for C₂H₂ and C₂H₄ are in agreement with the calculated ones in Ref. [12] and the experimental values [38].

The complex surfaces studied in this paper leads to a huge number of possible adsorption sites. However, few symmetries exist, allowing a reduction of the number of calculations required to get a complete picture of the surface adsorption properties. The smallest areas needed to describe the entire surfaces are shown in Fig. 1, along with the symmetry axes.

In order to precisely analyze the adsorption properties, charge density deformations are plotted. The latter are obtained by removing the charge density contributions of the surface alone and the molecule alone, from the charge density of the molecule adsorbed on the surface.

C. Evaluation of the reaction selectivity

In the case of the semi-hydrogenation of acetylene, selectivity tells us how the C₂H₄ product is favored over the complete hydrogenated C₂H₆ one. In a first step, it can be seen as a competition between the desorption of C₂H₄ and further C₂H₄ hydrogenation to ethyl (C₂H₅). In order to evaluate the selectivity from this latter definition, we can define the following criteria $\Delta E_{select-1}$:

$$\Delta E_{select-1} = E_{TS} - E_D \quad (2)$$

where E_{TS} is the transition state energy for the ethyl formation and E_D the reference energy of ethylene in the gas phase ($E_D = -219$ kJ.mol⁻¹). This definition was first proposed in Ref. [39]. If $\Delta E_{select-1} > 0$, then it is more favorable to desorb C₂H₄ than to further hydrogenate it, and therefore the corresponding reaction path would be selective, as required. Using the notations of Fig. 2, the previous definition leads to $\Delta E_{select-1} = E_a - E_x$. The main issue with this definition ($\Delta E_{select-1}$) is the use of the desorption energy of the system {C₂H₄+H} (E_x), whereas the desorption energy of C₂H₄ alone is needed, regarding the above definition of selectivity. The selectivity may then be defined by:

$$\Delta E_{select-2} = E_a - E_d \quad (3)$$

However, in equation 3, the influence of nearby H atoms on the desorption energy of C₂H₄ is completely ignored, which is not correct since the presence of hydrogen atoms certainly affect the selectivity.

Thus, we propose to consider an adjusted value of E_d , taking into consideration the influence of nearby H

atoms:

$$\Delta E_{select-3} = E_a - E_{d-adj} \quad (4)$$

where E_{d-adj} is obtained by comparing the adsorption energy of C₂H₄ on the clean surface (Eq. 1, $x = 4$) with its adsorption energy with an H atom close by:

$$E_{C_2H_4}^{ads-H} = E_{C_2H_4+H/surf}^0 - E_{H/surf}^0 - E_{C_2H_4}^0 \quad (5)$$

$$E_{d-adj} = E_d + (E_{C_2H_4}^{ads-H} - E_{C_2H_4}^{ads}) \quad (6)$$

Using Eqs. 6 and 4, the selectivity is evaluated by comparing the desorption energy of C₂H₄ in presence of a H atom close by, to the activation energy to form the C₂H₅ molecule. In the following, $\Delta E_{select-3}$ is considered as most reasonable definition for selectivity. However, for comparison purposes, results concerning the selectivity will be given as [$\Delta E_{select-1}$, $\Delta E_{select-2}$, $\Delta E_{select-3}$] in kJ.mol⁻¹.

In the approach described above, the definition of selectivity do not involve the C₂H₆ molecule, but C₂H₄ and C₂H₅. As a second step, further hydrogenation to ethane (C₂H₆) is considered. The selectivity is then evaluated by comparing the activation energies for the formation of C₂H₆ and C₂H₄ molecules:

$$\Delta E_{select-4} = E_a^{C_2H_6} - E_a^{C_2H_4} \quad (7)$$

If $\Delta E_{select-4} > 0$, the surface can be considered selective as the previously formed C₂H₅ molecule will neither form C₂H₆ nor desorb as it is an intermediate molecule (only stable at the surface). Therefore, it would certainly be reduced to C₂H₄, which is likely going to desorb.

D. Experimental setup

The (2 $\bar{1}$ 0) oriented sample was inserted in an ultra-high vacuum (UHV) chamber, in order to expose it to C₂H₄. The details of crystal growth and the experimental setup are presented in Ref. [19]. A thickness of 60 Langmuir was dosed at room temperature with a pressure of $1.0 \cdot 10^{-7}$ torr for 600 seconds. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is used to analyze the chemical composition of the surface, before and after the exposure. A mass spectrometer is used during exposure to overview the experiment.

III. ADSORPTION SITES AND ENERGIES

A. Atomic hydrogen adsorption

1. Adsorption energies

Adsorption sites and energies are summarized in Fig.1(left) and Tabs.II,III. Adsorption sites are named

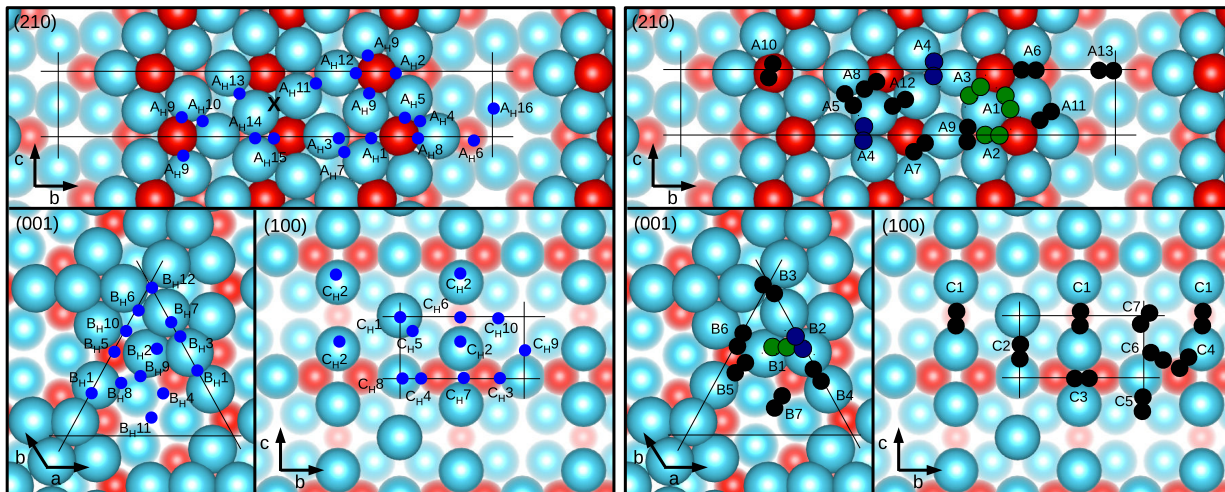


Figure 1: (left) Atomic H adsorption sites for $(2\bar{1}0)$ P_B , (001) $P_{6Al\text{miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ and (100) A^{+1} surface models. Sites are numerated starting with the most favorable site. Black lines indicate symmetry lines. $(2\bar{1}0)$ P_B shows also a rotational axis perpendicular to the surface (2 axis), whose trace is indicated by a black cross. Applying these symmetries to specific sites is shown (site A_{H9} , B_{H1} , C_{H2}). (right) C_2H_x adsorption sites.

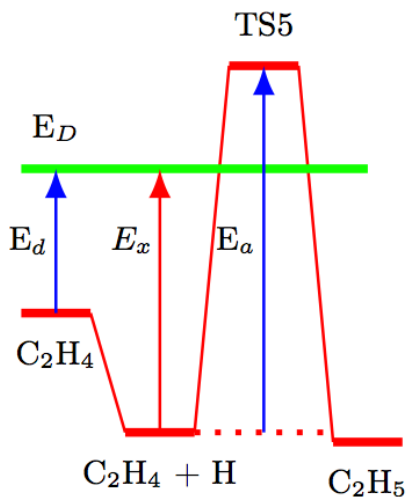


Figure 2: Schematic representation of the different parameters used in the selectivity definition.

depending on their adsorption energies, *e.g.* site A_{H1} has a better adsorption energy than A_{H2} . H adsorption energies range from -0.55 eV to $+0.82$ eV. One can notice that atomic hydrogen adsorption is exothermic on more favorable sites, contrary to what is calculated on pure aluminium surfaces: on Al(111) and Al(100) surfaces, adsorption energies are in the range 0.3-0.4 eV and 0.1-0.5 eV, respectively [12].

In the case of the $(2\bar{1}0)$ surface, the stable adsorption sites are positioned close to a protruding surface Co atom (A_{Hi} , with $i=1, 2, 4, 5, 8, 9, 12$). Among them, the

most favorable sites (A_{H1} and A_{H2}) are positioned in a 3-fold like site, made of two Al atoms and one Co, slightly protruding. These two adsorption sites are highly affected by the removal of the Co atoms slightly above the mean position of the surface plane: the adsorption energies changes from around -0.40 eV to more than $+0.20$ eV. The absence of the protruding Co atoms also leads to a drastic reduction of the number of exothermic adsorption sites at the $(2\bar{1}0)$ surface. Sites A_{H3} and A_{H4} only maintain a quite high adsorption energy (-0.37 eV and -0.30 eV, respectively) when protruding surface Co atoms are absent. Sites close to the Co_S atoms slightly below the surface plane do not show large adsorption energies: -0.15 eV for A_{H11} and -0.04 eV for A_{H15} .

In the case of the (001) surface (Al-rich $P_{6Al\text{miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ model [19]), only one site presents a large exothermic adsorption energy (B_{H1} , -0.41 eV). It is a bridge site, lying in between two Al atoms forming the triangular shaped motifs observed at the surface. One can notice that the closeness to Co atoms seems not to be a crucial factor for stability: site B_{H5} is located close to the subsurface Co_{S-1} atoms [$d(\text{Co-H})=1.5$ Å], the corresponding adsorption energy is endothermic ($+0.17$ eV).

The most stable adsorption site for atomic hydrogen is found in the case of the (100) surface (-0.55 eV). It is located on top of an Al atom in the middle of the atomic rows discussed in Ref. [21]. The later top Al atom has two covalent-like Al-Co bonds broken, compared to his environment in the bulk structure [19]. However, this scheme is not general in this compound. Indeed, if the assumption - H adsorbs on sites with broken covalent like bonds - would be true, then this would mean that site B_{H7} on the (001) surface should show a strong adsorption energy. But it is not the case.

Table II: Atomic hydrogen adsorption properties of the (2 $\bar{1}0$) surface. Energies are given in eV and relevant $d(\text{H-X})$ distances in Å, where X refers to Al, Co_S or Co_{S-1} atoms. Sites are classed by increasing energy, except for the P_{B-4Co} model, where previously calculated specific sites of the P_B model have been re-evaluated considering the absence of 4 surface Co atoms. Only distances smaller than 5 Å are displayed. Sites A'_{H*i*} concern the P_{B-4Co} model. Empty entries mean that these sites were not calculated. Typical $d(\text{H-Co}_S)$ distances smaller than 2 Å are indicated by "1" (1.5 Å), "2" (1.6 Å) or "3" (1.7 Å). In some cases, Co_{S-1} can also show these distances if the surface layer is showing missing atoms.

P _B model				P _{B-4Co} model					
Site	E_H^{ads}	$d(\text{H-X})$ distances			Site	E_H^{ads}	$d(\text{H-X})$ distances		
		Al	Co _S	Co _{S-1}			Al	Co _S	Co _{S-1}
A _{H1}	-0.39	2.1	3.9 ²	3.4	A' _{H1}	+0.35	1.9	-	3.2
A _{H2}	-0.37	2.1	3.9 ²	3.3	A' _{H2}	+0.20	1.9	-	3.1
A _{H3}	-0.36	1.6	3.8	3.7	A' _{H3}	-0.37	1.6	3.7	3.8
A _{H4}	-0.33	1.9	3.7 ²	4.1	A' _{H4}	-0.30	1.8	-	3.7
A _{H5}	-0.33	1.9	3.9 ²	4.0	A' _{H5}	→	A' _{H4}		
A _{H6}	-0.31	2.0	4.2	4.0 ¹					
A _{H7}	-0.31	1.7	3.7	3.4					
A _{H8}	-0.26	1.9	4.9 ²	4.1					
A _{H9}	-0.24	1.9	3.5 ²	4.2					
A _{H10}	-0.23	1.9	4.0 ²	4.0					
A _{H11}	-0.15	1.7	3.6	3.4	A' _{H11}	-0.09	1.6	3.8	3.8
A _{H12}	-0.11	2.0	4.8 ¹	4.4					
A _{H13}	-0.09	1.8	3.2	3.8					
A _{H14}	-0.07	1.8	3.2	3.3	A' _{H14}	-0.12	1.8	3.2	3.4
A _{H15}	-0.04	2.0	4.1 ²	3.3					
A _{H16}	0.40	1.6	6.2	3.3					

2. Charge density deformation

The charge density deformation is plotted in Fig. 3 for the most stable site of each surface and the worst stable site of all three surfaces combined, namely: A_{H1} (-0.39 eV), B_{H1} (-0.41 eV), C_{H1} (-0.55 eV) and C_{H10} (+0.82 eV).

Topmost Co_S surface atoms show different behaviors regarding the stability of H atoms on the surfaces. In the case of A_{H1} [(2 $\bar{1}0$) surface] they are contributing, with an non uniform donor/acceptor behavior. In the case of B_{H1}, [(001) surface] there are no Co_S atoms, while for C_{H1} and C_{H10} [(100) surface], they are contributing.

Considering the Co_{S-1} atoms on the other hand, it can be seen that the closest subsurface Co atoms have a donor character for A_{H1}, B_{H1} and C_{H1}. In the case of the unfavorable C_{H10}, the closest Co_{S-1} atoms have an electron acceptor character. C_{H1}, which is the overall most stable site of all three surface combined, even shows a donor character of its Co_{S-3} atoms. It is noticeable that in the case of B_{H1}, a second Co_{S-1} atom shows an acceptor character but is located at ~ 4.4 Å from the H atom.

Table III: Atomic hydrogen adsorption properties of the (100) and (001) surfaces. Energies are given in eV and relevant $d(\text{H-X})$ distances in Å, where X refers to Al, Co_S or Co_{S-1} atoms. Sites are classed by increasing energy. Only distances smaller than 5 Å are displayed. Typical $d(\text{H-Co}_S)$ distances smaller than 2 Å are indicated by "1" (1.5 Å), "2" (1.6 Å) or "3" (1.7 Å). In some cases, Co_{S-1} can also show these distances if the surface layer is showing missing atoms.

(001) surface				(100) surface					
Site	E_H^{ads}	$d(\text{H-X})$ distances			Site	E_H^{ads}	$d(\text{H-X})$ distances		
		Al	Co _S	Co _{S-1}			Al	Co _S	Co _{S-1}
B _{H1}	-0.41	1.8	-	3.3	C _{H1}	-0.55	1.6	-	3.9
B _{H2}	-0.02	1.8	-	3.3	C _{H2}	-0.26	1.6	3.8	3.9
B _{H3}	0.04	1.8	-	3.4	C _{H3}	-0.15	2.0	4.0 ¹	4.9
B _{H4}	0.06	2.0	-	3.9 ¹	C _{H4}	-0.11	1.9	4.0 ¹	4.9
B _{H5}	0.17	2.1	-	4.2 ¹	C _{H5}	-0.09	1.7	3.6	3.3
B _{H6}	0.17	1.8	-	3.8	C _{H6}	-0.03	2.1	4.2	4.4 ²
B _{H7}	0.20	1.6	-	4.0	C _{H7}	0.11	1.9	- ³	4.2
B _{H8}	0.42	1.7	-	3.1	C _{H8}	0.37	1.6	3.5	5.2
B _{H9}	0.46	1.8	-	3.0	C _{H9}	0.62	1.8	3.1	3.1
B _{H10}	0.66	1.9	-	4.7	C _{H10}	0.82	1.8	3.1	2.9
B _{H11}	0.72	1.9	-	3.1					
B _{H12}	0.77	1.9	-	4.1					

3. Influence of electronic and geometric factors

According to the d -band model [40], a correlation exists between d -band mass center and adsorption energies. This can be observed on Pd over-layers on TM metals, where a linear correlation can be found between H electrochemically measured desorption potentials and the d -band mass center [41, 42]. Using DFT calculations, adsorption energies of CO and O on different Au and Pt surfaces show a similar behavior [43].

In the case of the Al₅Co₂ surfaces, considering the wide spread of adsorption energies on a same surface, *e.g.* -0.55 eV to +0.82 eV for the (100) surface, it is evident that the unique value of the d -band mass center cannot be linearly related to the adsorption energies. In the following, we focus on the most stable sites for the three surface orientations. The d -band center of all three surfaces is calculated using:

$$E_d = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} n(E)E dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} n(E) dE} \quad (8)$$

(9)

where $n(E)$ is the electron density of states (DOS) as a function of the energy E while E_d is the d -band center. In this scheme, the d -band center is calculated considering the contributions of atoms located within a distance [$d(\text{H-X})$] smaller than 5 Å of the considered adsorbed H atom (Tab. IV).

As seen in Tab. IV, adsorption energies of more favorable sites are not proportional to the d -band mass center.

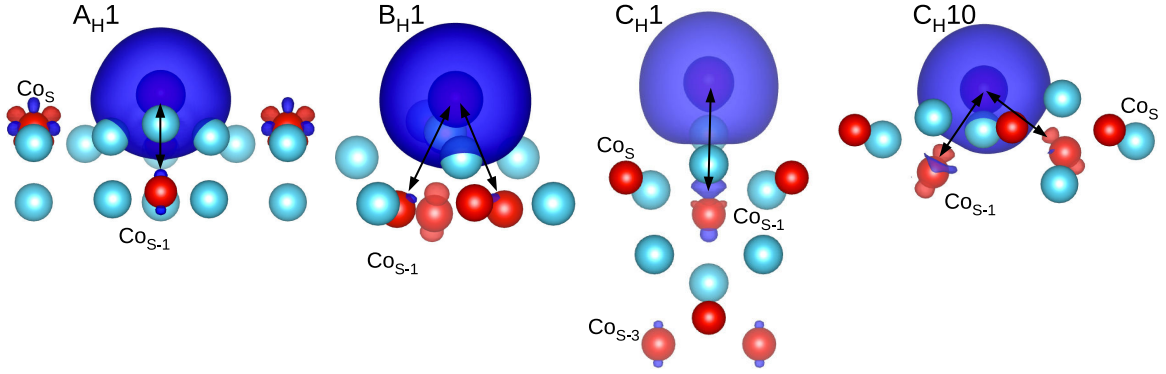


Figure 3: Charge density difference of A_{H1} , B_{H1} , C_{H1} and C_{H10} sites. $\Delta\rho < 0$ in blue (less electrons) and $\Delta\rho > 0$ in red (more electrons). Isosurfaces of charge density differences of $0.0031 \text{ e}/\text{\AA}^2$ are used for plotting. Black arrows indicate the closest Co_{S-1} atoms.

Table IV: d -band center (E_d , in eV) calculated by Eq. 8, considering the contributions of atoms close to the adsorbed H atom [$d(\text{H-X}) < 5 \text{ \AA}$]. E_F is the Fermi energy.

Site	E_H^{ads}	$E_d - E_F$
A_{H1}	-0.39	-1.656
B_{H1}	-0.41	-1.924
C_{H1}	-0.55	-2.018

However, we can notice that the higher adsorption energy (C_{H1} site, -0.55 eV) is obtained for the larger $E_d - E_F$ energy difference.

As highlighted before, the electronic structure is not the only parameter influencing the adsorption energies. To gain further insight, we explore the neighboring environment around the adsorbed H atoms. Fig.4 shows the adsorption energies of atomic hydrogen as a function of the closest Co-H distances [$d(\text{Co}_S\text{-H})$ and $d(\text{Co}_{S-1}\text{-H})$, where typical short $d(\text{Co-H})$ distances [$d(\text{Co-H}) \sim 2 \text{ \AA}$] are ignored] for the (100) and $(2\bar{1}0)$ surface [no Co_S on the (001) surface]. An overall tendency can be observed, for the $(2\bar{1}0)$ and (001) surfaces only: the best adsorption energies are obtained for sites with distances $d(\text{Co}_{S-1}\text{-H})$ close to $3.3 - 3.5 \text{ \AA}$ or $d(\text{Co}_S\text{-H})$ close to $3.8 - 3.9 \text{ \AA}$. This tendency is in agreement with a similar study done on $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ [12]. In this latter case, $d(\text{Co}_{S-1}\text{-C})$ distances of $3.28 - 3.44 \text{ \AA}$ and $d(\text{Co}_S\text{-C})$ distances of $3.77 - 4.05 \text{ \AA}$ were found. For the (100) surface, this tendency is not observed. The main reason could be that the structure, which can not be seen as a stacking of layers normal to the surface as for the other two surfaces, is having a different behavior regarding the influence of the substructure on adsorption properties. The limit between Co_{S-1} and Co_S atoms seems also difficult to determine. Here, we simply considered a “virtual” layer thickness equal to the one observed for the two other surfaces.

