



HAL
open science

Surfaces d'alliages métalliques complexes : nanostructures et croissance moléculaire

Firas Abdel Hamid

► **To cite this version:**

Firas Abdel Hamid. Surfaces d'alliages métalliques complexes : nanostructures et croissance moléculaire. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0155 . tel-02516851

HAL Id: tel-02516851

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02516851>

Submitted on 24 Mar 2020

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 diplôme de:

Docteur de l' **Université de Lorraine**

Spécialité : Physique

présentée par :

FIRAS ABDEL HAMID

Surfaces d'alliages métalliques complexes: nanostructures et croissance moléculaire

Thèse défendue le 27 Novembre 2019 à Nancy

Composition du jury

M. Bruno Domenichini,
Mme. Christine Goyhenex,
Mme. Amandine Bellec,
M. Yannick Fagot-Revurat,
Mme. Émilie Gaudry,
M. Vincent Fournée,

Professeur, Université de Bourgogne
Chargée de recherche, Université de Strasbourg
Chargée de recherche, Université Paris Diderot
Professeur, Université de Lorraine
Professeure, Université de Lorraine
Directeur de recherche, Université de Lorraine

Rapporteur
Rapporteuse
Examinatrice
Examineur
Co-directrice
Directeur

Équipe 203, métallurgie et surfaces

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

Remerciements

Je tiens à remercier sincèrement, dans un premier lieu, mon directeur de thèse Dr. Vincent Fournée et ma co-directrice Prof. Émilie Gaudry. Je vous remercie tous les deux pour m'avoir accepté d'être parmi vous en tant qu'un stagiaire aussi bien avant que vous m'avez accordé la confiance pour effectuer cette thèse. Bien évidemment, j'apprécie particulièrement votre effort lorsque vous avez cherché du financement pour cette thèse. Merci beaucoup M. Vincent pour m'avoir appris l'utilisation des techniques de l'ultra-vide et d'analyses de surface. Merci beaucoup Mme Émilie pour m'avoir entré dans le domaine des simulations atomistiques. Je vous remercie tous les deux pour votre patience, pour le temps que vous m'avez offert mais aussi pour les corrections laborieuses du manuscrit. En outre, ce fut un honneur de travailler ici car j'ai pu acquies d'immenses connaissances dans le domaine des alliages métalliques complexes grâce à vous. Et c'est grâce à vous, mon esprit scientifique a évolué concrètement durant ces trois années de thèse.

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit a été établi au sein de l'équipe 203 « Métallurgie et Surfaces » à l'institut Jean Lamour dirigé par M. Thierry Belmonte. Je souhaite lui adresser mes plus vifs remerciements pour son accueil dans le laboratoire.

Ensuite, j'adresse mes chaleureux remerciements à M. Bruno Domenichini du laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne et Mme. Christine Goyhenex de l'institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg pour avoir accepté d'être rapporteur de mon travail de thèse. Je remercie également Mme. Amandine Bellec du laboratoire matériaux et phénomènes quantiques et M. Yannick Fagot-Revurat de l'institut Jean Lamour d'avoir accepté d'être examinateur de mon travail de thèse. Je vous remercie pour le temps que vous allez consacrer à la lecture de mon manuscrit.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe 203. Merci Mme. Marie-Cécile De Weerd pour l'élaboration de l'échantillon. Ma thèse ne pouvait pas se démarrer sans toi. Merci M. Julian Ledieu pour ton intérêt de mon travail quand tu me demandes à chaque fois si le travail s'avance. Ça m'a fait plaisir. Merci Mme. Muriel Sicot de rejoindre l'équipe et aussi pour ton encouragement quand j'ai fait les expériences STM concernant les molécules sur surface. Merci la présidente de l'académie lorraine des sciences Dominique Dubaux pour les discussions, j'avais l'honneur d'être ton collègue. Merci à mes sympas collègues Catalina Ruano-Merchan et Corentin Chatelier, je vous souhaite une bonne continuation en plein réussite.

Je remercie les membres des centres des compétences du laboratoire. Merci Francis Kosior du service CC ERMIONE pour ton aide concernant le cluster de l'IJL. Merci Sébastien Diliberto du service CC X-Gamma pour ton aide concernant les expériences de diffraction de rayons X sous pression. Merci Luc Moreau du CC Magnétisme et Cryogénie pour ton aide concernant la livraison de l'hélium et l'azote liquide pour les expériences STM à basse température.