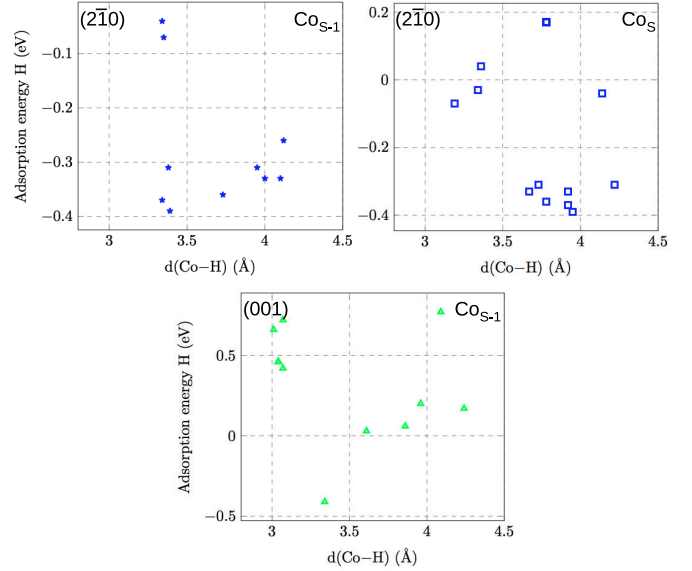


Figure 4: H adsorption energies as a function of $d(\text{Co-H})$ distances.

B. Adsorption of C_2H_x molecules

1. Adsorption sites and energies

The stable adsorption sites are summarized in Fig. 1 (right) and Tabs. V,VI.

In the case of the $(2\bar{1}0)$ surface, the most stable site for C_2H_2 corresponds to a distorted 4-fold site, in a bridge position between 2 Al atoms and 2 Co atoms. The C-C distance of the C_2H_2 molecule is 1.40 \AA , which is in between the sp-sp and sp²-sp bond lengths (1.37 \AA and 1.43 \AA , respectively [44]). The corresponding adsorption energy is -2.71 eV : this is larger than the one calculated on $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ (-2.60 eV for the bulk truncated

surface model, -1.90 eV for model built by simulated cleavage) [12, 13]. Here again, topmost Co atoms have a great influence on the adsorption: if they are absent (P_{B-4Co}), the more favorable adsorption site change to A'3 ($E_{C_2H_2}^{ads} = -2.41$ eV). The A1 adsorption site is also the more stable adsorption site for vinyl ($E_{C_2H_3}^{ads} = -3.07$ eV, $d(C-C) = 1.43$ Å). The situation is different for C_2H_4 . In this latter case, the most favorable adsorption site is the 3-fold site A4 ($E_{C_2H_4}^{ads} = -0.90$ eV, $d(C-C) = 1.55$ Å), made of three Al atoms, located quite far away from surface Co atoms (distance greater than 4 Å). It is worth noticing that, concerning the adsorption properties of C_2H_2 , the A4 site is mainly unaffected by the absence of surface Co atoms ($E_{C_2H_2}^{ads} = -2.04$ eV for both P_B and P_{B-4Co} surface models).

In the case of the (001) surface ($P_{6Al\text{miss}}^{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ}$ surface model), the most stable site for C_2H_2 adsorption is a 3-fold site, made of three Al atoms ($E_{C_2H_2}^{ads} = -2.26$ eV, $d(C-C) = 1.40$ Å). The B1 adsorption site is also the more stable adsorption site for vinyl ($E_{C_2H_3}^{ads} = -3.38$ eV, $d(C-C) = 1.54$ Å). The molecule is slightly rotated so that the carbon atom of the CH_2 group is forming one single bond with one surface Al atom ($d(Al-C) \sim 2.0$ Å). As previously, the most favorable site for C_2H_4 is site B4 ($E_{C_2H_4}^{ads} = -1.01$ eV, $d(C-C) = 1.55$ Å).

In the case of the (100) surface (A^{+1} surface model), the most stable site for C_2H_2 adsorption is located between two protruding surface Al atoms, and precisely above a subsurface Co atom ($E_{C_2H_2}^{ads} = -1.74$ eV). The calculated $d(C-C)$ distance is 1.36 Å, close to the one of ethylene ($d(C-C) = 1.34$ Å), corresponding to sp^2 hybridized carbon atoms with bond order equal to 2. As previously, this site is also the most stable site for vinyl adsorption ($E_{C_2H_3}^{ads} = -3.00$ eV). Here, the $d(C-C)$ distance (1.58 Å) is close to the one in ethane. Rotating the molecule by 90° leads to a small stabilization of the molecule at the surface ($E_{C_2H_2}^{ads} = -3.10$ eV). This A1 site is again the most stable site for C_2H_4 adsorption, with A2 ($E_{C_2H_4}^{ads} = -0.86$ eV, $d(C-C) = 1.55$ Å).

2. Experimental observations

The Al_5Co_2 ($2\bar{1}0$) surface was exposed to C_2H_4 for 10 minutes at room temperature (equivalent of a 60 L thick layer). XPS measurements show no changes after exposure, indicating that no C_2H_4 molecules are adsorbed or dissociated at the surface.

Results from calculations indicates possible adsorption sites for C_2H_4 on Al_5Co_2 ($2\bar{1}0$), with adsorption energies up to -0.90 eV. These results seems to be in contradiction with experimental observations.

However, one should notice that the calculations are considered at 0 K, so no temperature effect could be simulated. In addition, it is well known that standart DFT methods are unable to capture hydrogen-bonding effects accurately [45]. This can lead to significant differences

with experimental observations.

3. Charge density deformation

Site A4 has been studied in regards of charge transfer of different molecules adsorbed. Results are plotted in Fig. 5 and show a donor character of Co_{S-1} atoms. This is similar to what has been highlighted for atomic hydrogen adsorption, and it leads to a stabilization of the molecule at the surface.

4. Correlation between adsorption energies

Overall, adsorption energies for ethylene are weaker than for acetylene, on a given site. This may be linked to the number of bonds between the molecule and the surface: since the length of C-C bonding in adsorbed C_2H_4 is similar to the one of ethane (1.55 Å), each carbon atom of C_2H_4 is probably linked to the surface through a single bond (sp^3 hybridization). On the other hand, the C-C bond length of adsorbed C_2H_2 is 1.40 Å, which is in between the $sp-sp$ and sp^2-sp bond lengths (1.37 Å and 1.43 Å, respectively [44]). It suggests that the C_2H_2 molecule is linked through 3 bonds to the surface, leading to an adsorption energy larger than the one calculated for C_2H_4 .

Figure 6 shows the adsorption energies of C_2H_3 and C_2H_4 as a function of the adsorption energy of C_2H_2 on a same site. All calculated sites, for all three considered surfaces have been considered. An almost linear relation between the adsorption energies of the C_2H_x molecules is found:

$$E_{C_2H_3}^{ads} = 0.31E_{C_2H_2}^{ads} + E_{C_2H_3}^{ref} \quad (10)$$

$$E_{C_2H_4}^{ads} = 0.61E_{C_2H_2}^{ads} + E_{C_2H_4}^{ref} \quad (11)$$

where $E_{C_2H_3}^{ref} = -2.17$ eV and $E_{C_2H_4}^{ref} = 0.68$ eV. On Fig. 6, some points seems not to follow the previous linear relation: they correspond to modifications of the adsorption geometry (shift from a three-fold site to a bridge site, rotation of the molecule, etc). To our knowledge, the scaling relations shown in this paper are the first ones determined on a complex intermetallic surface.

Such scaling relations are quite frequent in catalysis. Initially developped for AH_x -type adsorbates with $A = C, N, O,$ or S , adsorbed on TM metals [46], these scaling relations were generalized to adsorption energies for C_2H_x -type adsorbates on transition metal surfaces [47, 48]. A simple bond order conservation model leads to coefficients equal to 0.75 and 0.5 for $E_{C_2H_3}^{ads}$ and $E_{C_2H_4}^{ads}$ as a function of $E_{C_2H_2}^{ads}$, respectively [48]. Here, the scaling coefficient are of the same order of magnitude than the one determined previously. The original explanation for scaling relations is based on the d -band model: it is assumed that the change in adsorption energy across transition metals is due to changes in the coupling to

Table V: C₂H_x ($x = 2 - 4$) adsorption properties of the (2 $\bar{1}0$) surface. Energies are given in eV. The second column for C₂H₂ adsorption energies corresponds to molecules rotated by 90° compared to the one showed in Fig. 1(right). The second column for C₂H₃ energies corresponds to molecules rotated by 180° compared to the previous value given. The $d(\text{C-X})$ distances are given in Å, where X is Al, Co_S or Co_{S-1}. Typical $d(\text{Co-H})$ distances smaller than 2 Å exist in some cases. It is indicated by ¹. In the cases indicated by ², Co_{S-1} atoms, located in the subsurface flat plane, are exposed to the surface because of surface missing atoms. The C₂H₂ molecule adsorbed in A'1 is rotated by 90° the geometry shown in 1(right).

Site	$E_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{ads}}$		P _B model				$E_{\text{C}_2\text{H}_3}^{\text{ads}}$		$E_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{ads}}$		Site		$E_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{ads}}$		P _{-4Co} model			
			$d(\text{C-X})$ distances												$d(\text{C-X})$ distances			
			Al	Co _S	Co _{S-1}										Al	Co _S	Co _{S-1}	
A1	-2.71	-2.18	2.3	- ¹	4.3	-3.07	-2.96	-0.76	A'1	-1.74	2.0	-	4.1					
A2	-2.51		2.0	4.0 ¹	3.5	-2.82	-2.57	-0.71	A'2	-1.83	2.0	4.3	3.5					
A3	-2.22		2.1	3.7 ¹	3.9	-2.64	-2.80	-0.56	A'3	-2.41	2.0	3.6	3.8					
A4	-2.04	-1.64	2.0	4.0	3.7	-2.83		-0.90	A'4	-2.04	2.0	4.2	3.7					
A5	-1.98		2.0	3.8	4.0			-0.05										
A6	-1.87		2.1	3.9 ¹	2.0 ⁴													
A7	-1.74		2.0	3.8 ¹	4.3			-0.33										
A8	-1.66		2.0	4.3 ¹	4.2	-2.88		+0.16										
A9	-1.64		2.1	3.4	3.6													
A10	-1.53	-1.43	2.9	4.0 ¹	4.8													
A11	-1.44		2.1	4.2 ¹	3.4 ⁴													
A12	-1.05	-0.09	2.1	3.6	4.6			-0.06										
A13	-0.78	-0.62	2.2	4.1 ¹	3.0 ⁴													

Table VI: C₂H_x ($x = 2 - 4$) adsorption properties of the (100) and (001) surfaces. Energies are given in eV. The second column for C₂H₂ adsorption energies corresponds to molecules rotated by 90° compared to the one showed in Fig. 1(right). The second column for C₂H₃ energies corresponds to molecules rotated by 180° compared to the previous value given. The $d(\text{C-X})$ distances are given in Å, where X is Al, Co_S or Co_{S-1}. Typical $d(\text{Co-H})$ distances smaller than 2 Å exist in some cases. It is indicated by ¹. The C₂H₃ adsorption energies of site C6 are given for a molecule shifted compared to the position of C₂H₂ (C6). Additional stable positions are calculated for C₂H₃ adsorbed in site C1, indicated by ³: -3.10 eV and -2.33 eV. They correspond to position rotated by ± 90° compared to the one presented in the table.

Site	$E_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{ads}}$		(001) surface				$E_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{ads}}$	Site	$E_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{ads}}$		(100) surface						
			$d(\text{C-X})$ distances								$d(\text{C-X})$ distances						
			Al	Co _S	Co _{S-1}					Al	Co _S	Co _{S-1}					
B1	-2.26		2.0	4.0	3.6	-3.38	-3.38	-0.85	C1	-1.74	-1.60	2.0	4.3	3.6	-2.65	-3.00 ³	-0.86
B2	-2.10	-2.08	2.0	4.3	3.8				C2	-1.63		2.0	3.7	4.5	-1.83	-2.00	-0.86
B3	-1.89	-1.89	2.0	-	4.3	-3.14	-3.14	-0.56	C3	-1.62		2.2	- ¹	4.6	-1.69	-1.67	
B4	-1.76	-0.39	2.0	4.0	4.7	-1.01			C4	-1.38		2.0	4.1 ¹	4.3			
B5	-1.70		2.0	3.6	4.9	-3.08	-2.67	-0.09	C5	-0.91		2.0	3.4	4.2 ¹			
B6	-1.52	-1.38	2.0	3.8 ¹	3.8				C6	-0.74		2.1	3.5 ¹	3.4	-2.80 ²	-2.21 ²	+0.24
B7	-0.42	-0.06	2.1	3.3 ¹	-				C7	-0.09		2.0	4.3	3.4			

the d -electrons. Here, no correlation is observed between C₂H_x adsorption energies and the surface d -band centers [47]. More subtle electronic effect, and maybe atomic effect too, probably hold to scaling relations.

IV. REACTION PATH ON THE (2 $\bar{1}0$) SURFACE

Possible reaction paths have been tested starting from scenarios using the most stable adsorption sites for C₂H₂. In the previous section, we have highlighted the strong binding of C₂H₂ on the Al₅Co₂(2 $\bar{1}0$) surface. Starting from the C₂H₂ molecule adsorbed in site A1, the reac-

tants {C₂H₂ + 2H} are more stable than the products {C₂H₃ + H}. The corresponding adsorption energies are -326 kJ.mol⁻¹ and -282 kJ.mol⁻¹, respectively. These numbers were calculated with hydrogen atoms on sites A_H5 and A_H2, diffusing from a site where H₂ dissociation may occur (topmost Co atom). This means that forming C₂H₃ is unfavorable.

The situation is similar starting from the C₂H₂ molecule adsorbed in sites A2 or A3: the reactants are again more stable than the products. The energy difference is larger than 40 kJ.mol⁻¹ and 65 kJ.mol⁻¹ for the A2 and A3 sites, respectively.

Using site A4 as adsorption site for C₂H₂, the energy

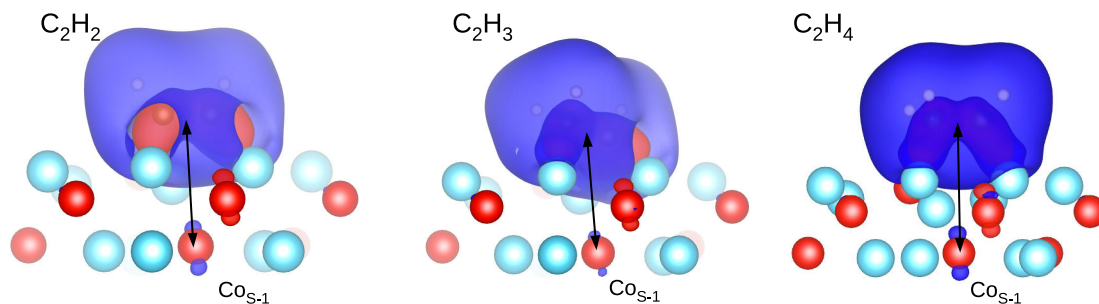


Figure 5: Charge density difference of C_2H_x molecules on site A4. $\Delta\rho < 0$ in blue and $\Delta\rho > 0$ in yellow. Isosurfaces of charge density differences of $0.0055 \text{ e}/\text{\AA}^2$ are used for plotting.

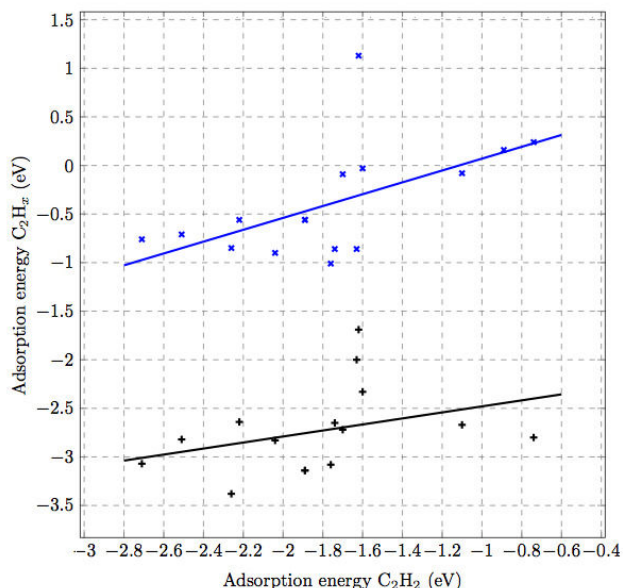


Figure 6: Adsorption energies of vinyl and ethylene as a function of adsorption energies of acetylene.

difference ΔE between the reactants and the products is quite similar ($\Delta E \simeq 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Here, the closest Co_5 atom is used to dissociate H_2 . In this configuration, the possible interactions between molecules adsorbed close to (i) the catalytic active site (A4) and (ii) the topmost Co atoms where H_2 dissociates, are minimized. Indeed, the H_2 dissociation has been tested with and without the presence of acetylene in A4, with almost no changes in the H_2 adsorption energy (less than 2 %).

The complete reaction path is detailed in Fig. 7(top). H_2 is easily dissociated on top of the topmost Co_5 atoms. The corresponding activation energy is 15 kJ.mol^{-1} . Resulting hydrogen atoms migrate successively to form C_2H_4 . Then ethylene either desorbs or is transformed to C_2H_5 using the same process than before. For the forma-

tion of C_2H_5 , the best scenario considered here involve a rotation of the C_2H_5 molecule simultaneously with the incorporation of atomic hydrogen (TS53).

Tab. VII(first row) summaries the calculated activation energies. The rate controlling step, is the formation of vinyl with 60 kJ.mol^{-1} . The corresponding selectivities (ΔE_{select}) are estimated from Eqs. 2-4: $[-59, -27, -35] \text{ kJ.mol}^{-1}$. The previous ΔE_{select} values show the non-selectivity of the $Al_5Co_2(2\bar{1}0)$ surface (P_B model) when evaluated according to the first scheme described in section II C. Further hydrogenation to ethane (C_2H_6) is calculated. The formation energy of C_2H_6 on site A4 (P_B) starting from a $C_2H_5 + H$ configuration is equal to -14 kJ.mol^{-1} , while the activation energy is 183 kJ.mol^{-1} . This leads to a selectivity $\Delta E_{select-4}$ equal to $+113 \text{ kJ.mol}^{-1}$. The energy difference between the activation energy for ethyl hydrogenation and the C_2H_4 desorption energy is $+88 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

To evaluate the influence of topmost surface Co atoms, the P_{B-4Co} structural model is also considered. The assumption that hydrogen is adsorbed and freely at disposition is made. Activation energies of $\sim 0.1 - 0.2 \text{ eV}$ are calculated for atomic hydrogen migrations. In this case, the more stable site for acetylene adsorption is site $A'H3$. The complete reaction path is detailed in Fig. 7(bot) and Tab. VII(second row). The rate controlling step is the formation of ethylene. The energy required to desorb ethylene is quite high with 105 kJ.mol^{-1} , but a neighboring H atom can decrease the desorption energy of ethylene by 29 kJ.mol^{-1} . The selectivities are equal to $[-49, -42, -20] \text{ kJ.mol}^{-1}$. The absence of topmost Co atoms leads then to a decrease of the reactivity (the activation energies are larger in this scheme than on the P_B model) but a slight increase of the selectivity, when evaluated with $\Delta E_{select-3}$.

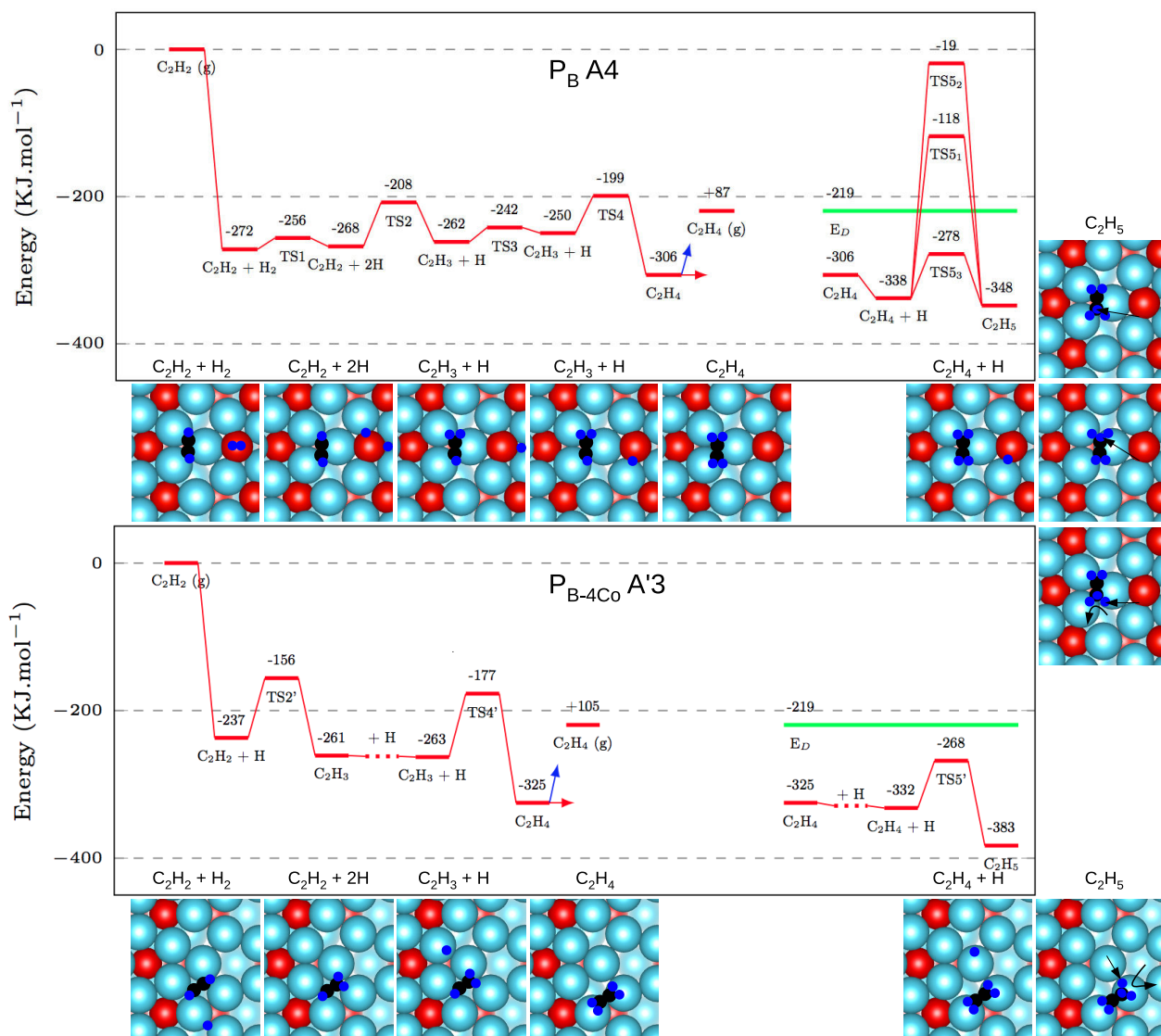


Figure 7: (top) Energy profile of a possible reaction path based on the A4 site on model P_B from the H₂ dissociation to the formation of C₂H₅ with transition state energies. The green line (E_D) corresponds to the desorption energy of C₂H₄. Also represented, the different occupied sites during the reaction. (bot) Energy profile of a possible reaction path based on the A'3 site on model P_{B-4Co} . Occupied sites during the reaction are also shown.

Table VII: Activities and selectivities of Al₅Co₂(2 $\bar{1}0$) and Al₁₃Co₄(100) surfaces. E_a^{dis} and E_a^i are the activation energies for H₂ dissociation and C₂H_i hydrogenation, respectively. $E_d^{C_2H_4}$ is the ethylene desorption energy. Selectivities are given according to different definitions given in section II C. Energies are given in kJ.mol⁻¹. Values in parenthesis are the corresponding desorption energies considering the influence of a neighboring H atom.

Surface	Model	Ref.	H ₂ → 2H	C ₂ H _i → C ₂ H _{i+1}			desorption	$\Delta E_{select-j}$			
			E_a^{dis}	$E_a^{i=2}$	$E_a^{i=3}$	$E_a^{i=4}$	$E_d^{C_2H_4}$	$j=1$	$j=2$	$j=3$	$j=4$
Al ₅ Co ₂ (2 $\bar{1}0$)	P_B	this work	15	60	50	60	87 (95) ³	-59	-27	-35	+113
Al ₅ Co ₂ (2 $\bar{1}0$)	P_{B-4Co}	this work	-	80	87	64	105 (76)	-49	-42	-20	-
GaPd ₂ (010)	G2	[39]	46	51	71	42	29	+39	+14	-	-
Al ₁₃ Co ₄ (100)	simul. cleavage	[13, 49]	-	63	61	80	70	-40	+10	+26	-
GaPd(210)		[25]	49	61	70	59	45	+14	+14	+37	-
AlPd(210)		[49]	54	51	71	56	45	+11	+21	+56	-

V. DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS

Adsorption energies of hydrogen, acetylene, vinyl, ethylene and ethyl have been studied on $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$, (100) and $(2\bar{1}0)$ surfaces. Both electronic and geometric factors influence the adsorption properties of the Al_5Co_2 surfaces. Favorable atomic hydrogen adsorption sites are characterized by an electronic donor character of the closest Co_{S-1} atoms. A similar behavior is observed for C_2H_x molecules ($x = 2, 3, 4$).

Although the $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ surface shares similarities with the more complex $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ one - both surfaces present pentagonal motifs and are called pseudo 10-fold surfaces - calculated adsorption properties for both compounds are quite different. The higher adsorption energy for atomic hydrogen is found to be -0.55 eV on Al_5Co_2 surfaces (C_{H1}) while it is only -0.23 eV and -0.16 eV on two different models for the $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ surface (Refs.[13] and [12], respectively). A similar behavior is calculated for C_2H_x molecules. The most favorable adsorption energies are evaluated to be -2.71 eV (A1), -3.38 eV (B1) and -0.86 eV (C1,C2) for $x = 1, 2, 3$ respectively, on Al_5Co_2 surfaces. On $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$, using a surface model obtained by simulated cleavage, they are -1.91 eV, -3.34 eV and -0.73 eV [13]. Here, while the values calculated for C_2H_3 and C_2H_4 are of the same order of magnitude for Al_5Co_2 and $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, they are quite different for C_2H_2 , which drastically affects the reactivity. The difference of Co concentration in the two intermetallic compounds does not seem to be the main factor behind this finding. Indeed, the most favorable C_2H_2 adsorption energy on $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$, calculated using a model deduced from experimental observations under ultra-high vacuum, is calculated to be -2.52 eV and -2.60 eV on models A and B of Ref.[12], respectively. The precise atomic arrangement of surface atoms is crucial for adsorption properties.

A possible reaction path has been proposed on the $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ surface, not starting from the most stable C_2H_2 site, which is found nonreactive. Here, the starting point for the considered reaction is site A4, which present an C_2H_2 adsorption energy (-2.04 eV) similar to the one calculated on the reactive and selective $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ surface (-1.91 eV). While there are two A4 sites per reconstructed unit cell ($\simeq 200 \text{ \AA}^2$) on the $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ surface (P_B model), only one reaction site is available per surface unit cell ($\simeq 178 \text{ \AA}^2$) for $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$. The rate controlling step is similar on the two Al-Co compounds: it is the formation of vinyl (Tab. VII) with an activation energy equals to 62 kJ.mol^{-1} and 63 kJ.mol^{-1} on

the $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ and $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ surfaces, respectively. The presence of the topmost Co atom on $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ ensure this relatively small activation energy: using the P_{B-4C_o} model, the rate controlling step is the formation of ethylene with a quite high activation energy ($E_a^{i=3} = 87 \text{ kJ.mol}^{-1}$, see Tab.VII). As a conclusion, the efficiency of the Al_5Co_2 catalyst [($2\bar{1}0$) surface] do not seems to be better than the one of $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ [(100) surface]. Indeed, one should recall here that three other favorable and nonreactive adsorption sites are found for $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$, which may limit the reactivity.

The negative values found for $\Delta E_{select-i}^{\text{Al}_5\text{Co}_2}$ ($i = 1, 2, 3$) are due to the large calculated value for C_2H_4 desorption energy on $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$. Indeed, all selective catalysts presented in Tab.VII present quite low C_2H_4 desorption energies (smaller than 70 kJ.mol^{-1}). Comparing the selectivities of $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ and $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ also leads to the conclusion that a better selectivity can be reached with the more complex phase ($\text{Al}_{13}\text{Co}_4$), if the selectivity is defined using $\Delta E_{select-3}$, where the influence of nearby H atoms on the desorption energy of ethylene is considered. Indeed, we calculated $\Delta E_{select-3}^{\text{Al}_{13}\text{Co}_4} = +26 \text{ kJ.mol}^{-1}$ while $\Delta E_{select-3}^{\text{Al}_5\text{Co}_2} = -35 \text{ kJ.mol}^{-1}$. The situation is debatable when considering the full hydrogenation to ethane, for which the corresponding activation energy is quite high ($E_a = 183 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

In this paper, we have considered the $(2\bar{1}0)$ surface, because it contains few topmost surface Co atoms, in order to easily dissociate hydrogen. The counterpart is the quite stable adsorption site for C_2H_2 , limiting the reactivity. The (100) surface shows a less stable adsorption site for C_2H_2 (-1.74 eV), while maintaining a similar adsorption energy for C_2H_4 (-0.86 eV). One would expect a higher reactivity for this latter low-index surface. Here, the limiting factor may be hydrogen dissociation, since there are no surface Co atoms.

Acknowledgments

This work was supported by the ANR CAPRICE 2011-INTB 1001-01, the European C-MAC consortium and COST Action CM0904 "Intermetallic compounds as catalyst for steam reforming of methanol (IMC-SRM)", the CNRS (project PICS-INCAS-05892). MM also acknowledges financial support from the "Région Lorraine" during his PhD. This work was granted access to the HPC resources of IDRIS under the allocation 2015096339.

- [1] A. Borodzinski and G. C. Bond, *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **48**, 91 (2006).
 [2] C. N. Thanh, B. Didillon, P. Sarrazin, and C. Cameron, *Patent US 6054409*, (2000).

- [3] T. Choudhary *et al.*, *Catal. Lett.* **86**, 1 (2003).
 [4] F. Studt *et al.*, *Science* **320**, 1320 (2008).
 [5] F. Studt *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 9299 (2008).
 [6] N. Rodriguez, M. Kim, and R. Baker, *Journal of Catal-*

- ysis **140**, 16 (1993).
- [7] C. H. Bartholomew and R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes* (John Wiley and Sons, ADDRESS, 2011).
- [8] D. Zahn, F. Haarmann, and Y. Grin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **634**, 2562 (2008).
- [9] S. Zafeiratos, S. Piccinin, and D. Teschner, *Catal. Sci. Technol.* **2**, 1787 (2012).
- [10] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Catal.* **312**, 232 (2014).
- [11] M. Armbrüster *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14145 (2010).
- [12] D. Kandaskalov, J. Ledieu, V. Fournée, and É. Gaudry, *J. Phys. Chem. C* **118**, 23032 (2014).
- [13] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Catal.* **278**, 200 (2011).
- [14] M. Armbrüster *et al.*, *Nature Materials* **11**, 690 (2012).
- [15] K. Kovnir *et al.*, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **8**, 420 (2007).
- [16] A. J. Bradley and G. C. Seager, *J. Inst. Met.* **64**, 81 (1939).
- [17] U. Burkhardt, M. Ellner, Y. Grin, and B. Baumgartner, *Powder diffraction* **13**, 159 (1998).
- [18] K. W. Richter and D. T. Gutiérrez, *Intermetallics* **13**, 848 (2005).
- [19] M. Meier *et al.*, *Physical Review B* **91**, 085414 (2015).
- [20] A. Ormeci and Y. Grin, *Israel journal of chemistry* **51**, 1349 (2011).
- [21] M. Meier *et al.*, *Phys. Rev. B* (2016).
- [22] M. Armbrüster, R. Schlögl, and Y. Grin, *Science and Technology of Advanced Materials* **15**, 034803 (2014).
- [23] T. Jiang *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 10548 (2009).
- [24] B. Hammer and J. Nørskov, *Adv. catal.* **45**, 71 (2000).
- [25] M. Krajčí and J. Hafner, *Journal of Catalysis* **295**, 70 (2012).
- [26] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [27] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [28] G. Kresse and J. Furthmüller, *J. Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [29] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [30] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [31] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [34] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [35] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *The Journal of Chemical Physics* **113**, 9901 (2000).
- [36] G. Henkelman and H. Jónsson, *The Journal of Chemical Physics* **113**, 9978 (2000).
- [37] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [38] R. Petrucci, W. Harwood, and F. Herring, *General Chemistry* (8th edn., Prentice-Hall, ADDRESS, 2002).
- [39] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Phys. Chem. C* **118**, 12285 (2014).
- [40] B. Hammer and J. K. Nørskov, *Nature* **376**, 238 (1995).
- [41] L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, R. Hoyer, and D. M. Kolb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2080 (2005).
- [42] J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, and T. Bligaard, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108**, 937 (2011).
- [43] T. Jiang *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 10548 (2009).
- [44] M. Fox and J. K. Whitesell, *Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, Bioorganische Anwendungen* (Springe, ADDRESS, 1995).
- [45] R. J. Maurer, V. Ruiz, and A. Tkatchenko, *The Journal of chemical physics* **143**, 102808 (2015).
- [46] F. Abild-Pedersen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 016105 (2007).
- [47] M. M. Montemore and J. W. Medlin, *Catal. Sci. Technol.* **4**, 3748 (2014).
- [48] G. Jones *et al.*, *Chemical Engineering Science* **66**, 6318 (2011).
- [49] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Phys. Chem. C* **116**, 6307 (2012).

Conclusions et perspectives

5.1	Conclusions	119
5.2	Perspectives	120
5.3	Références	121

5.1 Conclusions

Dans cette thèse, on s'est intéressé à l'alliage métallique complexe Al_5Co_2 et à ses surfaces. Les propriétés catalytiques de ces surfaces concernant la semi-hydrogénation d'acétylène est l'une des principales motivations de ce travail. Une combinaison de méthodes expérimentales principalement sous ultra-vide et de méthodes théoriques *ab initio* DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), est utilisée et permet d'obtenir le meilleur aperçu possible du composé et de ses surfaces. Le système massif est décrit dans le chapitre 2 de ce manuscrit et ses surfaces dans le chapitre 3. Le chapitre 4 est dédié à la réactivité.

Une étude au niveau thermodynamique, électronique et vibrationnel du système massif nous a permis de rassembler un ensemble de données utiles par la suite dans la compréhension de divers mécanismes, concernant les surfaces étudiées. Parmi ces données, figurent les énergies de liaisons entre premiers voisins qui ont été utilisées pour étudier l'influence de la liaison chimique sur les structures de surfaces. Un bon accord entre les expériences et les calculs DFT est obtenu pour de nombreuses grandeurs physiques, comme la chaleur spécifique ou la densité d'états électroniques. Les informations recueillies sur le système massif présentent un intérêt au delà de l'étude de réactivité. Elles peuvent être utilisées dans d'autres domaines où la nécessité de disposer de la structure est requise.

Afin de comprendre les mécanismes atomiques impliqués dans la réactivité d'une surface, il faut dans un premier temps bien connaître cette dernière. Notre premier intérêt majeur a donc été d'identifier les différentes surfaces de faible indice à notre disposition, plus précisément $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$, (100) et $(2\bar{1}0)$. Des expériences d'analyses de surfaces, comme la diffraction d'électrons lents ou la microscopie à effet tunnel, combinées avec des calculs DFT, nous ont permis de déterminer pour chaque surface sa structure exacte. Une influence

des conditions de préparations, comme la température de recuit, sur les terminaisons des surfaces peut être observée. Une étude énergétique est menée afin de comprendre ce phénomène et de déterminer l'influence de la structure du système massif sur les surfaces. L'empilement de motifs dans le système massif joue effectivement un rôle important. Les terminaisons des surfaces correspondent à des motifs tronqués, où des liaisons de type covalent sont brisées. Dans le cas des surfaces (001) et (100), les terminaisons évoluent en fonction de la température afin de minimiser les liaisons de type covalent brisées au préalable. Dans le cas de la surface ($2\bar{1}0$), le comportement observé est différent. Puisque le motif tronqué en surface est fortement lié avec la sous-surface, la terminaison reste inchangée, même à haute température. Cependant, cette étude considérant uniquement les motifs atomiques liés par des liaisons de type covalent (les plus fortes dans le composé) est insuffisante. Si la totalité des liaisons est considérée, l'interprétation ci-dessus devient difficile à soutenir. Ainsi, on peut conclure qu'une étude énergétique prenant en compte uniquement les premiers voisins reste insuffisante pour prédire une surface.

La dernière étape de ce travail a été d'étudier les propriétés d'adsorption de ces surfaces. Une corrélation entre les états d et les énergies d'adsorption n'est pas vérifiée. Il semble que l'environnement atomique local, particulièrement la présence des atomes de cobalt, joue un rôle important dans la stabilisation des atomes et molécules en surface. Des distances $d(\text{Co}_S\text{-H})$ et $d(\text{Co}_{S-1}\text{-H})$ particulières ont été mesurées pour les sites d'adsorption d'hydrogène les plus favorables, dans le cas où la structure peut être décrite comme un empilement de plans dans la direction normale à la surface. En étudiant la densité de charges et le transfert de charges lors de l'adsorption, on remarque que les atomes de cobalt de sous-surface Co_{S-1} ont un caractère donneur d'électrons. Le même phénomène est observé pour l'adsorption d'acétylène, mais sans qu'il y ait des distances particulières. Nous proposons deux chemins réactionnels sur la surface ($2\bar{1}0$), choisie pour sa concentration élevée en cobalt en surface. Les deux chemins se situent sur les deux terminaisons les plus stables déterminées précédemment: P_B et P_{B-4C_6} . Les résultats obtenus, c'est-à-dire l'activité et la sélectivité des chemins sont comparées notamment avec celles d' $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ [1], qui est un catalyseur prometteur pour la semi-hydrogénation d'acétylène [2]. Nos résultats sur le modèle P_B indiquent une bonne activité mais une sélectivité insuffisante. L'éthylène est hydrogéné et il y a formation d'éthyle. Le modèle P_{B-4C_6} indique une meilleure sélectivité mais toujours insuffisante et une activité réduite: l'étape limitante de la réaction a une énergie d'activation de $87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (comparé à $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour P_B).

5.2 Perspectives

Une procédure a été mise au point pour l'étude systématique de la réactivité d'une surface, en utilisant la DFT et les calculs NEB ("nudged elastic band" en anglais). Le seul pré-requis est un modèle décrivant la surface au niveau atomique. Cette procédure est exportable à d'autres systèmes et son utilisation permet une comparaison rigoureuse entre les surfaces, en éliminant une éventuelle influence des outils et techniques utilisés et de leurs paramètres. Le 'material gap', la différence entre des études faites sur des mono-cristaux et des catalyseurs industriels, reste un problème majeur dans le domaine de la catalyse. L'élaboration

et l'étude de poly-cristaux pourraient permettre de s'approcher des catalyseurs industriels. De la même manière, le 'pressure gap' constitue également une difficulté à surmonter. Les expériences sont réalisées sous ultra-vide, alors qu'un environnement plus proche des conditions industrielles serait souhaitable. Des expériences XPS *in situ* (spectroscopie de photoélectrons) à haute pression permettraient de s'approcher des conditions industrielles et d'obtenir des résultats expérimentaux comparables avec des expériences similaires faites sur d'autres composés, notamment $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. Un réacteur de catalyse est en cours d'élaboration [3]. Cette enceinte comprendra différents échantillons, non sous forme de poudres mais présentant des monocristaux orientés selon une certaine direction et ainsi exposant uniquement une certaine surface à la réaction chimique. Des conditions industrielles seront simulées et les résultats pourront être attribués à une surface précise et comparés avec les calculs DFT réalisés sur cette dernière.