Je remercie tous les membres de l'IJL ceux que je connais et ceux que je ne connais pas. Merci Caroline Barjon, Anne-Marie Airault, Martine Tailleur, Amandine Reiter, Jean-Pierre Messe. Je remercie particulièrement mes collègues de bureau Abdel Razak, Zied, Ziad, Mahmoud, Vincent, Fahad, Christophe, Benjamin, Soufiane, Chantanou, Ossama, Joseph, Alejandro, Daria, Dimitrie, Oussama, Alexis ... et aussi tous les amis que j'ai rencontré à Nancy ainsi que mes amis au Liban Samira, Mouhamad, Ali, Ahmad, Ranin...

Tous mes vifs remerciements s'expriment à ma chère amie Sara EL Kheir. Tu es une amie difficile à trouver, difficile à perdre et impossible à oublier. Je suis chanceux d'être ton proche amis en France. Je n'oublie jamais tous les moments de convivialité qu'on a partagé ensemble surtout à la cuisine où j'ai appris à préparer comme tes délicieux plats. J'ai envie de te remercier chaleureusement pour ton soutien et pour tes conseils qui m'ont aidé à patienter et à tenir jusqu'à la fin. Je te souhaite que le bonheur, le succès et l'amour soient toujours avec toi.

Je dédie ce travail à ma famille au Liban et particulièrement à l'âme de mon père qui a affronté toutes les mauvaises circonstances et qui a dépensé tous précieux pour que je soit là. Je dédie ce travail également à ma mère Amal. Je pense que cette thèse est la plus belle cadeau que je peux t'offrir. Je dédie ce travail à mon frère Haydar qui m'a donné toujours la motivation, à son épouse Abir et à leurs fils Nour, Khaled et Amir. Et aussi, je le dédie à mon frère Hilal, à son épouse Bayane, et à mes bien chères sœurs Sahar, Taghrid, Waaed et Sirène et leurs fils Hadi, Jawad, Arzeh, Hamzeh, Chaghaf, Youssef, Mouhamad, Messa. Le jour où j'ai écrit le remerciement concide la naissance de mon petit neveu Walid. Je dédie également ce travail à la grande famille, ma grand-mère Bahnous, mon oncle Ali et sa famille, mes tantes Khadija, Nouhad, Fatat et Khaldiye et sa famille mais aussi à mes voisins.

Table des matières

Table des matières	v
Liste des abréviations	ix
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xv
Introduction générale	xvii
1 Alliages métalliques complexes et auto-assemblage moléculaire	1
1.1 Introduction	2
1.2 Les alliages métalliques complexes	2
1.3 Les quasicristaux et leurs approximants	2
1.3.1 Définition	2
1.3.2 Les clusters dans les phases icosaédriques	3
1.3.3 Pavage de Penrose	4
1.3.4 Propriétés des CMAs	5
1.4 Auto-assemblage moléculaire sur des substrats métalliques	6
1.4.1 Définition	6
1.4.2 Principales interactions mises en jeu	7
1.4.3 Intérêts et applications	10
1.4.4 Auto-assemblage moléculaire sur des substrats CMAs : résultats antérieurs	11
1.5 Motivations	12
1.6 Références	14
2 Méthodes	19
2.1 Introduction	20
2.2 Techniques expérimentales	20
2.2.1 Croissance du monocristal	20
2.2.2 Diffractométrie de rayons X	20
2.2.3 Techniques d'étude sous ultra-vide	21
2.2.4 Préparation des surfaces	21
2.2.5 Spectroscopie de photoémission XPS	22
2.2.6 Diffraction d'électrons lents	25
2.2.7 Microscopie à effet tunnel	27
2.2.8 Dosage des molécules	28
2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	28
2.3.1 Principe de la DFT	29
2.3.2 Implémentation pratique : choix des paramètres du calcul et fonctionnelles	32
2.3.3 Calculs de structure électronique	36
2.3.4 Calculs préliminaires : atomes isolés et système massif	38
2.3.5 Simulation d'une surface	40
2.4 Références	45

3	Le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$	49
3.1	Introduction	50
3.1.1	Définition d'un composé cage	50
3.1.2	Les différentes familles de composés cages	51
3.2	Le composé cage $Ce_3Pd_{20}Si_6$	53
3.2.1	Structure cristallographique	53
3.2.2	Transitions de phases magnétiques dans le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$	54
3.2.3	Propriétés électriques : effet Kondo et effet Hall	57
3.2.4	Propriétés électroniques	59
3.2.5	Propriétés thermoélectriques	60
3.3	Calculs DFT effectués sur le système massif $Ce_3Pd_{20}Si_6$	63
3.3.1	Optimisation géométrique	63
3.3.2	Stabilité du système massif	63
3.3.3	Structure électronique	64
3.4	Conclusion	68
3.5	Références	70
4	Étude de la surface (100) du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$	73
4.1	Introduction	74
4.2	Résultats expérimentaux	75
4.2.1	Résultats XPS	75
4.2.2	Résultats LEED	75
4.2.3	Résultats STM	75
4.3	Résultats théoriques	80
4.3.1	Modèles de surface	80
4.3.2	Images STM simulées	83
4.3.3	Énergie de surface	85
4.3.4	Structure électronique	86
4.4	Discussion	91
4.5	Conclusion	92
4.6	Références	93
5	Étude de la croissance moléculaire sur des surfaces complexes	95
5.1	Introduction	96
5.2	Le fullerène C_{60} et son dérivé (PTBC)	96
5.3	Auto-assemblage sur des substrats simples	97
5.3.1	Monocouche de PTBC auto-assemblée sur Cu(111)	97
5.3.2	Monocouche de PTBC auto-assemblée sur Au(111)	103
5.4	Auto-assemblage sur des substrats complexes	107
5.4.1	Dépôt moléculaire sur la surface (100) du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$	107
5.4.2	Dépôt moléculaire sur des surface 5f quasicristallines	112
5.5	Conclusion	123
5.6	Références	126
6	Conclusions et perspectives	129
6.1	Conclusion	130
6.1.1	La surface (100) du composé cage $Ce_3Pd_{20}Si_6$	130
6.1.2	Croissance moléculaire sur des substrats d'alliages métalliques complexes	131
6.2	Perspectives	132
A	Article	133
B	Spectres XPS des états de cœurs Ce 3d, Pd 3d et Si 2s	147

C Images STM simulées à hauteur constante.	149
D Représentation 2D de la fonction ELF	151
Publication, conférences et posters	153
Résumé & abstract	155

Abbréviations et acronymes

UHV	Ultra High Vacuum, ultra-vide
STM	Scanning Tunneling Microscope, microscopie à effet tunnel
LEED	Low Energy Electron Diffraction, diffraction d'électrons lents
XPS	X-ray Photoemission Spectroscopy, spectroscopie de rayons X
DFT	Density Functional Theory, théorie de la fonctionnelle de la densité
SOC	Spin Orbital Coupling, couplage spin-orbite
vdW	van der Waals
LDA	Local Density Approximation, approximation de la densité locale
GGA	Generalized Gradient Approximation, approximations du gradient généralisé
ELF	Electron Localization Function, fonction de localisation électronique
DOS	Density Of States, densité d'états
FFT	Fast Fourier Transform, transformé de Fourier rapide
γ	Énergie de surface mesurée en J/m^2
Γ	Coefficient de chaleur spécifique
V_b	Voltage bias mesuré en V
I_t	Courant tunnel mesuré en nA
ϱ	Densité atomique de surface calculée en $at./nm^3$
OFET	Organic Field-Effect Transistor
OPV	Organic PhotoVoltaic cells