En ce qui concerne la procédure mentionnée ci-dessus, quelques restrictions ou limitations peuvent être citées. Les fonctionnelles PBE [4] [5] sont utilisées, alors qu'il existe aujourd'hui plusieurs fonctionnelles plus évoluées, comme les hybrides, *e.g.* HSE06 [6]. On a mis en évidence l'influence des interactions Van der Waals sur les énergies d'adsorption des molécules en surface. Ignorer ces interactions constitue effectivement une limite de ce travail. En ce qui consiste l'adsorption même, une seule molécule est considérée dans la majorité des cas étudiés. La situation réelle est sans doute bien plus complexe, et les phénomènes annexes engendrés pourraient être pris en compte avec des calculs Monte Carlo. La température est également ignorée. Des calculs de dynamique moléculaire pourraient par exemple permettre de prendre en compte les vibrations dans le calcul des énergies de surface.

Le composé Al_5Co_2 a principalement été comparé à d'autres composés dans le diagramme de phase Al-Co. Il serait intéressant d'étudier des composés comme Al_5Fe_2 et de s'intéresser à l'influence du métal de transition sur les surfaces et leurs réactivités. Les mêmes tendances présentes dans le cas de composés Al-Co, comme Al_5Co_2 et $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, sont elles également observées pour des composés Al-Fe? Ou est-ce la structure du système massif qui influence les propriétés catalytiques? Lorsque l'on identifiera clairement les paramètres responsables des propriétés catalytiques, on pourra faire du "data mining", des traitements de bases de données, afin de découvrir de nouveaux catalyseurs plus performant que les catalyseurs industriels actuellement utilisés.

5.3 Références

- [1] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Catal.* **295**, 70 (2012).
- [2] M. Armbrüster *et al.*, *Nat. Mater* **11**, 690 (2012).
- [3] M. Armbrüster, 2014, private communication.
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).

- [6] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).

Publications et présentations

6.1 Publications	123
6.2 Présentations	123
6.3 Posters	124

6.1 Publications

- [1] **M. Meier**, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, V. Fournée, and É. Gaudry. Structural investigations of $\text{Al}_5\text{Co}_2(2\bar{1}0)$ and (100) surfaces: influence of bonding strength and annealing temperature on surface terminations. *Phys. Rev. B*, 93:075412, 2016.
- [2] **M. Meier**, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, V. Fournée, and É. Gaudry. Semi-hydrogenation of acetylene on Al_5Co_2 surfaces. to be submitted.
- [3] **M. Meier**, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, Ying-Tzu Huang, G. J. P. Abreu, R. D. Diehl, T. Mazet, V. Fournée, and É. Gaudry. Interplay between bulk atomic clusters and surface structure in complex intermetallic compounds: The case study of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface. *Phys. Rev. B*, 91:085414, 2015.

6.2 Présentations

- [1] **M. Meier**, J. Ledieu, M.-C. de Weerd, V. Fournée, and É. Gaudry. Interplay between 3d cluster substructure and 2d surfaces in Al_5Co_2 . 8th Conference on Aperiodic Crystals, Prague, Czech Republic, 30 August - 04 September 2015.
- [2] **M. Meier**, J. Ledieu, M.-C. de Weerd, V. Fournée, and É. Gaudry. Surfaces d'approximants de quasi-cristaux décagonaux: $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (100) et Al_5Co_2 (001). Meeting of the GDR ModMat, Lyon, France, 08 January - 09 January 2015.

- [3] **M. Meier**, J. Ledieu, M.-C. de Weerd, V. Fournée, and É. Gaudry. Semi-hydrogenation of acetylene on Al_5Co_2 surfaces. C-MAC days 2015, Grenoble, France, 24 November - 25 November 2015.
- [4] **M. Meier**, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, Ying-Tzu Huang, G. J. P. Abreu, R.D. Diehl, T. Mazet, V. Fournée, and É. Gaudry. Interplay between bulk atomic clusters and surface structure in complex intermetallic compounds: the case study of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface. M-SNOWS International Workshop on Nanomaterials, Nancy, France, 08 - 11 September 2014.
- [5] **M. Meier**, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, Ying-Tzu Huang, G. J. P. Abreu, R.D. Diehl, T. Mazet, V. Fournée, and É. Gaudry. Interplay between bulk atomic clusters and surface structure in complex intermetallic compounds: the case study of the $\text{Al}_5\text{Co}_2(001)$ surface. ECOSS 30 European Conference on Surface Science, Antalya, Turkey, 31 August - 05 September 2014.
- [6] **M. Meier**, J. Ledieu, M.-C. de Weerd, Ying-Tzu Huang, G. J. P. Abreu, R. D. Diehl, T. Mazet, Katariina Pussi, V. Fournée, and É. Gaudry. Influence of the 3-d cluster and preparation conditions on the $\text{Al}_5\text{Co}_2(100)$ surface. C-MAC days, Zagreb, Croatia, 08 December - 12 December 2014.
- [7] **M. Meier**, J. Ledieu, É. Gaudry, M.-C. de Weerd, and V. Fournée. Structural investigation of the (001) surface of Al_5Co_2 . AVS 60th International Symposium and Exhibition, Applied Surface Science Division award finals, Long Beach, United States, 27 October - 01 November 2013.
- [8] **M. Meier**, J. Ledieu, É. Gaudry, M.-C. de Weerd, and V. Fournée. Structural investigation of the (001) surface of Al_5Co_2 . AVS 60th International Symposium and Exhibition, Quasicrystals and Complex Metal Alloys, Long Beach, United States, 27 October - 01 November 2013.

6.3 Posters

- [1] **M. Meier**, É. Gaudry, J. Ledieu, M.-C. de Weerd, and V. Fournée. Structural investigation of the (001) surface of Al_5Co_2 . C-MAC Days, Ljubljana, Slovenia, 09 - 12 December 2013.
- [2] **M. Meier**, É. Gaudry, J. Ledieu, M.-C. de Weerd, and V. Fournée. Structural investigation of the (001) surface of Al_5Co_2 . Seminar EMMA, Metz, 07 May 2015.

Appendice A

Théorie de la fonctionnelle de la densité

A.1	Théorie	125
A.1.1	Équations de Schrödinger	126
A.1.2	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	126
A.1.3	L'approche de Kohn et Sham	127
A.1.4	Énergie d'échange et de corrélation ($E_{xc}[\rho(\vec{r})]$)	128
A.1.5	Itérations auto-cohérentes	129
A.2	Implémentation numérique	129
A.2.1	Maillage de l'espace réciproque	130
A.2.2	La fonction d'occupation électronique ("smearing")	130
A.2.3	Définition de la taille de la base d'ondes planes (E_{cut})	131
A.2.4	Pseudo-potentiels, PAW	132
A.3	Références	133

La théorie de la fonctionnelle de la densité ("Density Functional Theory", DFT en anglais) est présentée, ainsi que les approximations utilisées. Les paramètres liés à l'implémentation numérique sont également présentés et leurs précisions déterminées.

A.1 Théorie

Pour alléger les équations, on pose: $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$, et on ne considère pas le spin.

A.1.1 Équations de Schrödinger

Un grand nombre de propriétés physiques sont liées aux états propres et aux énergies propres du système, que l'on peut déterminer en résolvant l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{A.1})$$

avec \hat{H} l'hamiltonien du système, Ψ la fonction d'onde d'un état stationnaire et E l'énergie d'un état stationnaire.

La résolution analytique de cette équation pour N atomes est impossible. Ainsi, on a recours aux calculs numériques et à un certain nombre d'approximations afin d'alléger ces derniers.

La première approximation est celle de Born-Oppenheimer. Il y a un découplage entre les noyaux et les électrons. Ici, les noyaux des N particules sont considérés fixes car leur masse est de 3 ordres de grandeur supérieure à celle des électrons.

On peut écrire l'hamiltonien comme:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\hat{T}} - \cancel{\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \nabla_k^2} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}}}_{\hat{V}_{Ne}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}}_{\text{constante}} \quad (\text{A.2})$$

i, j les indices des électrons et k, l les indices des noyaux. Les noyaux sont fixes, il n'y a donc pas d'énergie cinétique qui y est attribuée, \hat{T} est l'énergie cinétique des électrons, \hat{V}_{Ne} l'énergie potentielle d'interaction noyau-électron, \hat{V}_{ee} l'énergie potentielle d'interaction électron-électron. L'interaction noyau-noyau est ici une constante qui sera négligée par la suite (non négligée s'il y a relaxation).

A.1.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

On utilise les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn [1]:

1) Pour un système de N électrons en interaction avec un potentiel externe (V_{Ne}), ce dernier dépend uniquement de la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental ($E_{Ne} = \int V_{Ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ et $N = \int \rho(\vec{r})d\vec{r}$).

2) On peut écrire une fonctionnelle appelée $E[\rho(\vec{r})]$ qui correspond à l'énergie de l'état fondamental si la densité $\rho(\vec{r})$ est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$, donc qui minimise cette fonctionnelle.

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{Ne}[\rho(\vec{r})] + \underbrace{E_{ee}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})]}_{F_{HK}[\rho(\vec{r})]} \quad (\text{A.3})$$

Le terme de l'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ rend impossible la résolution du système (exception pour l'hydrogène). On utilise alors l'approximation de Hartree qui est une approximation de champ moyen.

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho(\vec{r})] &= E_{ee}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] \\ &= E_H[\rho(\vec{r})] + E_{non-cla}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

avec $E_H[\rho(\vec{r})]$ le terme Hartree qui contient le terme classique de l'interaction Coulombienne et $E_{non-cla}[\rho(\vec{r})]$ la contribution non classique qui n'est pas comprise dans le terme de Hartree.

$E_H[\rho(\vec{r})]$ est connue et peut s'écrire comme:

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{A.5})$$

$T[\rho(\vec{r})]$ et $E_{non-cla}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues.

A.1.3 L'approche de Kohn et Sham

Pour pouvoir appliquer les résultats précédents, il faut déterminer $T[\rho(\vec{r})]$ et $E_{non-cla}[\rho(\vec{r})]$. L'approche de Kohn et Sham [2] consiste à adopter la démarche suivante. On considère un système de référence sans interactions avec la même densité que le système réel: $\rho_{ref}(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$, mais avec les énergies cinétiques a priori non équivalentes: $T_{ref}[\rho(\vec{r})] \neq T[\rho(\vec{r})]$. On peut écrire pour le système réel:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + T_{ref}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{A.6})$$

avec $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le terme d'échange-correlation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \underbrace{(E_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})])}_{E_{non-cla}[\rho(\vec{r})]} + (T[\rho(\vec{r})] - T_{ref}[\rho(\vec{r})]) \quad (\text{A.7})$$

En utilisant ces équations, on peut écrire:

$$E[\rho(\vec{r})] = E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + T_{ref}[\rho(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{A.8})$$

D'après le principe variationnel et en utilisant les contraintes: $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ (densité normalisée) et $\int \Psi_i(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}$ (fonctions d'ondes orthnormées) ainsi que l'Eq. A.8, on obtient les équations de Kohn-Sham pour chaque Ψ_i donc chaque état électronique i :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \underbrace{V_{Ne}(\vec{r}_i) + V_H[\rho(\vec{r}_i)] + V_{xc}[\rho(\vec{r}_i)]}_{V_{eff}(\vec{r}_i)}\right)\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i \quad (\text{A.9})$$

où:

$$V_{Ne}(\vec{r}_i) = - \sum_k^M \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (\text{A.10})$$

$$V_H[\rho(\vec{r}_i)] = \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j \quad (\text{A.11})$$

$$V_{xc}[\rho(\vec{r}_i)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r}_i)]}{\delta \rho(\vec{r}_i)} \quad (\text{A.12})$$

A.1.4 Énergie d'échange et de corrélation ($E_{xc}[\rho(\vec{r})]$)

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ correspond à la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation. Sa détermination exacte est généralement impossible, il est nécessaire d'effectuer des approximations.

Pour l'obtenir, il existe différentes méthodes. Une méthode consiste à paramétrer la fonctionnelle à l'aide d'un grand nombre de résultats expérimentaux. La seconde méthode se base sur les contraintes universelles d'une fonctionnelle (la normalisation, la minimisation, le comportement asymptotique, etc.). Souvent ces deux approches sont combinées.

- LDA ("Local Density Approximation"):

On considère que la densité varie peu. On peut construire une fonctionnelle avec une dépendance locale de la densité. L'énergie d'échange et de corrélation peut alors s'écrire comme une somme d'une contribution d'échange et d'une contribution de corrélation. Le terme d'échange pour un gaz homogène d'électrons est connu et donné par la fonctionnelle de l'énergie d'échange de Dirac [3]. Le terme de corrélation est estimé par des calculs de Monte Carlo quantiques, donc nécessitant des paramètres qui sont ensuite interpolés pour obtenir une solution analytique. Il existe différentes versions de ce terme.

- GGA ("Generalized Gradient Approximation"):

Pour chaque point, on considère la densité électronique et son gradient. Il existe plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation GGA, ici on utilise celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [4] [5].

- Hybrid GGA:

Il s'agit d'une fonctionnelle GGA où une partie du terme d'échange est évaluée avec la méthode de Hartree-Fock [6] (la partie d'échange étant plus importante). Il existe également des hybrid meta-GGA, qui utilisent la fonctionnelle meta-GGA. Dans cette fonctionnelle, on utilise la densité, son gradient (dérivée) et son Laplacien (dérivée seconde).

La LDA est l'approximation la plus simple. Pour des systèmes intermétalliques, il est préférable de travailler avec la fonctionnelle GGA, en raison de l'inhomogénéité de la densité électronique (atomes d'aluminium et

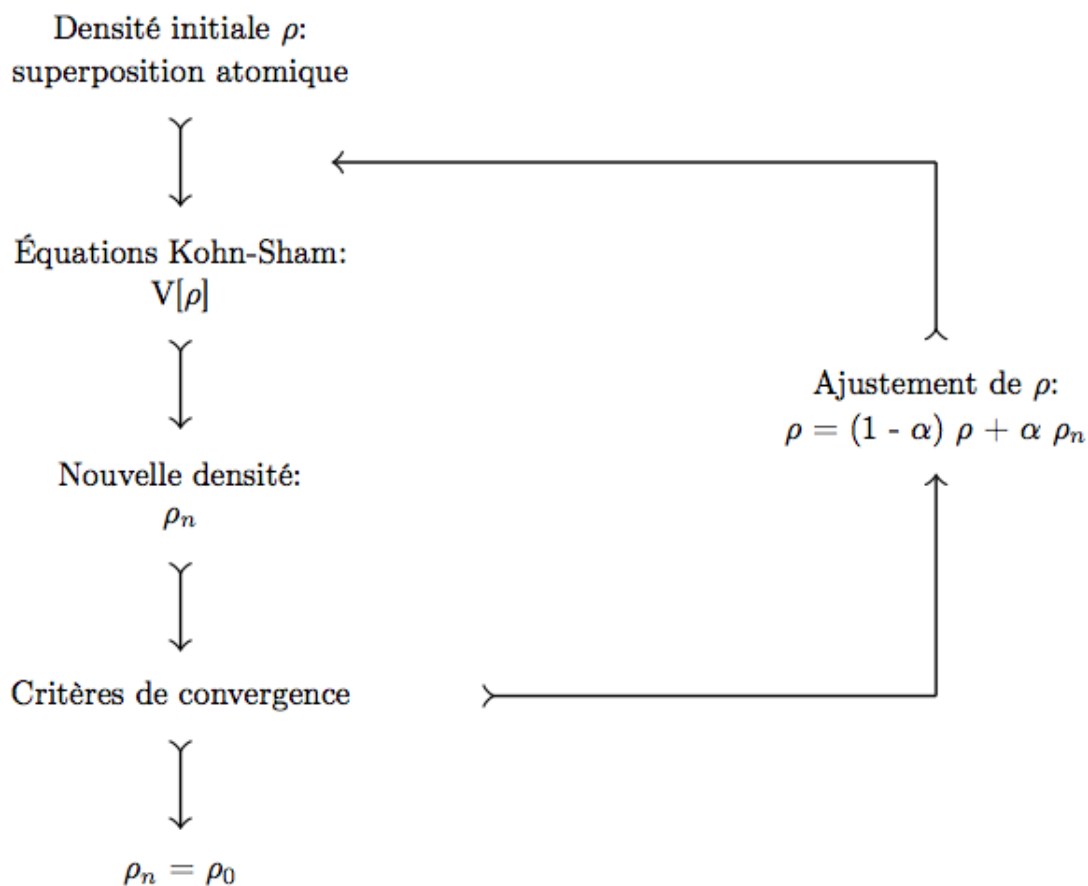


FIGURE A.1: Itérations auto-cohérentes.

de cobalt dans notre cas). La fonctionnelle PBE-GGA est utilisée car elle est bien adaptée à notre travail qui comprend des calculs sur des systèmes massifs, sur des surfaces jusqu'à des calculs de propriétés d'adsorption [7]. Une alternative aurait été d'utiliser la fonctionnelle PW91-GGA [8].

A.1.5 Itérations auto-cohérentes

Puisque les potentiels, dans l'Eq. A.9 dépendent de $\rho(\vec{r})$, il faut résoudre cette équation de manière auto-cohérente. Les itérations auto-cohérentes sont détaillées dans Fig. A.1

A.2 Implémentation numérique

En pratique, on utilise le code Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP) [9] [10] [11] [12] [13] implémenté sur le cluster de l'IJL et sur le cluster de l'IDRIS (Institut du développement et des ressources en informatique scientifique [14]). L'implémentation numérique engendre des approximations supplémentaires.

A.2.1 Maillage de l'espace réciproque

En travaillant avec des systèmes périodiques, on a des invariances de translations. Donc il existe un nombre quantique associé, ici k le vecteur d'onde de Bloch. On peut écrire, d'après le théorème de Bloch:

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{A.13})$$

avec $u_{nk}(\vec{r})$ la partie périodique liée à la maille et à sa périodicité, n l'indice correspondant à la bande.

On considère uniquement la première zone de Brillouin. On exprime les $\Psi_{nk}(\vec{r})$ en les écrivant dans une base finie de fonctions d'ondes planes:

$$\Psi_n(\vec{r}) = \sum_k u_{nk}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{A.14})$$

On peut indexer les états électroniques, $|\Psi_{nk}\rangle$. Si \vec{R} est un vecteur de translation laissant invariant \hat{H} alors on peut écrire $\Psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = \Psi_{nk}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{R}}$, \vec{k} étant un vecteur dans la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque.

Pour obtenir ρ , il faut faire l'intégrale sur toute la première zone de Brillouin. Numériquement, l'intégration sur k correspond à une somme discrète de points k pondérés (poids w_k avec $\sum_k w_k = 1$):

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum_n \int_{BZ} f_{nk} |\Psi_{nk}(\vec{r})|^2 d\vec{k} \quad (\text{A.15})$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum_n \sum_k w_{nk} f_{nk} |\Psi_{nk}(\vec{r})|^2 d\vec{k} \quad (\text{A.16})$$

avec f_{nk} les taux d'occupation, nombre d'électrons dans l'état nk et Ω_{BZ} le volume de la première zone de Brillouin.

On peut alors étudier l'énergie totale du système en fonction de la densité du maillage (Fig. A.2). En utilisant une grille de $(8 \times 8 \times 8)$, on a une précision inférieure à 1 meV (0.53 meV) sur le système massif Al_5Co_2 . En augmentant la densité du maillage, on augmente considérablement le temps de calcul.

A.2.2 La fonction d'occupation électronique ("smearing")

Les intégrales évoquées précédemment font intervenir des fonctions discontinues au niveau de Fermi (f_{nk}). Dans les systèmes métalliques, les bandes d'énergie sont partiellement remplies à proximité de E_F . Pour des raisons de convergence, l'évaluation des intégrales considérées nécessite un maillage de points k dense, or c'est couteux en temps. La solution est de remplacer la fonction d'occupation électronique de Fermi à 0 K (fonction "marche", Θ) par une fonction plus lisse:

$$\sum_{nk} \omega_{nk} \epsilon_{nk} \Theta(\epsilon_{nk} - \mu) \rightarrow \sum_{nk} \omega_{nk} \epsilon_{nk} f\left(\frac{\epsilon_{nk} - \mu}{\sigma}\right).$$

On peut remplacer Θ par une fonction Fermi-Dirac: $f = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{\sigma}} + 1}$ avec σ vue comme la largeur à mi-hauteur

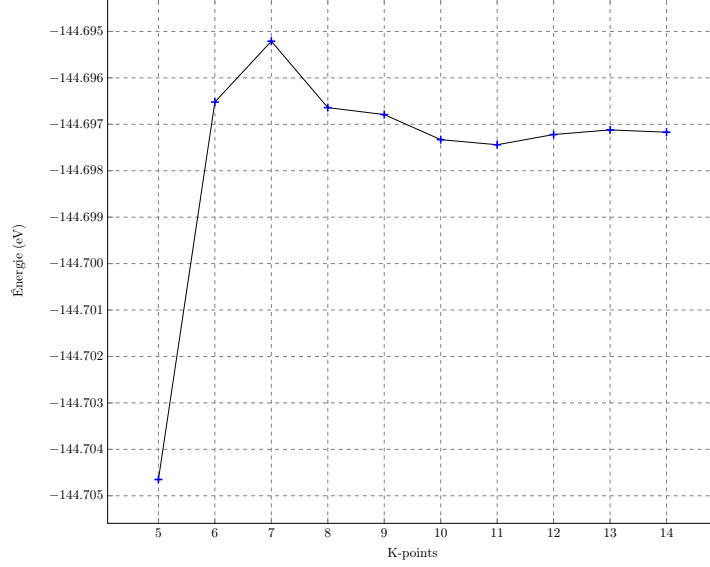


FIGURE A.2: Énergie totale d'une maille (système massif avec 28 atomes) en fonction de la densité du maillage de points k. Indice "x" en abscisse correspond à un maillage (x×x×x).

de la fonction de lissage, ou une gaussienne, ou encore une fonction de Methfessel et Paxton [15]. Dans ce dernier cas, on a: $f = \frac{1}{2}(1 - erf(x))$, avec $erf()$ la fonction d'erreur.