Liste des figures

1.1	Les clusters de Bergman et Mackay qui décrivent la structure des phases icosaédriques	4
1.2	Pavage de Penrose type P_1 et P_3	5
1.3	Le mécanisme de diffusion moléculaire sur une surface cristalline	6
1.4	Réseau 2D supramoléculaire à liaison hydrogène formé par des molécules 1, 3, 5-tri(4'-acetylphenyl) sur Au(111)	8
1.5	Réseau 2D supramoléculaire à liaison covalente formé par des molécules 1, 3, 5-tri(4'-acetylphenyl) sur Au(111)	9
1.6	Réseau 2D supramoléculaire construit à partir de liaison métal-ligand sur la surface Au(111), le métal et le ligand sont respectivement les atomes Eu et N	9
1.7	Réseau 2D supramoléculaire à caractère van der Waals construit à partir des molécules 1, 3, 5-triethynylbenzene sur la surface Au(111)	10
1.8	Loi de Moore concernant l'augmentation de nombre de transistors par puce électronique entre 1970-2016.	11
1.9	Images STM montrant l'auto-assemblage moléculaire sur des substrats quasicristallins (d-AlNiCo, i-AlCuFe et i-AgInYb) et la surface (001) de l'approximant Al_9Co_2 .	13
2.1	Photo d'un monocristal de la phase $Ce_3Pd_{20}Si_6$ qui fait quelques centimètres de longueur et de l'ordre de 1 cm de rayon.	20
2.2	Photo du diffractomètre D8 Advance de Bruker	21
2.3	Photo de la plate-forme SIS où les expériences ont été effectuées.	22
2.4	Schéma explicatif du principe de base de la technique de photoémission XPS	24
2.5	Courbe montrant le libre parcours moyen inélastique des électrons dans un solide en fonction leur énergie cinétique	25
2.6	Schéma montrant le principe du dispositif de la technique LEED	26
2.7	Schéma explicatif du principe de base de la microscopie à effet tunnel STM et les deux régimes de courant en fonction de la polarisation V_b	27
2.8	Figure montrant de l'algorithme auto-cohérent utilisé par la méthode DFT	32
2.9	Énergie totale de la maille élémentaire du système $Ce_3Pd_{20}Si_6$ constituant de 116 atomes en fonction de E_{cut} pour un maillage de points k fixé à $4 \times 4 \times 4$.	33
2.10	Énergie totale de la maille élémentaire du système $Ce_3Pd_{20}Si_6$ constituant de 116 atomes en fonction de la densité du maillage pour une énergie de coupure E_{cut} fixée à 350 eV.	34
2.11	Comparaison d'une fonction d'onde dans le potentiel coulombien du noyau à celle dans un pseudopotentiel	35
2.12	Slab symétrique dans la direction [100] avec une maille de (2×2) selon (\vec{a}, \vec{b}) .	40
2.13	Schéma constructif expliquant les différentes étapes pour représenter l'énergie de surface en fonction de $\Delta\mu_{Pd}$ et $\Delta\mu_{Si}$	43
3.1	Structure cristallographique des skuttérodites décrite par I. Oftedal et A. Kjekshus.	51
3.2	Structures cristallographiques de cinq types de clathrates : type I, II, III, IV et IX.	52
3.3	Positionnement des deux cages $Pd_{12}Si_6$ et Pd_{16} dans la maille élémentaire.	54
3.4	Caractéristiques magnétiques mesurées sur le volume du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$.	56

3.5	Dépendance en température de la résistivité électrique pour le $Ce_3Pd_{20}Si_6$ en comparant avec celle du $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ et $Ce_{2.4}Pd_{20.7}P_{5.9}$	58
3.6	Mesure des composants de la résistivité Hall sur le volume de $Ce_3Pd_{20}Si_6$	58
3.7	Propriétés électroniques de $Ce_3Pd_{20}Si_6$ mesurées expérimentalement par les techniques de spectroscopie de photoélectron PES en utilisant des rayons SX et UV pour des différentes énergies et températures	60
3.8	Schéma représentatif des caractéristiques thermique, électrique et thermoélectrique en fonction des types des matériaux et de concentration de porteur de charge.	61
3.9	Propriétés thermoélectriques du composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$	62
3.10	Diffractogramme obtenu à partir de DRX sur poudre du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$	64
3.11	Densités d'états (DOS) calculées pour le système massif $Ce_3Pd_{20}Si_6$	65
3.12	Forme des isosurfaces tracées à $0.38 e/\text{\AA}^3$ autour des atomes dans la maille unitaire de $Ce_3Pd_{20}Si_6$	66
3.13	Représentations schématiques de la fonction de localisation électronique (ELF) en passant par les atomes Ce1 et Ce2.	66
3.14	Forme des volumes de Bader autour de chaque atome	68
4.1	Concentrations atomiques des espèces chimiques Ce, Pd et Si calculées à partir des données XPS.	76
4.2	Clichés LEED enregistrés à une énergie de 37 eV de la surface (100) du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$ indiquant deux structures différentes pour deux régimes de températures différentes	77
4.3	Image STM de la surface (100) du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$ préparée à 773 K ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_b = +2 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$) et à 773 K ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_b = +2 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$)	78
4.4	Images STM à haute résolution montrant les deux structures (1×1) et (2×2) avec les FFT correspondantes	79
4.5	Structure cristallographique d'une cage $Pd_{12}Si_6$ et d'une cage Pd_{16} extraite de la maille élémentaire	80
4.6	Schéma illustrant la relation entre les différents modèles de surface	81
4.7	Structure cristallographique des terminaisons atomiques des douze modèles de surface qui ont été testés dans l'étude de la structure de la surface (100) du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$	82
4.8	Images STM simulées en utilisant le mode à courant constant pour tous les modèles de surface considérés pour deux voltages $V_b = \pm 1 \text{ V}$	84
4.9	Diagramme de phase en énergie de surface calculée pour la surface (100). Les modèles de surface les plus stables sont numérotés en blanc. Les lignes en pointillés indiquent la limite entre les modèles les plus stables de la carte du potentiel chimique.	85
4.10	Schéma représentatif de la fonction de localisation électronique ELF pour le modèle M2 avec les charges de Bader des atomes de surface correspondants.	88
4.11	Densité d'états de la terminaison du modèle M2 résolue en atome (Pd1-d, Pd2-d et Si-p) en comparaison avec celles des mêmes atomes en volume du slab et en volume de la maille élémentaire.	90
5.1	Représentation schématique de molécule fullerène C_{60} et son dérivé corannulène et 1, 3, 5, 7, 9-penta-tert-butyl-corannulène (PTBC) si le groupe fonctionnel R correspond aux groupes —H et tert-butyle de formule $-C(CH_3)_3$	96
5.2	Images STM expérimentales ($18 \times 18 \text{ nm}^2$, $V_b = -1.1 \text{ V}$, $I_t = 0.175 \text{ nA}$) enregistrées à 77 K, extraites des travaux de Guillermet <i>et al.</i> et montrant les deux domaines d'assemblage différents de la molécule PTBC sur la surface Cu(111)	98
5.3	Clichés de diffraction LEED enregistrés à 6 eV montrant les différents domaines supramoléculaires de PTBC sur Cu(111) en fonction des conditions de dépôt	99

5.4	Image STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_b = +1.5 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$) montrant les deux domaines (D1) et (D3) avec le FFT correspondant	100
5.5	Image STM ($25 \times 25 \text{ nm}^2$, $V_b = +1 \text{ V}$, $I_t = 0.07 \text{ nA}$) d'une monocouche de PTBC auto-assemblée sur Cu(111) et montrant la forme pentagonale des molécules	102
5.6	Modèle expliquant les relations d'orientation des 4 domaines obtenus en LEED	102
5.7	Images STM montrant la structure en chevron et la reconstruction de la surface (111) de l'Au	103
5.8	Clichés de diffraction LEED réalisés sur le système PTBC/Au(111) lorsque le taux de couverture est proche de la monocouche et lorsque la monocouche est plus compacte	104
5.9	Images STM montrant les deux domaines de PTBC sur Au(111), la structure en chevron au-dessus du film moléculaire dans un domaine ainsi que les FFT correspondantes	105
5.10	Image STM de haute résolution montrant la structure hexagonale d'une monocouche de PTBC sous leur forme pentagonale sur la surface Au(111)	106
5.11	Modèle montrant les orientations des vecteurs de base de deux domaines obtenus dans le système PTBC/Au(111) par rapport aux vecteurs de base du substrat	106
5.12	Cliché de diffraction LEED enregistré à 14 eV pour une multicouche de C_{60} déposée sur la surface (100) du $Ce_3Pd_{20}Si_6$ avec une température des molécules estimée à 495 K et en chauffant la surface jusqu'à 565 K.	107
5.13	Images STM montrant les structures d'une multicouche de $C_{60}/Ce_3Pd_{20}Si_6$ (100)	108
5.14	Image STM de haute résolution ($60 \times 60 \text{ nm}^2$, $V_b = +1 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$) d'une monocouche de $C_{60}/Ce_3Pd_{20}Si_6$ (100) et sa FFT correspondante	109
5.15	Image STM de haute résolution ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $V_b = +1 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$) de $C_{60}/Ce_3Pd_{20}Si_6$ (100) montrant l'existence de deux nanodomains tournés d'environ 30° l'un par rapport à l'autre	110
5.16	Modèle simple de la structure de 2 nanodomains hexagonaux formés par les molécules C_{60} sur la surface (100) du composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$ et leur orientation par rapport au substrat.	110
5.17	Images STM montrant le dépôts de 0.5 ML et une monocouche de PTBC/ $Ce_3Pd_{20}Si_6$ (100)	111
5.18	Image STM de haute résolution de la surface i-AlPdMn avec un modèle correspondant montrant les trois tuiles élémentaires : une étoile (S), un pentagone (P) et un losange (R).	112
5.19	Image STM de 0.70 MC de PTBC crue sur la surface i-AlCuFe ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_b = +2 \text{ V}$, $I_t = 0.03 \text{ nA}$)	113
5.20	Images STM de PTBC sur la surface i-AlCuFe à bias négatif et à bias positif	113
5.21	Cliché LEED de la surface propre de la phase i-AgInYb enregistrée à 14 eV	115
5.22	Images STM de la surface quasicristalline de la phase i-AgInYb obtenues à des bias positif et négatif	115
5.23	Structure atomique d'un plan global représentatif interceptant les centres de groupes RTH du modèle de la phase i-Cd-Yb	116
5.24	Cliché LEED enregistré à 9 eV après dépôt d'une monocouche de PTBC sur i-AgInYb montrant les spots de diffraction du substrat de faible intensité	116
5.25	Image STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_b = -2.7 \text{ V}$, $I_t = 0.07 \text{ nA}$) enregistrée à basse température ($\sim 60 \text{ K}$) après dépôt d'une monocouche de PTBC sur i-AgInYb déposée à une température de substrat de 393 K	117
5.26	Images STM de PTBC/i-AgInYb pour des différents taux de couvertures de 0.30, 0.50, 0.80 et 0.90 MC ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_b = -2 \text{ V}$, $I_t = 0.04 \text{ nA}$).	118
5.27	Cliché LEED enregistré à 9 eV après dépôt d'une monocouche de PTBC sur i-AgInYb.	119