On obtient par le calcul l'énergie libre $F(\sigma)$ avec une faible déviation de E_0 . Par extrapolation, on peut obtenir $F(\sigma \rightarrow 0)$, voir section D.1. Pour des systèmes Al-Co, différents tests ont été réalisés [16] [17], et des valeurs pour σ de 0.1 à 0.2 ont été choisies afin d'obtenir des résultats adéquats tout en optimisant le temps de calcul nécessaire.

A.2.3 Définition de la taille de la base d'ondes planes (E_{cut})

On a vu précédemment que Ψ_{nk} est exprimé dans une base finie d'ondes planes (Eqs. A.13 et A.14). Les coefficients $u_{nk}(\vec{r})$ peuvent être écrits comme une série de Fourier:

$$u_{nk}(\vec{r}) = \sum_G \nu_{nk}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{A.17})$$

avec \vec{G} qui couvre tous les vecteurs de l'espace réciproque et $\nu_{nk}(\vec{G})$ les composantes dans l'espace réciproque.

En pratique, cette somme est limitée en taille, seules les ondes planes avec une énergie cinétique inférieure à E_{cut} sont conservées:

$$\frac{1}{2}|\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{A.18})$$

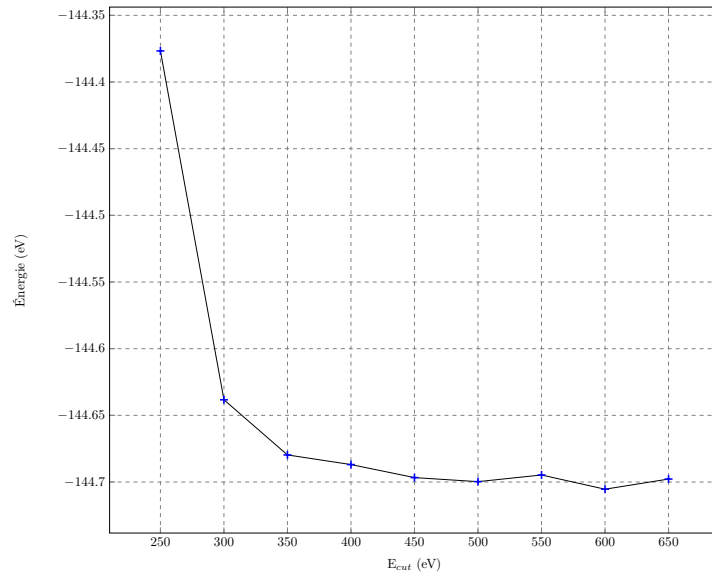


FIGURE A.3: Énergie totale d'une maille (système massif avec 28 atomes) en fonction de l'énergie de cut-off (E_{cut}).

Des tests ont été réalisés sur le système massif Al_5Co_2 . On fixe la densité de points k à $(6 \times 6 \times 6)$ et $(8 \times 8 \times 8)$ et on évalue l'énergie totale du système en fonction du critère E_{cut} (Fig. A.3). On choisit $E_{cut} = 450$ eV, ce qui implique une précision d'environ 1 meV (1.09 meV) pour l'énergie totale calculée.

Finalement, une précision totale de 1.62 meV, soit $0.06 \text{ meV} \cdot \text{atome}^{-1}$ est obtenue avec nos critères pour le maillage de points k et pour E_{cut} .

A.2.4 Pseudo-potentiels, PAW

La résolution des équations précédentes requiert également la connaissance de la structure électronique des éléments du système. Pour alléger les calculs, on utilise l'approximation "Frozen Core". En effet, on peut considérer que seuls les électrons de valence influent sur les propriétés physiques d'un composé. Ainsi, seuls les électrons de valence sont pris en compte dans le calcul. De plus, on utilise généralement une approximation pour les potentiels les décrivant - les pseudo-potentiels - identiques aux potentiels réels loin du noyau mais simplifiés au voisinage du noyau (Fig. A.4).

Nous avons utilisé les pseudo-potentiels PAW ("Projected Augmented Waves") proposés par Blöchl [19]. Ces pseudo-potentiels présentent l'avantage de reconstruire un potentiel de type "all-electron" au voisinage des atomes.

En pratique, ce sont les fichiers POTCARs qui comprennent toutes ces informations. Le Tab. A.1 liste les éléments étudiés dans notre travail.

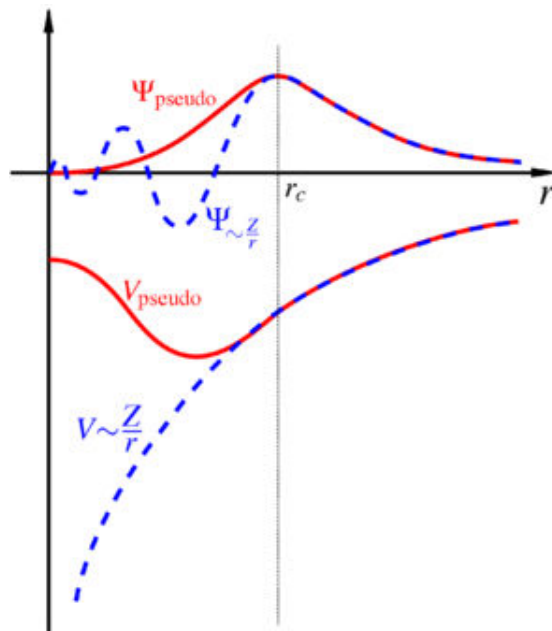


FIGURE A.4: Fonction/pseudo-fonction d'onde et potentiel/pseudo-potential en fonction du rayon d'un atome, avec r_c le rayon au delà duquel le pseudo-potential est similaire au potential réel. Source: [18]

TABLEAU A.1: Configurations électroniques.

Élément	Configuration électronique	Nombre d'électrons de valence
Al	[Ne] $3s^2 3p^1$	3
Co	[Ar] $3d^7 4s^2$	9
C	[He] $2s^2 2p^2$	4
H	$1s^1$	1

A.3 Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3] P. A. M. Dirac, Proc. Royal Soc. London. Series A **123**, 714 (1929).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1997).
- [6] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [7] S. Kurth, J. P. Perdew, and P. Blaha, Inter. J. of Q. Chem. **75**, 889 (1999).
- [8] K. Burke, J. P. Perdew, and Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory*, edited by J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Springer US, New York, 1998), pp. 81–111.
- [9] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).

- [10] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
- [11] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [12] G. Kresse and J. Furthmüller, J. Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
- [13] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [14] "<http://www.idris.fr/>".
- [15] M. Methfessel and A. T. Paxton, Phys. Rev. B **40**, 3616 (1989).
- [16] S. A. Villaseca, Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [17] A. Benali, Ph.D. thesis, Toulouse, 2010.
- [18] "<https://en.wikipedia.org/wiki/Pseudopotential>".
- [19] P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).

Appendice B

Modèle statistique

B.1 Équations de base	135
B.2 Réactions possibles	139
B.3 Cas d'un composé non-stœchiométrique	144
B.4 Potentiels chimiques	149
B.5 Références	150

B.1 Équations de base

Cet appendice a pour but de détailler la procédure utilisée afin de déterminer les défauts constitutionnels, défauts thermiques et les potentiels chimiques. Pour rappel, ce travail est basé sur un modèle statistique élaboré par Hagen et Finnis [1] en 1998. Des exemples d'application peuvent être trouvés dans les Refs suivantes: [2] [3] [4].

On rappelle qu'il existe 5 positions inéquivalentes (Tab. 0.1): 3 sites d'Al et 2 sites de Co. Les atomes d'Al se situent sur un sous-réseau appelée α et les atomes de Co sur un sous-réseau β . Par la suite on notera $\alpha_{1,2,3}$ les sous-réseaux des 3 positions inéquivalentes des atomes d'Al et $\beta_{1,2}$ les sous-réseaux des 2 positions inéquivalentes des atomes de Co. Chaque site de chaque sous-réseau peut être occupé par son propre atome, un atome de l'autre sous-réseau ou être inoccupé. Cela fait un total de 15 situations à considérer et donc 15 concentrations associées:

- situations initiales:

$c_{Al}^{\alpha_1}$ correspond à un Al sur la position α_1

$c_{Al}^{\alpha_2}$ correspond à un Al sur la position α_2

$c_{Al}^{\alpha_3}$ correspond à un Al sur la position α_3

$c_{Co}^{\beta_1}$ correspond à un Co sur la position β_1

$c_{Co}^{\beta_2}$ correspond à un Co sur la position β_2

- lacunes:

$c_V^{\alpha_1}$ correspond à une lacune d'Al sur la position α_1

$c_V^{\alpha_2}$ correspond à une lacune d'Al sur la position α_2

$c_V^{\alpha_3}$ correspond à une lacune d'Al sur la position α_3

$c_V^{\beta_1}$ correspond à une lacune de Co sur la position β_1

$c_V^{\beta_2}$ correspond à une lacune de Co sur la position β_2

- antisites:

$c_{Al}^{\beta_1}$ correspond à un antisite d'Al sur la position β_1

$c_{Al}^{\beta_2}$ correspond à un antisite d'Al sur la position β_2

$c_{Co}^{\alpha_1}$ correspond à un antisite de Co sur la position α_1

$c_{Co}^{\alpha_2}$ correspond à un antisite de Co sur la position α_2

$c_{Co}^{\alpha_3}$ correspond à un antisite de Co sur la position α_3

Pour le sous-réseau α_1 , le nombre de sites vaut $N^{\alpha_1} = 2N$ (toujours d'après Tab. 0.1), $N^{\alpha_2} = 6N$, $N^{\alpha_3} = 12N$, $N^{\beta_1} = 2N$ et $N^{\beta_2} = 6N$.

Le nombre de sites sur un sous-réseau donné dépend de N ("formulae units", le nombre d' $Al_{20}Co_8$ utilisés) et peut varier en fonction de la création ou annihilation de lacunes en fonction de la température ou stœchiométrie.

La somme de c_V , de c_{Al} et c_{Co} pour un même site doit être égale à 1. Ceci signifie que des défauts d'ordres supérieurs comme les doubles ou triples défauts ne sont pas pris en compte dans ce modèle. Les 5 sites inéquivalents donnent donc lieu à 5 contraintes:

$$\begin{aligned}
 c_{Al}^{\alpha_1} + c_{Co}^{\alpha_1} + c_V^{\alpha_1} &= 1 \\
 c_{Al}^{\alpha_2} + c_{Co}^{\alpha_2} + c_V^{\alpha_2} &= 1 \\
 c_{Al}^{\alpha_3} + c_{Co}^{\alpha_3} + c_V^{\alpha_3} &= 1 \\
 c_{Al}^{\beta_1} + c_{Co}^{\beta_1} + c_V^{\beta_1} &= 1 \\
 c_{Al}^{\beta_2} + c_{Co}^{\beta_2} + c_V^{\beta_2} &= 1
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

Les nombres d'atomes d'Al et de Co sont supposés constants, on se place dans l'ensemble canonique et on a donc 2 contraintes supplémentaires:

$$\begin{aligned}
 N(2c_{Al}^{\alpha_1} + 6c_{Al}^{\alpha_2} + 12c_{Al}^{\alpha_3} + 2c_{Al}^{\beta_1} + 6c_{Al}^{\beta_2}) &= n_{Al} \\
 N(2c_{Co}^{\alpha_1} + 6c_{Co}^{\alpha_2} + 12c_{Co}^{\alpha_3} + 2c_{Co}^{\beta_1} + 6c_{Co}^{\beta_2}) &= n_{Co}
 \end{aligned} \tag{B.2}$$

avec n_{Al} et n_{Co} fixés.

Nous avons donc un total 16 inconnues (15 concentrations et N) et 7 contraintes. On peut écrire l'énergie du système parfait (sans défauts) comme:

$$E_{Al_{20}Co_8} = 2e_{Al}^{\alpha_1} + 6e_{Al}^{\alpha_2} + 12e_{Al}^{\alpha_3} + 2e_{Co}^{\beta_1} + 6e_{Co}^{\beta_2} \quad (B.3)$$

avec $e_x^{\alpha_j}$ l'énergie de l'atome x sur le sous-réseau α_j

En utilisant la même nomenclature, on peut écrire l'énergie du système avec un défaut comme:

$$\begin{aligned} E = & 2N(c_{Al}^{\alpha_1}e_{Al}^{\alpha_1} + c_{Co}^{\alpha_1}e_{Co}^{\alpha_1} + c_V^{\alpha_1}e_V^{\alpha_1}) + 6N(c_{Al}^{\alpha_2}e_{Al}^{\alpha_2} + c_{Co}^{\alpha_2}e_{Co}^{\alpha_2} + c_V^{\alpha_2}e_V^{\alpha_2}) \\ & + 12N(c_{Al}^{\alpha_3}e_{Al}^{\alpha_3} + c_{Co}^{\alpha_3}e_{Co}^{\alpha_3} + c_V^{\alpha_3}e_V^{\alpha_3}) + 2N(c_{Al}^{\beta_1}e_{Al}^{\beta_1} + c_{Co}^{\beta_1}e_{Co}^{\beta_1} + c_V^{\beta_1}e_V^{\beta_1}) \\ & + 6N(c_{Al}^{\beta_2}e_{Al}^{\beta_2} + c_{Co}^{\beta_2}e_{Co}^{\beta_2} + c_V^{\beta_2}e_V^{\beta_2}) \end{aligned} \quad (B.4)$$

L'enthalpie est donnée par: $H = E + pV$, c'est-à-dire: $h_i^{\alpha_j} = e_i^{\alpha_j} + p \Omega_i^{\alpha_j}$ pour un sous-réseau α_j donné et avec p la pression et $\Omega_i^{\alpha_j}$ le volume molaire partiel. Ce qui donne:

$$\begin{aligned} H = & 2N(c_{Al}^{\alpha_1}h_{Al}^{\alpha_1} + c_{Co}^{\alpha_1}h_{Co}^{\alpha_1} + c_V^{\alpha_1}h_V^{\alpha_1}) + 6N(c_{Al}^{\alpha_2}h_{Al}^{\alpha_2} + c_{Co}^{\alpha_2}h_{Co}^{\alpha_2} + c_V^{\alpha_2}h_V^{\alpha_2}) \\ & + 12N(c_{Al}^{\alpha_3}h_{Al}^{\alpha_3} + c_{Co}^{\alpha_3}h_{Co}^{\alpha_3} + c_V^{\alpha_3}h_V^{\alpha_3}) + 2N(c_{Al}^{\beta_1}h_{Al}^{\beta_1} + c_{Co}^{\beta_1}h_{Co}^{\beta_1} + c_V^{\beta_1}h_V^{\beta_1}) \\ & + 6N(c_{Al}^{\beta_2}h_{Al}^{\beta_2} + c_{Co}^{\beta_2}h_{Co}^{\beta_2} + c_V^{\beta_2}h_V^{\beta_2}) \end{aligned} \quad (B.5)$$

Les $\Omega_i^{\alpha_j}$ peuvent être négligés ici car la pression n'influe peu sur les concentrations de défauts (aux pressions habituelles). Les calculs sans considérer les changements de volume sont déjà suffisamment longs et coûteux, étant donné que l'on utilise une super-cellule ($N = 8$) du système massif et donc des systèmes avec environ 224 atomes.

L'entropie de configuration (on néglige l'entropie de vibration et électronique) est obtenue et prend la forme:

$$\begin{aligned} S = & -Nk_b[2(c_{Al}^{\alpha_1} \ln c_{Al}^{\alpha_1} + c_{Co}^{\alpha_1} \ln c_{Co}^{\alpha_1} + c_V^{\alpha_1} \ln c_V^{\alpha_1}) + 6(c_{Al}^{\alpha_2} \ln c_{Al}^{\alpha_2} + c_{Co}^{\alpha_2} \ln c_{Co}^{\alpha_2} + c_V^{\alpha_2} \ln c_V^{\alpha_2}) \\ & + 12(c_{Al}^{\alpha_3} \ln c_{Al}^{\alpha_3} + c_{Co}^{\alpha_3} \ln c_{Co}^{\alpha_3} + c_V^{\alpha_3} \ln c_V^{\alpha_3}) + 2(c_{Al}^{\beta_1} \ln c_{Al}^{\beta_1} + c_{Co}^{\beta_1} \ln c_{Co}^{\beta_1} + c_V^{\beta_1} \ln c_V^{\beta_1}) \\ & + 6(c_{Al}^{\beta_2} \ln c_{Al}^{\beta_2} + c_{Co}^{\beta_2} \ln c_{Co}^{\beta_2} + c_V^{\beta_2} \ln c_V^{\beta_2})] \end{aligned} \quad (B.6)$$

Avec les expressions précédentes, on peut écrire l'énergie de Gibbs: $G = H - TS$.

Calculer les concentrations en défaut revient alors à minimiser l'énergie de Gibbs G (ou F , l'énergie libre car p est négligée). Pour cela, on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

Pour chaque sous-réseau, on estime les 3 concentrations avec les 2 contraintes associées à ce sous-réseau (coefficient λ pour l'Eq. B.1 et coefficient μ pour l'Eq. B.2):

$$2Nh_{Al}^{\alpha_1} + 2Nk_bT(1 + \ln c_{Al}^{\alpha_1}) - \lambda^{\alpha_1} - 2N\mu_{Al} = 0 \quad (\text{B.7a})$$

$$2Nh_{Co}^{\alpha_1} + 2Nk_bT(1 + \ln c_{Co}^{\alpha_1}) - \lambda^{\alpha_1} - 2N\mu_{Co} = 0 \quad (\text{B.7b})$$

$$2Nh_V^{\alpha_1} + 2Nk_bT(1 + \ln c_V^{\alpha_1}) - \lambda^{\alpha_1} = 0 \quad (\text{B.7c})$$

$$6Nh_{Al}^{\alpha_2} + 6Nk_bT(1 + \ln c_{Al}^{\alpha_2}) - \lambda^{\alpha_2} - 6N\mu_{Al} = 0 \quad (\text{B.7d})$$

$$6Nh_{Co}^{\alpha_2} + 6Nk_bT(1 + \ln c_{Co}^{\alpha_2}) - \lambda^{\alpha_2} - 6N\mu_{Co} = 0 \quad (\text{B.7e})$$

$$6Nh_V^{\alpha_2} + 6Nk_bT(1 + \ln c_V^{\alpha_2}) - \lambda^{\alpha_2} = 0 \quad (\text{B.7f})$$

$$12Nh_{Al}^{\alpha_3} + 12Nk_bT(1 + \ln c_{Al}^{\alpha_3}) - \lambda^{\alpha_3} - 12N\mu_{Al} = 0 \quad (\text{B.7g})$$

$$12Nh_{Co}^{\alpha_3} + 12Nk_bT(1 + \ln c_{Co}^{\alpha_3}) - \lambda^{\alpha_3} - 12N\mu_{Co} = 0 \quad (\text{B.7h})$$

$$12Nh_V^{\alpha_3} + 12Nk_bT(1 + \ln c_V^{\alpha_3}) - \lambda^{\alpha_3} = 0 \quad (\text{B.7i})$$

$$2Nh_{Al}^{\beta_1} + 2Nk_bT(1 + \ln c_{Al}^{\beta_1}) - \lambda^{\beta_1} - 2N\mu_{Al} = 0 \quad (\text{B.7j})$$

$$2Nh_{Co}^{\beta_1} + 2Nk_bT(1 + \ln c_{Co}^{\beta_1}) - \lambda^{\beta_1} - 2N\mu_{Co} = 0 \quad (\text{B.7k})$$

$$2Nh_V^{\beta_1} + 2Nk_bT(1 + \ln c_V^{\beta_1}) - \lambda^{\beta_1} = 0 \quad (\text{B.7l})$$

$$6Nh_{Al}^{\beta_2} + 6Nk_bT(1 + \ln c_{Al}^{\beta_2}) - \lambda^{\beta_2} - 6N\mu_{Al} = 0 \quad (\text{B.7m})$$

$$6Nh_{Co}^{\beta_2} + 6Nk_bT(1 + \ln c_{Co}^{\beta_2}) - \lambda^{\beta_2} - 6N\mu_{Co} = 0 \quad (\text{B.7n})$$

$$6Nh_V^{\beta_2} + 6Nk_bT(1 + \ln c_V^{\beta_2}) - \lambda^{\beta_2} = 0 \quad (\text{B.7o})$$

La pression étant négligée, $H = E$. Les énergies de formation de défauts sont calculées avec l'Eq. 1.18.

Par la suite, on aura besoin des concentrations d'Al et de Co:

$$x_{Al} = \frac{20}{28} + \delta = \frac{5}{7} + \delta \quad (\text{B.8})$$

$$x_{Co} = \frac{8}{28} - \delta = \frac{2}{7} - \delta \quad (\text{B.9})$$

avec δ la variation de stoechiométrie.

En utilisant les Eqs. B.1 et B.2 on peut exprimer le rapport des concentrations en Al et Co avec les concentrations des défauts:

$$\frac{x_{Al}}{x_{Co}} = \frac{2c_{Al}^{\alpha_1} + 6c_{Al}^{\alpha_2} + 12c_{Al}^{\alpha_3} + 2c_{Al}^{\beta_1} + 6c_{Al}^{\beta_2}}{2c_{Co}^{\alpha_1} + 6c_{Co}^{\alpha_2} + 12c_{Co}^{\alpha_3} + 2c_{Co}^{\beta_1} + 6c_{Co}^{\beta_2}} \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{x_{Al}}{x_{Co}} = \frac{2(1 - c_{Co}^{\alpha_1} - c_V^{\alpha_1}) + 6(1 - c_{Co}^{\alpha_2} - c_V^{\alpha_2}) + 12(1 - c_{Co}^{\alpha_3} - c_V^{\alpha_3}) + 2c_{Al}^{\beta_1} + 6c_{Al}^{\beta_2}}{2c_{Co}^{\alpha_1} + 6c_{Co}^{\alpha_2} + 12c_{Co}^{\alpha_3} + 2(1 - c_{Al}^{\beta_1} - c_V^{\beta_1}) + 6(1 - c_{Al}^{\beta_2} - c_V^{\beta_2})}$$

Et en combinant les 2 équations, Eqs. B.9 et B.10:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{7} - \delta\right)[2(1 - c_{Co}^{\alpha_1} - c_V^{\alpha_1}) + 6(1 - c_{Co}^{\alpha_2} - c_V^{\alpha_2}) + 12(1 - c_{Co}^{\alpha_3} - c_V^{\alpha_3}) + 2c_{Al}^{\beta_1} + 6c_{Al}^{\beta_2}] \\ & - \left(\frac{5}{7} + \delta\right)[2c_{Co}^{\alpha_1} + 6c_{Co}^{\alpha_2} + 12c_{Co}^{\alpha_3} + 2(1 - c_{Al}^{\beta_1} - c_V^{\beta_1}) + 6(1 - c_{Al}^{\beta_2} - c_V^{\beta_2})] = 0 \end{aligned} \quad (B.11)$$

On obtient après simplification:

$$\begin{aligned} & -14c_{Co}^{\alpha_1} - 42c_{Co}^{\alpha_2} - 84c_{Co}^{\alpha_3} + 14c_{Al}^{\beta_1} + 42c_{Al}^{\beta_2} - 4c_V^{\alpha_1} - 12c_V^{\alpha_2} - 24c_V^{\alpha_3} + 10c_V^{\beta_1} + 30c_V^{\beta_2} \\ & + \delta[-196 + 14c_V^{\alpha_1} + 42c_V^{\alpha_2} + 84c_V^{\alpha_3} + 14c_V^{\beta_1} + 42c_V^{\beta_2}] = 0 \end{aligned} \quad (B.12)$$

Cette expression sera utile dans la suite.

B.2 Réactions possibles

En utilisant les Eqs. B.7a et B.7c, on obtient:

$$\frac{c_{Al}^{\alpha_1}}{c_V^{\alpha_1}} = \exp[(-\beta)(-\mu_{Al} + h_{Al}^{\alpha_1} - h_V^{\alpha_1})] \quad (B.13)$$

En utilisant les Eqs. B.7b et B.7c:

$$\frac{c_{Co}^{\alpha_1}}{c_V^{\alpha_1}} = \exp[(-\beta)(-\mu_{Co} + h_{Co}^{\alpha_1} - h_V^{\alpha_1})] \quad (B.14)$$

De cette manière on obtient:

$$\frac{c_{Al}^{\alpha_1}}{c_V^{\alpha_1}} = \exp[(-\beta)(-\mu_{Al} + h_{Al}^{\alpha_1} - h_V^{\alpha_1})] \quad (\text{B.15a})$$

$$\frac{c_{Co}^{\alpha_1}}{c_V^{\alpha_1}} = \exp[(-\beta)(-\mu_{Co} + h_{Co}^{\alpha_1} - h_V^{\alpha_1})] \quad (\text{B.15b})$$

$$\frac{c_{Al}^{\alpha_2}}{c_V^{\alpha_2}} = \exp[(-\beta)(-\mu_{Al} + h_{Al}^{\alpha_2} - h_V^{\alpha_2})] \quad (\text{B.15c})$$

$$\frac{c_{Co}^{\alpha_2}}{c_V^{\alpha_2}} = \exp[(-\beta)(-\mu_{Co} + h_{Co}^{\alpha_2} - h_V^{\alpha_2})] \quad (\text{B.15d})$$

$$\frac{c_{Al}^{\alpha_3}}{c_V^{\alpha_3}} = \exp[(-\beta)(-\mu_{Al} + h_{Al}^{\alpha_3} - h_V^{\alpha_3})] \quad (\text{B.15e})$$

$$\frac{c_{Co}^{\alpha_3}}{c_V^{\alpha_3}} = \exp[(-\beta)(-\mu_{Co} + h_{Co}^{\alpha_3} - h_V^{\alpha_3})] \quad (\text{B.15f})$$

$$\frac{c_{Al}^{\beta_1}}{c_V^{\beta_1}} = \exp[(-\beta)(-\mu_{Al} + h_{Al}^{\beta_1} - h_V^{\beta_1})] \quad (\text{B.15g})$$

$$\frac{c_{Co}^{\beta_1}}{c_V^{\beta_1}} = \exp[(-\beta)(-\mu_{Co} + h_{Co}^{\beta_1} - h_V^{\beta_1})] \quad (\text{B.15h})$$

$$\frac{c_{Al}^{\beta_2}}{c_V^{\beta_2}} = \exp[(-\beta)(-\mu_{Al} + h_{Al}^{\beta_2} - h_V^{\beta_2})] \quad (\text{B.15i})$$

$$\frac{c_{Co}^{\beta_2}}{c_V^{\beta_2}} = \exp[(-\beta)(-\mu_{Co} + h_{Co}^{\beta_2} - h_V^{\beta_2})] \quad (\text{B.15j})$$

À 0 K, le composé a une stœchiométrie parfaite, $\delta = 0$. Il n'y a pas de possibilités pour qu'un défaut se forme seul sans que la composition change, ils doivent apparaître minimum par 2 (ou autres combinaisons en maintenant la composition parfaite).

Il y a 24 combinaisons ou réactions possibles, prenant en compte uniquement 2 types de défauts à la fois. Les réactions possibles sont listées dans le Tab. B.1.

Seul le défaut constitutionnel est présent à 0 K. Ceci donne 21 équations supplémentaires, appelées inter-branches (Tab. B.2), obtenues en considérant tous les défauts constitutionnels possibles. Dans ces réactions, le défaut constitutionnel est détruit et on crée un nouveau défaut.

On peut écrire:

$$\begin{aligned} (c_V^{\alpha_1})^2 (c_V^{\alpha_2})^6 (c_V^{\alpha_3})^{12} (c_V^{\beta_1})^2 (c_V^{\beta_2})^6 &= \exp[(-\beta)(2h_V^{\alpha_1} + 6h_V^{\alpha_2} + 12h_V^{\alpha_3} + 2h_V^{\beta_1} + 6h_V^{\beta_2})] \\ &= \exp[(-\beta)(2\delta H(V^{\alpha_1}) + 6\delta H(V^{\alpha_2}) + 12\delta H(V^{\alpha_3}) \\ &\quad + 2\delta H(V^{\beta_1}) + 6\delta H(V^{\beta_2}) + H_{mol})] \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

TABLEAU B.2: Réactions appelées inter-branches utilisant la présence d'un défaut constitutionnel à basse température pour former un nouveau défaut.

Défauts réactions + 21 inter-branches (en utilisant le défaut constitutionnel)	Enthalpies réactions	Équations équilibre
20 Al ^{β1} → 28 V ^{β1}	$h_{25} = 28\delta H(V^{\beta 1}) - 20\delta H(Al^{\beta 1}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\beta 1})^{28} (c_{Al}^{\alpha 1})^2 (c_{Al}^{\alpha 2})^6 (c_{Al}^{\alpha 3})^{12} (c_{Co}^{\beta 2})^6}{(c_{Al}^{\beta 1})^{20} (c_{Co}^{\beta 1})^6} = \exp(-\beta)(h_{25})$
20 Al ^{β1} → 28 V ^{β2}	$h_{26} = 28\delta H(V^{\beta 2}) - 20\delta H(Al^{\beta 1}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\beta 2})^{28} (c_{Al}^{\beta 1})^{22} (c_{Al}^{\alpha 1})^2 (c_{Al}^{\alpha 2})^6 (c_{Co}^{\beta 2})^{12}}{(c_{Al}^{\beta 1})^{20} (c_{Co}^{\beta 2})^{22}} = \exp(-\beta)(h_{26})$
20 Al ^{β2} → 28 V ^{β1}	$h_{27} = 28\delta H(V^{\beta 1}) - 20\delta H(Al^{\beta 2}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\beta 1})^{28} (c_{Co}^{\beta 2})^{26} (c_{Al}^{\alpha 1})^2 (c_{Al}^{\alpha 2})^6 (c_{Co}^{\beta 2})^{12}}{(c_{Al}^{\beta 2})^{20} (c_{Al}^{\beta 1})^{26}} = \exp(-\beta)(h_{27})$
20 Al ^{β2} → 28 V ^{β2}	$h_{28} = 28\delta H(V^{\beta 2}) - 20\delta H(Al^{\beta 2}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\beta 2})^{28} (c_{Al}^{\alpha 1})^2 (c_{Al}^{\alpha 2})^6 (c_{Al}^{\alpha 3})^{12} (c_{Co}^{\beta 1})^2}{(c_{Al}^{\beta 2})^{20} (c_{Co}^{\beta 2})^2} = \exp(-\beta)(h_{28})$
1 V ^{β1} → 1 V ^{β2}	$h_{29} = \delta H(V^{\beta 2}) - \delta H(V^{\beta 1})$	$\frac{c_V^{\beta 2} c_{Co}^{\beta 1}}{c_{Co}^{\beta 2} c_V^{\beta 1}} = \exp(-\beta)(h_{29})$
1 Al ^{β1} → 1 Al ^{β2}	$h_{30} = \delta H(Al^{\beta 2}) - \delta H(Al^{\beta 1})$	$\frac{c_{Al}^{\beta 2} c_{Co}^{\beta 1}}{c_{Al}^{\beta 1} c_{Co}^{\beta 2}} = \exp(-\beta)(h_{30})$
8 Co ^{α1} → 28 V ^{α1}	$h_{31} = 28\delta H(V^{\alpha 1}) - 8\delta H(Co^{\alpha 1}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\alpha 1})^{28} (c_{Al}^{\alpha 2})^6 (c_{Al}^{\alpha 3})^{12} (c_{Co}^{\beta 1})^2 (c_{Co}^{\beta 2})^6}{(c_{Co}^{\alpha 1})^8 (c_{Al}^{\alpha 1})^{18}} = \exp(-\beta)(h_{31})$
8 Co ^{α1} → 28 V ^{α2}	$h_{32} = 28\delta H(V^{\alpha 2}) - 8\delta H(Co^{\alpha 1}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\alpha 2})^{28} (c_{Al}^{\alpha 1})^{10} (c_{Al}^{\alpha 3})^{12} (c_{Co}^{\beta 1})^2 (c_{Co}^{\beta 2})^6}{(c_{Co}^{\alpha 1})^8 (c_{Al}^{\alpha 2})^{22}} = \exp(-\beta)(h_{32})$
8 Co ^{α1} → 28 V ^{α3}	$h_{33} = 28\delta H(V^{\alpha 3}) - 8\delta H(Co^{\alpha 1}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\alpha 3})^{28} (c_{Al}^{\alpha 1})^{10} (c_{Al}^{\alpha 2})^6 (c_{Co}^{\beta 1})^2 (c_{Co}^{\beta 2})^6}{(c_{Co}^{\alpha 1})^8 (c_{Al}^{\alpha 3})^{16}} = \exp(-\beta)(h_{33})$
8 Co ^{α2} → 28 V ^{α1}	$h_{34} = 28\delta H(V^{\alpha 1}) - 8\delta H(Co^{\alpha 2}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\alpha 1})^{28} (c_{Al}^{\alpha 2})^{14} (c_{Al}^{\alpha 3})^{12} (c_{Co}^{\beta 1})^2 (c_{Co}^{\beta 2})^6}{(c_{Co}^{\alpha 2})^8 (c_{Al}^{\alpha 1})^{26}} = \exp(-\beta)(h_{34})$
8 Co ^{α2} → 28 V ^{α2}	$h_{35} = 28\delta H(V^{\alpha 2}) - 8\delta H(Co^{\alpha 2}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\alpha 2})^{28} (c_{Al}^{\alpha 1})^2 (c_{Al}^{\alpha 3})^{12} (c_{Co}^{\beta 1})^2 (c_{Co}^{\beta 2})^6}{(c_{Co}^{\alpha 2})^8 (c_{Al}^{\alpha 2})^{14}} = \exp(-\beta)(h_{35})$
8 Co ^{α2} → 28 V ^{α3}	$h_{36} = 28\delta H(V^{\alpha 3}) - 8\delta H(Co^{\alpha 2}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\alpha 3})^{28} (c_{Al}^{\alpha 2})^{14} (c_{Al}^{\alpha 1})^2 (c_{Co}^{\beta 1})^2 (c_{Co}^{\beta 2})^6}{(c_{Co}^{\alpha 2})^8 (c_{Al}^{\alpha 3})^{16}} = \exp(-\beta)(h_{36})$
8 Co ^{α3} → 28 V ^{α1}	$h_{37} = 28\delta H(V^{\alpha 1}) - 8\delta H(Co^{\alpha 3}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\alpha 1})^{28} (c_{Al}^{\alpha 3})^{20} (c_{Al}^{\alpha 2})^6 (c_{Co}^{\beta 1})^2 (c_{Co}^{\beta 2})^6}{(c_{Co}^{\alpha 3})^8 (c_{Al}^{\alpha 1})^{26}} = \exp(-\beta)(h_{37})$
8 Co ^{α3} → 28 V ^{α2}	$h_{38} = 28\delta H(V^{\alpha 2}) - 8\delta H(Co^{\alpha 3}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\alpha 2})^{28} (c_{Al}^{\alpha 3})^{20} (c_{Al}^{\alpha 1})^2 (c_{Co}^{\beta 1})^2 (c_{Co}^{\beta 2})^6}{(c_{Co}^{\alpha 3})^8 (c_{Al}^{\alpha 2})^{22}} = \exp(-\beta)(h_{38})$
8 Co ^{α3} → 28 V ^{α3}	$h_{39} = 28\delta H(V^{\alpha 3}) - 8\delta H(Co^{\alpha 3}) + H_{mol}$	$\frac{(c_V^{\alpha 3})^{28} (c_{Al}^{\alpha 1})^2 (c_{Al}^{\alpha 2})^6 (c_{Co}^{\beta 1})^2 (c_{Co}^{\beta 2})^6}{(c_{Co}^{\alpha 3})^8 (c_{Al}^{\alpha 3})^8} = \exp(-\beta)(h_{39})$
1 V ^{α1} → 1 V ^{α2}	$h_{40} = \delta H(V^{\alpha 2}) - \delta H(V^{\alpha 1})$	$\frac{c_V^{\alpha 2} c_{Al}^{\alpha 1}}{c_{Al}^{\alpha 2} c_V^{\alpha 1}} = \exp(-\beta)(h_{40})$
1 V ^{α1} → 1 V ^{α3}	$h_{41} = \delta H(V^{\alpha 3}) - \delta H(V^{\alpha 1})$	$\frac{c_V^{\alpha 3} c_{Al}^{\alpha 1}}{c_{Al}^{\alpha 3} c_V^{\alpha 1}} = \exp(-\beta)(h_{40})$
1 V ^{α2} → 1 V ^{α3}	$h_{42} = \delta H(V^{\alpha 3}) - \delta H(V^{\alpha 2})$	$\frac{c_V^{\alpha 3} c_{Al}^{\alpha 2}}{c_{Al}^{\alpha 3} c_V^{\alpha 2}} = \exp(-\beta)(h_{40})$
1 Co ^{α1} → 1 Co ^{α2}	$h_{43} = \delta H(Co^{\alpha 2}) - \delta H(Co^{\alpha 1})$	$\frac{c_{Co}^{\alpha 2} c_{Al}^{\alpha 1}}{c_{Al}^{\alpha 2} c_{Co}^{\alpha 1}} = \exp(-\beta)(h_{43})$
1 Co ^{α1} → 1 Co ^{α3}	$h_{44} = \delta H(Co^{\alpha 3}) - \delta H(Co^{\alpha 1})$	$\frac{c_{Co}^{\alpha 3} c_{Al}^{\alpha 1}}{c_{Al}^{\alpha 3} c_{Co}^{\alpha 1}} = \exp(-\beta)(h_{44})$
1 Co ^{α2} → 1 Co ^{α3}	$h_{45} = \delta H(Co^{\alpha 3}) - \delta H(Co^{\alpha 2})$	$\frac{c_{Co}^{\alpha 3} c_{Al}^{\alpha 2}}{c_{Al}^{\alpha 3} c_{Co}^{\alpha 2}} = \exp(-\beta)(h_{45})$

où $\delta H(V^{\alpha 1}) = h_V^{\alpha 1} - h_{Al}^{\alpha 1}$ est obtenu en utilisant:

$$h_V^{\alpha 1} = H(N, V^{\alpha 1}) - H(N) + h_{Al}^{\alpha 1} \quad (B.17)$$

$$h_V^{\alpha 1} = \delta H(V^{\alpha 1}) + h_{Al}^{\alpha 1} \quad (B.18)$$

H_{mol} dans Eq. B.16 correspond à:

$$H_{mol} = H_{Al_{20}Co_8} = 2h_{Al}^{\alpha 1} + 6h_{Al}^{\alpha 2} + 12h_{Al}^{\alpha 3} + 2h_{Co}^{\beta 1} + 6h_{Co}^{\beta 2} \quad (B.19)$$

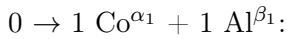
Dans la suite, on essaiera d'exprimer les concentrations en fonction des $\delta H(X^\xi)$ qui sont connus.

Les tableaux ci-dessus sont obtenus par la méthode suivante.

But: il reste uniquement les concentrations des défauts de la réaction, les μ s'annulent et uniquement les δH

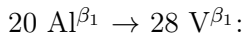
restent et sont connus (éventuellement H_{mol} qui est connu et $c_{Al}^{\alpha_j}$ et $c_{Co}^{\beta_1}$ connus également).