5.28 Image STM ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $V_b = -2.3 \text{ V}$, $I_t = 0.04 \text{ nA}$) de 0.3 MC de PTBC déposée sur la surface d'AgInYb à 603 K traitée en fausse couleur pour montrer les deux directions d'orientation des molécules	119
5.29 FFT calculée à partir d'une image STM à grande échelle du film de PTBC pratiquement complet (>95 % MC) sur la surface i-AgInYb	120
5.30 Image STM ($15 \times 10 \text{ nm}^2$, $V_b = -2.5 \text{ V}$, $I_t = 0.07 \text{ nA}$) montrant la formation de fragments d'anneaux décagonaux constitués de molécules de PTBC orientées tête-bêche	121
5.31 Quatre échantillons d'images STM ($10 \times 10 \text{ nm}^2$, $V_b = -2.5 \text{ V}$, $I_t = 0.07 \text{ nA}$) montrant la formation de fragments d'anneaux décagonaux constitués de molécules de PTBC orientées tête-bêche qui sont fréquents à un taux de couverture élevé.	121
5.32 Modèle illustrant les sites d'adsorption de PTBC sur la surface i-AgInYb. Les sites basés sur les atomes Yb ou (Ag, In) sont représentés par des pentagones et des cercles respectivement.	122
B.1 Spectres XPS des états de cœurs Ce 3 <i>d</i> , Pd 3 <i>d</i> et Si 2 <i>s</i> dans le composé Ce ₃ Pd ₂₀ Si ₆	147
C.1 Images STM simulées en mode hauteur constante pour tous les modèles de surface considérés pour deux hauteurs distinctes 1 et 3 Å pour $V_b = +1 \text{ V}$	149
D.1 Vu coté et vu dessus de la représentation graphique de la fonction de localisation électronique ELF pour les modèles M1, M2, M3, M4, M5 et M6 avec les charges de Bader des atomes de surface associés	151
D.2 Vu coté et vu dessus de la représentation graphique de la fonction de localisation électronique ELF pour les modèles M7, M8, M9, M10, M11 et M12 avec les charges de Bader des atomes de surface associés	152