Exemple complet donné pour la réaction:



$$\begin{aligned} \frac{c_{Co}^{\alpha_1} c_{Al}^{\beta_1} c_V^{\alpha_1} c_V^{\beta_1}}{c_V^{\alpha_1} c_V^{\beta_1} c_{Al}^{\alpha_1} c_{Co}^{\beta_1}} &= \exp[(-\beta)(-\mu_{Co} - \mu_{Al} + \mu_{Co} + \mu_{Al})] \exp[(-\beta)(h_{Co}^{\alpha_1} + h_{Al}^{\beta_1} - h_{Al}^{\alpha_1} - h_{Co}^{\beta_1})] \\ \frac{c_{Co}^{\alpha_1} c_{Al}^{\beta_1}}{c_{Al}^{\alpha_1} c_{Co}^{\beta_1}} &= \exp[(-\beta)(h_{Co}^{\alpha_1} + h_{Al}^{\beta_1} - h_{Al}^{\alpha_1} - h_{Co}^{\beta_1})] \\ \frac{c_{Co}^{\alpha_1} c_{Al}^{\beta_1}}{c_{Al}^{\alpha_1} c_{Co}^{\beta_1}} &= \exp[(-\beta)(\delta H(Co^{\alpha_1}) + \delta H(Al^{\beta_1}))] \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

et pour:



$$\begin{aligned} \frac{(c_V^{\beta_1})^{20} (c_{Al}^{\alpha_1})^2 (c_{Al}^{\alpha_2})^6 (c_{Al}^{\alpha_3})^{12} (c_V^{\beta_1})^6 (c_{Co}^{\beta_2})^6}{(c_{Al}^{\beta_1})^{20} (c_V^{\alpha_1})^2 (c_V^{\alpha_2})^6 (c_V^{\alpha_3})^{12} (c_{Co}^{\beta_1})^6 (c_V^{\beta_2})^6} &= \exp[(-\beta)(20\mu_{Al} - 2\mu_{Al} - 6\mu_{Al} - 12\mu_{Al} + 6\mu_{Co} - 6\mu_{Co})] \\ \exp[(-\beta)(20h_V^{\beta_1} - 20h_{Al}^{\beta_1} + 2h_{Al}^{\alpha_1} - 2h_V^{\alpha_1} + 6h_{Al}^{\alpha_2} - 6h_V^{\alpha_2} + 12h_{Al}^{\alpha_3} - 12h_V^{\alpha_3} - 6h_{Co}^{\beta_1} + 6h_V^{\beta_1} + 6h_{Co}^{\beta_2} - 6h_V^{\beta_2})] & \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

En sachant d'après l'Eq. B.16 que:

$$\frac{1}{(c_V^{\alpha_1})^2} \frac{1}{(c_V^{\alpha_2})^6} \frac{1}{(c_V^{\alpha_3})^{12}} \frac{1}{(c_V^{\beta_2})^6} = (c_V^{\beta_1})^2 \exp[(-\beta)(-2h_V^{\alpha_1} - 6h_V^{\alpha_2} - 12h_V^{\alpha_3} - 2h_V^{\beta_1} - 6h_V^{\beta_2})] \quad (\text{B.22})$$

on a alors:

$$\begin{aligned} \frac{(c_V^{\beta_1})^{28}}{(c_{Al}^{\beta_1})^{20}} (c_{Al}^{\alpha_1})^2 (c_{Al}^{\alpha_2})^6 (c_{Al}^{\alpha_3})^{12} \frac{(c_{Co}^{\beta_2})^6}{(c_{Co}^{\beta_1})^6} & \\ = \exp[(-\beta)(28h_V^{\beta_1} - 20h_{Al}^{\beta_1} + 2h_{Al}^{\alpha_1} + 6h_{Al}^{\alpha_2} + 12h_{Al}^{\alpha_3} - 6h_{Co}^{\beta_1} + 8h_V^{\beta_1} + 6h_{Co}^{\beta_2})] & \\ = \exp[(-\beta)(28\delta H(V^{\beta_1}) + 28h_{Co}^{\beta_1} - 20\delta H(Al^{\beta_1}) - 20h_{Co}^{\beta_1} + 2h_{Al}^{\alpha_1} + 6h_{Al}^{\alpha_2} + 12h_{Al}^{\alpha_3} & \\ - 6h_{Co}^{\beta_1} + 8\delta H(V^{\beta_1}) + 6h_{Co}^{\beta_2})] & \\ = \exp[(-\beta)(28\delta H(V^{\beta_1}) - 20\delta H(Al^{\beta_1}) + 2h_{Al}^{\alpha_1} + 6h_{Al}^{\alpha_2} + 12h_{Al}^{\alpha_3} & \\ + 2h_{Co}^{\beta_1} + 8\delta H(V^{\beta_1}) + 6h_{Co}^{\beta_2})] & \\ = \exp[(-\beta)(28\delta H(V^{\beta_1}) - 20\delta H(Al^{\beta_1}) + H_{mol})] & \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

Nous avons maintenant tous les outils nécessaires pour calculer les concentrations des défauts en fonction de la stoechiométrie du composé et en fonction de la température.

TABLEAU B.3: δE calculés ($= \delta H$) en eV.

Défauts	$\delta E (= \delta H)$
V^{α_1}	5.56
V^{α_2}	5.54
V^{α_3}	5.58
V^{β_1}	7.32
V^{β_2}	8.05
Co^{α_1}	-1.88
Co^{α_2}	-1.27
Co^{α_3}	-1.47
Al^{β_1}	5.92
Al^{β_2}	4.72

TABLEAU B.4: Partie riche en aluminium. Détermination du défaut constitutionnel.

Réactions	Critères
$20\delta H(Al^{\beta_1})$	118.33
$20\delta H(Al^{\beta_2})$	94.49
$28\delta H(V^{\beta_1}) + H_{mol}$	75.37
$28\delta H(V^{\beta_2}) + H_{mol}$	95.87

B.3 Cas d'un composé non-stœchiométrique

Pour la super-cellule $2 \times 2 \times 2$ ($N = 8$), on a: $e_{mol} = -129.63$ eV (énergie super-cellule / 8) = $e_{Al_{20}Co_8} = H_{mol}$.

$\beta = -1/k_B T$ avec k_B la constante de Boltzmann, en eV.

Avec la DFT, on calcule les δE utilisés dans les enthalpies de réactions ($\delta E = \delta H$), Tab. B.3.

On s'intéresse pour l'instant à la partie **riche en aluminium**.

Les éventuels défauts constitutionnels sont: V^{β_1} V^{β_2} Al^{β_1} Al^{β_2} . Les réactions reliant ces défauts sont: $20 Al^{\beta_1} \rightarrow 28 V^{\beta_1}$ et $20 Al^{\beta_2} \rightarrow 28 V^{\beta_2}$.

Le défaut constitutionnel est celui avec le minimum entre [$20\delta H(Al^{\beta_1})$; $20\delta H(Al^{\beta_2})$; $28\delta H(V^{\beta_1}) + H_{mol}$; $28\delta H(V^{\beta_2}) + H_{mol}$], déduit des réactions ci-dessus.

On obtient le Tab. B.4.

Donc, le défaut constitutionnel est: V^{β_1} , ce qui correspond à une lacune de Co sur le site β_1 . En négligeant tout sauf $c_V^{\beta_1}$, on a d'après l'Eq. B.12 (défaut constitutionnel qui a la plus grande concentration à 0 K):

$$10c_V^{\beta_1}(const) + \delta[-196 + 14c_V^{\beta_1}(const)] = 0 \quad c_V^{\beta_1}(const) = \frac{196\delta}{14\delta + 10} \quad (B.24)$$

TABLEAU B.5: Enthalpies de réactions comprenant le défaut constitutionnel.

Réactions	Enthalpies réactions	Enthalpies réactions par défaut	Concentrations
$0 \rightarrow 20 V^{\alpha_1} + 8 V^{\beta_1}$	40.19	2.01	$c_V^{\alpha_1}$
$0 \rightarrow 20 V^{\alpha_2} + 8 V^{\beta_1}$	39.81	1.998	$c_V^{\alpha_2}$
$0 \rightarrow 20 V^{\alpha_3} + 8 V^{\beta_1}$	40.55	2.038	$c_V^{\alpha_3}$
$0 \rightarrow 20 Co^{\alpha_1} + 28 V^{\beta_1}$	37.71	1.88	$c_{Co}^{\alpha_1}$
$0 \rightarrow 20 Co^{\alpha_2} + 28 V^{\beta_1}$	49.88	2.49	$c_{Co}^{\alpha_2}$
$0 \rightarrow 20 Co^{\alpha_3} + 28 V^{\beta_1}$	45.88	2.29	$c_{Co}^{\alpha_3}$
$20 Al^{\beta_1} \rightarrow 28 V^{\beta_1}$	-42.96	-2.15	$c_{Al}^{\beta_1}$
$20 Al^{\beta_2} \rightarrow 28 V^{\beta_1}$	-19.11	-0.95	$c_{Al}^{\beta_2}$
$V^{\beta_2} \rightarrow V^{\beta_1}$	-0.73	-0.73	$c_V^{\beta_2}$

Pour la partie riche en aluminium, on obtient les concentrations suivantes:

$$\begin{aligned}
c_{Al}^{\beta_1} + c_{Co}^{\beta_1} + c_V^{\beta_1} &= 1 \\
c_{Al}^{\beta_1} &= 0 \\
c_{Co}^{\beta_1} &= 1 - c_V^{\beta_1} = \frac{-182\delta + 10}{14\delta + 10} \\
c_{Co}^{\beta_2} &= 1 \\
c_{Al}^{\alpha_1} &= 1 \\
c_{Al}^{\alpha_2} &= 1 \\
c_{Al}^{\alpha_3} &= 1
\end{aligned} \tag{B.25}$$

Ces approximations sont valables, même à haute température car les concentrations en défauts sont faibles devant celle du défaut constitutionnel. On considère maintenant toutes les réactions comprenant le défaut constitutionnel et on calcule l'enthalpie de réaction de chacune.

D'après le Tab. B.5, le défaut thermique dominant, celui dont l'enthalpie de réaction par défaut est minimale, est: V^{β_2} , d'après la réaction inverse de $V^{\beta_2} \rightarrow V^{\beta_1}$. Les concentrations sont obtenues en utilisant l'Eq. B.24, l'Eq. B.25 et en utilisant le Tab. B.2:

$$c_V^{\alpha_1} = \left[\frac{196\delta}{14\delta + 10} \right]^{(-8/20)} \left[\frac{-182\delta + 10}{14\delta + 10} \right]^{(6/20)} \exp[(-\beta)(\delta H(V^{\alpha_1}) + \frac{8}{20}\delta H(V^{\beta_1}) + \frac{1}{20}H_{mol})] \quad (B.26)$$

$$c_V^{\alpha_2} = \left[\frac{196\delta}{14\delta + 10} \right]^{(-8/20)} \left[\frac{-182\delta + 10}{14\delta + 10} \right]^{(6/20)} \exp[(-\beta)(\delta H(V^{\alpha_2}) + \frac{8}{20}\delta H(V^{\beta_1}) + \frac{1}{20}H_{mol})] \quad (B.27)$$

$$c_V^{\alpha_3} = \left[\frac{196\delta}{14\delta + 10} \right]^{(-8/20)} \left[\frac{-182\delta + 10}{14\delta + 10} \right]^{(6/20)} \exp[(-\beta)(\delta H(V^{\alpha_3}) + \frac{8}{20}\delta H(V^{\beta_1}) + \frac{1}{20}H_{mol})] \quad (B.28)$$

$$c_{Co}^{\alpha_1} = \left[\frac{196\delta}{14\delta + 10} \right]^{(-28/20)} \left[\frac{-182\delta + 10}{14\delta + 10} \right]^{(26/20)} \exp[(-\beta)(\delta H(Co^{\alpha_1}) + \frac{28}{20}\delta H(V^{\beta_1}) + \frac{1}{20}H_{mol})] \quad (B.29)$$

$$c_{Co}^{\alpha_2} = \left[\frac{196\delta}{14\delta + 10} \right]^{(-28/20)} \left[\frac{-182\delta + 10}{14\delta + 10} \right]^{(26/20)} \exp[(-\beta)(\delta H(Co^{\alpha_2}) + \frac{28}{20}\delta H(V^{\beta_1}) + \frac{1}{20}H_{mol})] \quad (B.30)$$

$$c_{Co}^{\alpha_3} = \left[\frac{196\delta}{14\delta + 10} \right]^{(-28/20)} \left[\frac{-182\delta + 10}{14\delta + 10} \right]^{(26/20)} \exp[(-\beta)(\delta H(Co^{\alpha_3}) + \frac{28}{20}\delta H(V^{\beta_1}) + \frac{1}{20}H_{mol})] \quad (B.31)$$

$$c_{Al}^{\beta_1} = \left[\frac{196\delta}{14\delta + 10} \right]^{(28/20)} \left[\frac{-182\delta + 10}{14\delta + 10} \right]^{(-6/20)} \exp[(-\beta)(\frac{28}{20}\delta H(V^{\beta_1}) - \delta H(Al^{\beta_1}) + \frac{1}{20}H_{mol})] \quad (B.32)$$

$$c_{Al}^{\beta_2} = \left[\frac{196\delta}{14\delta + 10} \right]^{(28/20)} \left[\frac{-182\delta + 10}{14\delta + 10} \right]^{(-26/20)} \exp[(-\beta)(\frac{28}{20}\delta H(V^{\beta_1}) - \delta H(Al^{\beta_2}) + \frac{1}{20}H_{mol})] \quad (B.33)$$

$$c_V^{\beta_2} = \frac{196\delta}{-182\delta + 10} \exp[(-\beta)(\delta H(V^{\beta_2}) - \delta H(V^{\beta_1}))] \quad (B.34)$$

$V^{\beta_1} \rightarrow V^{\beta_2}$ est la réaction dominante. Si $\delta = 0$, on se place à stœchiométrie et en utilisant l'Eq. B.12, on obtient une relation entre les concentrations de défaut thermiques:

$$\begin{aligned} & -14c_{Co}^{\alpha_1} - 42c_{Co}^{\alpha_2} - 84c_{Co}^{\alpha_3} + 14c_{Al}^{\beta_1} + 42c_{Al}^{\beta_2} - 4c_V^{\alpha_1} - 12c_V^{\alpha_2} - 24c_V^{\alpha_3} + 10c_V^{\beta_1} + 30c_V^{\beta_2} \\ & \delta[-196 + 14c_V^{\alpha_1} + 42c_V^{\alpha_2} + 84c_V^{\alpha_3} + 14c_V^{\beta_1} + 42c_V^{\beta_2}] = 0 \\ & + 10c_V^{\beta_1}(therm) + 30c_V^{\beta_2}(therm) = 0 \\ & c_V^{\beta_1}(therm) = -3c_V^{\beta_2}(therm) \end{aligned} \quad (B.35)$$

avec:

$$\begin{aligned} c_V^{\beta_1} &= c_V^{\beta_1}(const) + c_V^{\beta_1}(therm) \\ c_V^{\beta_2} &= \frac{196\delta}{14\delta + 10} - 3c_V^{\beta_2}(therm) \end{aligned} \quad (B.36)$$

Ainsi toutes les concentrations sont connues.

La même procédure est appliquée pour la partie **riche en cobalt**:

Les possibles défauts constitutionnels sont: V^{α_1} , V^{α_2} , V^{α_3} , Co^{α_1} , Co^{α_2} ou Co^{α_3} .

Les réactions sont donc: $8 Co^{\alpha_1} \rightarrow 28 V^{\alpha_1}$, $8 Co^{\alpha_2} \rightarrow 28 V^{\alpha_2}$ et $8 Co^{\alpha_3} \rightarrow 28 V^{\alpha_3}$

On cherche le minimum parmi: $[8\delta H(Co^{\alpha_1}); 8\delta H(Co^{\alpha_2}); 8\delta H(Co^{\alpha_3}); 28\delta H(V^{\alpha_1}) + H_{mol}; 28\delta H(V^{\alpha_2}) + H_{mol}; 28\delta H(V^{\alpha_3}) + H_{mol}]$.

TABLEAU B.6: Partie riche en cobalt. Détermination du défaut constitutionnel.

Réactions	Critères
$8\delta\text{H}(\text{Co}^{\alpha_1})$	-15.06
$8\delta\text{H}(\text{Co}^{\alpha_2})$	-10.20
$8\delta\text{H}(\text{Co}^{\alpha_3}) + H_{mol}$	-11.80
$28\delta\text{H}(\text{V}^{\alpha_1}) + H_{mol}$	26.12
$28\delta\text{H}(\text{V}^{\alpha_2}) + H_{mol}$	25.58
$28\delta\text{H}(\text{V}^{\alpha_3}) + H_{mol}$	26.62

TABLEAU B.7: Enthalpies de réactions comprenant le défaut constitutionnel.

Réactions	Enthalpies réactions	Enthalpies réactions par défaut	Concentrations
$0 \rightarrow \text{Co}^{\alpha_1} + \text{Al}^{\beta_1}$	4.03	4.03	$c_{Al}^{\beta_1}$
$0 \rightarrow \text{Co}^{\alpha_1} + \text{Al}^{\beta_2}$	2.84	2.84	$c_{Al}^{\beta_2}$
$0 \rightarrow 20 \text{Co}^{\alpha_1} + 28 \text{V}^{\beta_1}$	37.71	1.35	$c_V^{\beta_1}$
$0 \rightarrow 20 \text{Co}^{\alpha_1} + 28 \text{V}^{\beta_2}$	58.21	2.08	$c_V^{\beta_2}$
$8 \text{Co}^{\alpha_1} \rightarrow 28 \text{V}^{\alpha_1}$	41.18	1.47	$c_V^{\alpha_1}$
$8 \text{Co}^{\alpha_1} \rightarrow 28 \text{V}^{\alpha_2}$	40.65	1.45	$c_V^{\alpha_2}$
$8 \text{Co}^{\alpha_1} \rightarrow 28 \text{V}^{\alpha_3}$	41.69	1.49	$c_V^{\alpha_3}$
$\text{Co}^{\alpha_1} \rightarrow \text{Co}^{\alpha_2}$	0.61	0.61	$c_{Co}^{\alpha_2}$
$\text{Co}^{\alpha_1} \rightarrow \text{Co}^{\alpha_3}$	0.41	0.41	$c_{Co}^{\alpha_3}$

Donc le défaut constitutionnel est: Co^{α_1} , Co sur un site α_1 (antisite). En négligeant tout sauf $c_{Co}^{\alpha_1}$, on a:

$$\begin{aligned}
 & -14c_{Co}^{\alpha_1}(const) + \delta[-196] = 0 \\
 & c_{Co}^{\alpha_1}(const) = \frac{196\delta}{14}
 \end{aligned} \tag{B.37}$$

et:

$$\begin{aligned}
 & c_{Al}^{\alpha_1} + c_{Co}^{\alpha_1} + c_V^{\alpha_1} = 1 \\
 & c_V^{\alpha_1} = 0 \\
 & c_{Co}^{\beta_1} = 1 \\
 & c_{Co}^{\beta_2} = 1 \\
 & c_{Al}^{\alpha_1} = 1 - c_{Co}^{\alpha_1} = \frac{-196\delta + 14}{14} \\
 & c_{Al}^{\alpha_2} = 1 \\
 & c_{Al}^{\alpha_3} = 1
 \end{aligned} \tag{B.38}$$

On considère maintenant toutes les réactions comprenant le défaut constitutionnel.

Le défaut thermique dominant est celui de la réaction $\text{Co}^{\alpha_1} \rightarrow \text{Co}^{\alpha_3}$. Donc le défaut thermique dominant à 0 K est: Co^{α_3} .

Les concentrations sont obtenues en utilisant l'Eq. B.37, l'Eq. B.38 et en utilisant le Tab. B.2:

$$c_V^{\alpha_1} = \left[\frac{196\delta}{14}\right]^{(8/28)} \left[\frac{-196\delta + 14}{14}\right]^{(18/28)} \exp\left[(-\beta)(\delta H(V^{\alpha_1}) - \frac{8}{28}\delta H(Co^{\alpha_1}) + \frac{1}{28}Hmol)\right] \quad (B.39)$$

$$c_V^{\alpha_2} = \left[\frac{196\delta}{14}\right]^{(8/28)} \left[\frac{-196\delta + 14}{14}\right]^{(-10/28)} \exp\left[(-\beta)(\delta H(V^{\alpha_2}) - \frac{8}{28}\delta H(Co^{\alpha_1}) + \frac{1}{28}Hmol)\right] \quad (B.40)$$

$$c_V^{\alpha_3} = \left[\frac{196\delta}{14}\right]^{(8/28)} \left[\frac{-196\delta + 14}{14}\right]^{(-10/28)} \exp\left[(-\beta)(\delta H(V^{\alpha_3}) - \frac{8}{28}\delta H(Co^{\alpha_1}) + \frac{1}{28}Hmol)\right] \quad (B.41)$$

$$c_{Co}^{\alpha_2} = \left[\frac{196\delta}{14}\right] \left[\frac{-196\delta + 14}{14}\right]^{(-1)} \exp\left[(-\beta)(\delta H(Co^{\alpha_2}) - \delta H(Co^{\alpha_1}))\right] \quad (B.42)$$

$$c_{Co}^{\alpha_3} = \left[\frac{196\delta}{14}\right] \left[\frac{-196\delta + 14}{14}\right]^{(-1)} \exp\left[(-\beta)(\delta H(Co^{\alpha_3}) - \delta H(Co^{\alpha_1}))\right] \quad (B.43)$$

$$c_{Al}^{\beta_1} = \left[\frac{196\delta}{14}\right]^{(-1)} \left[\frac{-196\delta + 14}{14}\right] \exp\left[(-\beta)(\delta H(Co^{\alpha_1}) + \delta H(Al^{\beta_1}))\right] \quad (B.44)$$

$$c_{Al}^{\beta_2} = \left[\frac{196\delta}{14}\right]^{(-1)} \left[\frac{-196\delta + 14}{14}\right] \exp\left[(-\beta)(\delta H(Co^{\alpha_1}) + \delta H(Al^{\beta_2}))\right] \quad (B.45)$$

$$c_V^{\beta_1} = \left[\frac{196\delta}{14}\right]^{(-20/28)} \left[\frac{-196\delta + 14}{14}\right]^{(18/28)} \exp\left[(-\beta)(\delta H(Co^{\alpha_1}) + \frac{28}{20}\delta H(V^{\beta_1}) + \frac{1}{20}Hmol)\right] \quad (B.46)$$

$$c_V^{\beta_2} = \left[\frac{196\delta}{14}\right]^{(-20/28)} \left[\frac{-196\delta + 14}{14}\right]^{(18/28)} \exp\left[(-\beta)(\delta H(Co^{\alpha_1}) + \frac{28}{20}\delta H(V^{\beta_2}) + \frac{1}{20}Hmol)\right] \quad (B.47)$$

$Co^{\alpha_1} \rightarrow Co^{\alpha_3}$ est la réaction dominante et si $\delta = 0$, on obtient:

$$\begin{aligned} & -14c_{Co}^{\alpha_1} - 42c_{Co}^{\alpha_2} - 84c_{Co}^{\alpha_3} + 14c_{Al}^{\beta_1} + 42c_{Al}^{\beta_2} - 4c_V^{\alpha_1} - 12c_V^{\alpha_2} - 24c_V^{\alpha_3} + 10c_V^{\beta_1} + 30c_V^{\beta_2} \\ & \delta[-196 + 14c_V^{\alpha_1} + 42c_V^{\alpha_2} + 84c_V^{\alpha_3} + 14c_V^{\beta_1} + 42c_V^{\beta_2}] = 0 \\ & -14c_{Co}^{\alpha_1}(therm) - 84c_{Co}^{\alpha_3}(therm) = 0 \\ & c_{Co}^{\alpha_1}(therm) = \frac{-84}{14}c_{Co}^{\alpha_3}(therm) \end{aligned} \quad (B.48)$$

avec:

$$\begin{aligned} c_{Co}^{\alpha_1} &= c_{Co}^{\alpha_1}(const) + c_{Co}^{\alpha_1}(therm) \\ c_{Co}^{\alpha_1} &= \frac{196\delta}{14} - 6c_{Co}^{\alpha_3}(therm) \end{aligned} \quad (B.49)$$

Toutes les concentrations sont maintenant connues et exprimées en fonction de la température (T dans β) et en fonction de la composition chimique (δ).

B.4 Potentiels chimiques

En ré-utilisant les Eqs. B.7a à B.7o, on peut exprimer les potentiels chimiques:

$$\begin{aligned} \mu_{Al} = & \frac{1}{28}(2\delta H(Al^{\beta_1}) + 6\delta H(Al^{\beta_2}) + H_{mol} \\ & + k_b T \ln((c_{Al}^{\alpha_1})^2)(c_{Al}^{\alpha_2})^6)(c_{Al}^{\alpha_3})^{12})(c_{Al}^{\beta_1})^2)(c_{Al}^{\beta_2})^6)) \end{aligned} \quad (B.50)$$

et:

$$\begin{aligned} \mu_{Co} = & \frac{1}{28}(2\delta H(Co^{\alpha_1}) + 6\delta H(Co^{\alpha_2}) + 12\delta H(Co^{\alpha_3}) + H_{mol} \\ & + k_b T \ln((c_{Co}^{\alpha_1})^2)(c_{Co}^{\alpha_2})^6)(c_{Co}^{\alpha_3})^{12})(c_{Co}^{\beta_1})^2)(c_{Co}^{\beta_2})^6)) \end{aligned} \quad (B.51)$$

Pour la partie riche en aluminium:

$$c_{Al}^{\alpha_1} = 1$$

$$c_{Al}^{\alpha_2} = 1$$

$$c_{Al}^{\alpha_3} = 1$$

$$c_{Co}^{\beta_1} = 1 - c_V^{\beta_1} - c_{Al}^{\beta_1}$$

$$c_{Co}^{\beta_2} = 1$$

et:

$$c_{Al}^{\beta_1} \text{ calculée}$$

$$c_{Al}^{\beta_2} \text{ calculée}$$

$$c_{Co}^{\alpha_1} \text{ calculée}$$

$$c_{Co}^{\alpha_2} \text{ calculée}$$

$$c_{Co}^{\alpha_3} \text{ calculée}$$

d'après section B.3.

Pour la partie riche en cobalt:

$$c_{Al}^{\alpha_1} = 1 - c_V^{\alpha_1} - c_{Co}^{\alpha_1}$$

$$c_{Al}^{\alpha_2} = 1$$

$$c_{Al}^{\alpha_3} = 1$$

$$c_{Co}^{\beta_1} = 1$$

$$c_{Co}^{\beta_2} = 1$$

et:

$$c_{Al}^{\beta_1} \text{ calculée}$$

$$c_{Al}^{\beta_2} \text{ calculée}$$

$$c_{Co}^{\alpha_1} \text{ calculée}$$

$$c_{Co}^{\alpha_2} \text{ calculée}$$

$$c_{Co}^{\alpha_3} \text{ calculée}$$

d'après section B.3.

B.5 Références

- [1] M. Hagen and M. W. Finnis, *Philos. Mag. A* **77**, 447 (1998).
- [2] C. Collinet and J.-C. Tedenac, *Intermetallics* **17**, 291 (2009).
- [3] C. Colinet and J.-C. Tedenac, *Intermetallics* **18**, 459 (2010).
- [4] C. Colinet and J.-C. Tedenac, *Comp. Mater. Sci.* **85**, 94 (2014).

Appendice C

Chaleurs spécifiques

C.1	Passage de C_v à C_p	151
C.2	Le module d'élasticité isostatique	151
C.3	Le coefficient d'expansion thermique	152
C.4	Références	152

C.1 Passage de C_v à C_p

On peut écrire la relation entre la chaleur spécifique à volume constant et la chaleur spécifique à pression constante comme:

$$C_p = C_v + \alpha^2 BTV \tag{C.1}$$

avec α le coefficient d'expansion thermique, B le module d'élasticité isostatique, T la température et V le volume.

C.2 Le module d'élasticité isostatique

On propose ici de détailler le calcul afin d'obtenir le module d'élasticité isostatique ("bulk modulus" en anglais). On calcule les énergies totales de systèmes massifs avec des volumes de maille légèrement modifiés, ± 0.5 % de changement au niveau des paramètres de maille a , b et c . On trace l'énergie totale en fonction du volume, Fig. C.1 et on ajuste la courbe obtenue par une équation Birch-Muraghan [1] (appendice E).

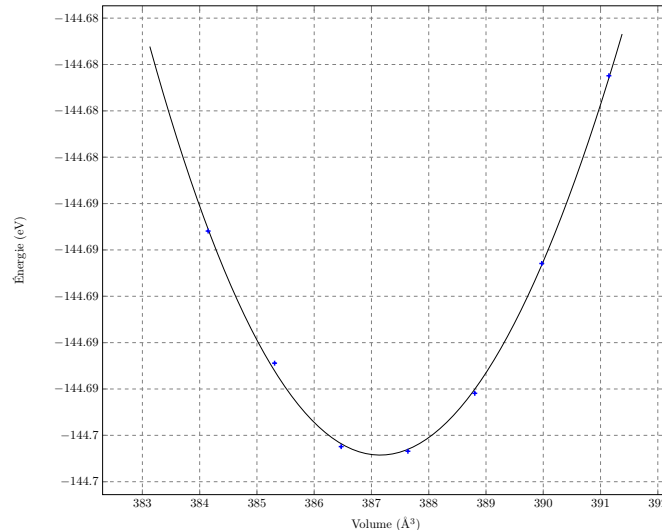


FIGURE C.1: Énergie du systèmes massif en fonction du volume de la maille (points bleus). Les points sont ajustés avec une courbe (noire) obtenue avec une équation Birch-Muraghan.

C.3 Le coefficient d'expansion thermique

Le coefficient d'expansion thermique α est donné par:

$$\alpha(T) = \frac{1}{BV} \sum_i \gamma_i C_{v_i}(T) \quad (\text{C.2})$$

où B est le module d'élasticité isostatique, γ_i le Grüneisen paramètre pour l'état i , V le volume et $C_{v_i}(T)$ la contribution de l'état i à la chaleur spécifique à volume constant.

Les γ_i sont obtenus en calculant la densité de phonon (VDOS) pour le système avec un volume réduit (-0.3% , -0.1% sur les paramètres de maille) et en la comparant avec la densité de phonon déjà calculée pour la maille optimale:

$$-\gamma_i \frac{\delta V}{V} = \frac{\delta \omega_i}{\omega_i} \quad (\text{C.3})$$

pour un état i donné, $\delta \omega$ correspond à la différence en fréquence de l'état en question et δV à la différence en volume des deux mailles utilisées.

Le volume V est connu et on peut pour chaque température T , calculer la correction à apporter pour obtenir C_p .

C.4 Références

[1] R. Mittal *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 024301 (2011).

Appendice D

Calculs

D.1 Général	153
D.2 Optimisation géométrique	154
D.3 DOS	154
D.4 Phonons	155
D.5 STM simulation	156
D.6 CI-NEB	156
D.7 Références	157

Le "VASP manual" [1] reprend l'ensemble des fichiers d'entrée et de sortie. On détaille ici certaines particularités concernant des calculs très spécifiques.

D.1 Général

ISTART = 0

IBRION = 2

("conjugate-gradient" algorithm)

ISIF = 2

(uniquement positions ions qui sont optimisées, volume et géométrie inchangés)

ENCUT = 450

(précision)

ISPIN = 2

(spin considéré)

ALGO = VeryFast

LREAL = Auto
PREC = High
(algorithme)
SIGMA = 0.2
ISMEAR = 1
(smearing)
NSW = 100
(itérations ioniques)
EDIFF = 1.e-6
(précision système massif + surfaces)
EDIFF = 1.e-4
(précision réactivité)
EDIFFG = -0.02
(critère convergence, forces < 0.02 eV/Å pour itérations ioniques)

Les sections suivantes reprennent les changements à effectuer sur le fichier INCAR général pour pouvoir réaliser les calculs spécifiques.

D.2 Optimisation géométrique

ISIF = 3
(volume et géométrie optimisés)

D.3 DOS

ISTART = 1
(nécessite WAVECAR du calcul d'optimisation de structure)
ISMEAR = -5
(no SIGMA)
NSW = 1
ICHARG = 11
LORBIT = 11
LVTOT = .TRUE.
(nécessite CHGCAR du calcul d'optimisation de structure)
EMIN = -12
EMAX = 12
NEDOS = 2500
(domaine étudié, et nombre de points)

D.4 Phonons

-Étape 1:

IBRION = 8

(théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité, DFPT)

ENCUT = 500

EDIFF = 1.e-8

LREAL = .FALSE.

PREC = Accurate

IALGO = 38

ISMEAR = 0

(gaussienne)

SIGMA = 0.1

ADDGRID = .TRUE.

(grille supplémentaire est utilisée, 8× plus de points k)

NSW = 1

("phonopy --fc vasprun.xml" → obtient FORCE_CONSTANTS)

-Étape 2:

pdos.conf

"phonopy -p --dim = "111" -c POSCAR pdos.conf"

FORCE_CONSTANTS = READ

PRIMITIVE_AXIS = 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0

MP = 8 8 8

GAMMA_CENTER = .TRUE.

PDOS = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28

(28 atomes)

-Étape 3:

band.conf

"phonopy -p --dim = "111" -c POSCAR band.conf"

FORCE_CONSTANTS = READ

PRIMITIVE_AXIS = 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0

BAND = 0 1 1/2 0 1 0 0 0 0 1/2 1 0

BAND_POINTS = 1001

D.5 STM simulation

ISTART = 2

(continue calcul avec même points k, nécessite WAVECAR)

IBRION = -1

(atomes fixés)

NSW = 1

LPARD = .True.

LSEPK = .False.

LSEPB = .False.

(obtenir un fichier PARCHG)

NBMOD = -3

EINT = -2

(V_b , valeur entre -2 et +2)

D.6 CI-NEB

-Étape 1:

IBRION = 3

SMASS = 2

(amortissement sur les mouvements des ions)

NELMIN = 5

(nombre d'itérations électroniques minimales)

EDIFFG = -0.05

POTIM = 0.01

(intervalle de temps)

LCLIMB = .True.

(une image correspond au point de col)

IMAGES = 5

SPRING = -5

Les forces totales (dans OUTCAR "CHAIN + TOTAL") doivent être inférieures à $1 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$.

-Étape 2:

IBRION = 1

("quasi-Newton" algorithme)

VOSKOWN = 1

(interpolation de Vosko, Wilk et Nusair [2] est utilisée, concerne le terme de corrélation et est recommandée si on utilise les fonctionnelles PW91 [3], pas le cas ici)

POTIM = 0.2

NFREE = 8

NELMIN = 5

LPLANE = .False.

LSALAPACK = .False.

(bibliothèque pour calculs parallèles/multiprocesseurs MPI (Message Passing Interface), si désactivé, permet de calculer plusieurs images en même temps)

SIGMA = 0.2

ISMEAR = 1

IMAGES = 5

SPRING = -5

LCLIMB = .True.

(mise en place des images, ici 5)

D.7 Références

[1] "<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>".

[2] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).

[3] K. Burke, J. P. Perdew, and Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory*, edited by J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Springer US, New York, 1998), pp. 81–111.

Appendice E

Scripts/programmes et logiciels

E.1 Liste des scripts/programmes en Python	159
E.2 Logiciels	160
E.3 Références	160

Différents scripts ont été utilisés. Durant ma thèse, j'ai appris à me servir de Python, ce qui m'a permis d'écrire différents "programmes" afin de simplifier des tâches compliquées ou répétitives. En même temps, les procédures sont automatisées et les sources d'erreurs réduites.

E.1 Liste des scripts/programmes en Python

- CONVOLUTION: convolution par une gaussienne pour simuler l'effet de la température sur les courbes de densités d'états électroniques calculées.
- PHONON: ajustement d'une courbe par une équation d'état de Birch-Muraghan, permet notamment de trouver le module d'élasticité isostatique.
- LOCPOT: tracer le potentiel électrostatique selon une direction (projection), en utilisant les fichiers LOCPOTs.
- ATOMS: script permettant de visualiser les mouvements d'atomes, différences entre POSCAR et CONTCAR, visualisation 3D en utilisant matplotlib [1].
- SUM_DOS: script permettant de faire la somme de DOS d'atomes spécifiques, par exemple les atomes de surface uniquement (permet de tracer les contributions s , p et d , les contributions spin up et $down$).
- POSCAR-Maker: script permettant de générer des POSCARs à partir de listes d'atomes et de symétries. Permet de créer des slabs pour les études de surfaces. Facilite la gestion de reconstruction, *i. e.* changements de bases dans les POSCARs. Permet de déposer facilement des molécules en surface et de modifier les positions et orientations des molécules.

Autres scripts utiles: [2].

E.2 Logiciels

- p4vasp [3]: logiciel permettant de simuler des images STM (gratuit, windows).
- VESTA [4] [5]: logiciel utilisé pour la visualisation des POSCARs et CONTCARs. Également utilisé pour l'étude des charges (CHGCARs) (gratuit, cross-plateformes).

E.3 Références

- [1] "<http://matplotlib.org/>".
- [2] "<http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/scripts.html>".
- [3] "<http://www.p4vasp.at/>".
- [4] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- [5] "<http://jp-minerals.org/vesta/en/>".

Influence de la liaison chimique sur la structure des surfaces d'alliages métalliques complexes

Un alliage métallique complexe est un intermétallique dont la maille est constituée d'un nombre important d'atomes et dont la structure peut être souvent décrite comme un empilement de motifs d'atomes reliés par des liaisons de type covalent. Al_5Co_2 est l'un de ces composés et est un catalyseur potentiel pour la semi-hydrogénation d'acétylène. L'influence de la structure tridimensionnelle sur les surfaces bidimensionnelles et donc la réactivité est étudiée. Pour se faire, le système massif est analysé en utilisant la DFT afin d'éclaircir ses propriétés thermodynamiques, électroniques et vibrationnelles. Les valeurs calculées, expérimentales et celles de la littérature sont en bon accord. La structure des surfaces de bas indice, (001), (100) et $(2\bar{1}0)$ est étudiée. Une combinaison de techniques d'analyse de surface sous ultra-vide - LEED, STM - et de DFT est utilisée pour les déterminations structurales. Les résultats indiquent que: (i) la structure des surfaces dépend des conditions de préparation, comme la température de recuit, (ii) la structure des surfaces peut être interprétée comme étant constituée de motifs tronqués où certaines liaisons de type covalent sont brisées. Les sites et les énergies d'adsorption des molécules impliquées dans la réaction de semi-hydrogénation sont calculés pour les trois surfaces. Pour les sites favorables, des distances spécifiques entre atomes d'hydrogène adsorbés et atomes de Co de surface et de sous-surface peuvent être observées. Les atomes de Co de sous-surface ont un caractère donneur d'électrons, stabilisant les atomes adsorbés en surface. En se basant sur des calculs NEB, de possibles chemins réactionnels sur la surface $(2\bar{1}0)$ sont proposés. L'activité calculée est similaire à celle obtenue pour la surface d' $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, qui est considérée comme un bon catalyseur. La sélectivité - la compétition entre la désorption d'éthylène et son hydrogénation en éthyle - est discutée.

Mots-clés: Alliage Métallique Complexe, Al_5Co_2 , surface, LEED (diffraction d'électrons lents), STM (microscopie à effet tunnel), DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), semi-hydrogénation, adsorption, NEB (optimisation du chemin d'énergie).

Influence of chemical bonding on surface structures of complex metallic alloys

A complex metallic alloy is an intermetallic with a large unit cell and whose structure can often be seen as a stacking of motifs of strongly covalent-like bonded atoms. Al_5Co_2 is such a compound and is a potential catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene. The influence of the 3-dimensional structure on 2-dimensional surfaces is investigated. Therefore, the bulk system is analysed using DFT to gain insight in the thermodynamic, electronic and vibrational properties. Good agreements between calculated results, experimental ones and results found in the literature are obtained. The low index (001), (100) and $(2\bar{1}0)$ surfaces are investigated. A combination of surface analysis techniques under ultra high vacuum - LEED, STM - and DFT calculations is used for the structural investigations. The results show that: (i) the surface structure depends on the preparation conditions, such as the annealing temperature, (ii) the surface structure can be interpreted as truncated motif parts, where the covalent-like bonds are broken. Adsorption sites and energies of molecules involved in the semi-hydrogenation reaction are calculated for all three surfaces. For favourable adsorption sites, specific distances of adsorbed H atoms with Co surface and subsurface atoms are observed. These Co subsurface atoms have an electron donor character, stabilising the adsorbed atoms at the surface. Based on NEB calculations, possible reaction paths on the $(2\bar{1}0)$ surface are proposed. The calculated activity is similar to the one obtained for the $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ surface, which is considered a good catalyst. The selectivity - the competition between desorption of ethylene and its further hydrogenation - is discussed.

Keywords: Complex Metallic Alloy, Al_5Co_2 , surface, LEED (low energy electron diffraction), STM (scanning tunneling microscopy), DFT (density functional theory), semi-hydrogenation, adsorption, NEB (nudged elastic band).