Liste des tableaux

2.1	Positions et intensités relatives des satellites pour les deux sources Al K_{α} /Mg K_{α} . . .	23
2.2	Sections efficaces (données en Mbarn) de photoionisation des états Ce 3d, Pd 3d (avec la décomposition selon le nombre quantique j) et Si 2s en fonction de l'énergie des photons incidents (Mg K_{α} ou Al K_{α}) avec la position théorique E_b (donnée en eV) de chaque pic.	25
2.3	Les configurations électroniques des atomes Pd, Ce et Si utilisées au cours de notre calcul avec les électrons de valence considérés pour chaque atome.	35
2.4	Énergies E (données en eV) et moments magnétiques locaux mag (données en magnéton de Bohr μ_B) des atomes isolés en utilisant le potentiel PBE, en prenant en compte les interactions de SO (PBE-SO) et de IVDW (DFT-D3).	38
2.5	Comparaison entre les énergies de cohésion et les paramètres de maille calculés pour les différents systèmes simples dans notre travail avec la méthode PBE avec ceux publiés dans la littérature (PBE, LDA et expérimental exp.).	39
2.6	Tableau récapitulatif montrant les dimensions de différents modèles de la surface (100). Ces modèles se sont appelés par M (modèle) et numérotés de 1 à 12 et seront exposés et discutés dans le chapitre 4. Les épaisseurs du vide et du bulk sont données en Å. La composition atomique de chaque modèle est encore indiquée ainsi que la nature chimique du dernier plan atomique.	44
3.1	Positions atomiques de Wyckoff du réseau cubique du composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$	53
3.2	Comparaison des distances interatomiques dans la maille unitaire obtenues après relaxation à celle dont le paramètre de maille est de 12.28 Å et de 12.16 Å.	63
3.3	Énergie de cohésion $\mu_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk}$ et enthalpie de formation ΔH du système massif $Ce_3Pd_{20}Si_6$ calculées par DFT en utilisant PBE, DFT-D3 et PBE-SO.	64
4.1	Composition atomique des différents modèles de surface et densité atomique correspondante ρ donnée en at/nm^3 . Le volume correspondant pour mesurer cette densité fait $\sim 3 \times 12.28 \times 12.28 \text{ \AA}^3$. Les lettres P et F indiquent le caractère corrugé ou plan du modèle (P pour puckered et F pour flat).	81
4.2	Tableau montrant les valeurs de a données en J/m^2 , b et c données en m^{-2}	86
4.3	Les charges de Bader des atomes de surface pour les différents modèles. Rappel : la charge de Bader correspond à $\Delta Q_X = Q_X^{isol} - Q_X^{slab}$ avec Q_X^{isol} est le nombre d'électrons pour un atome isolé X et Q_X^{slab} est le nombre d'électrons de cet atome à la surface du slab. La première ligne du tableau correspond aux charges de Bader des atomes correspondants en volume.	89

Introduction générale

Les intermétalliques sont définis comme des composés cristallins formés par deux éléments métalliques au moins. Les alliages métalliques complexes périodiques sont des intermétalliques dont la maille élémentaire peut contenir quelques dizaines jusqu'à plusieurs milliers d'atomes et dont la structure est généralement décrite par un assemblage d'agrégats de haute symétrie [1]. Les quasicristaux constituent le cas limite avec une maille de dimension infinie et un ordre aperiodique associé à des symétries de rotation interdites par les règles de la cristallographie classique [2]. Les approximants quasicristallins sont des phases périodiques à grande maille qui partagent avec la phase quasicristalline un ordre local et une composition chimique similaires [1]. Du point de vue de la science des surfaces, les quasicristaux et leurs approximants constituent des objets d'une grande complexité par rapport aux matériaux classiquement étudiés que sont les surfaces de métaux ou d'alliages simples par exemple. Ils nécessitent d'utiliser des approches multiples, à la fois expérimentales et théoriques, afin d'en obtenir une description à l'échelle atomique. Il existe une littérature importante sur ce sujet, travaux qui ont été motivés par l'existence de propriétés de surface d'intérêt technologique comme la catalyse, le mouillage ou l'adhésion par exemple [1; 3–8]. Ces surfaces ont également été utilisées comme patron pour former des films minces de structure originale, comme des films quasicristallins 2D, métalliques ou moléculaires [9–11].

Les composés cages de structure périodique, comme les skuttérodites, les intermétalliques de type clathrates et les phases assimilées font également partie de cette classe d'intermétalliques mais leurs surfaces n'ont pratiquement jamais été étudiées, contrairement au cas des surfaces des phases quasicristallines et approximantes [12; 13]. Ces matériaux pourraient cependant posséder des propriétés de surface intéressantes, tant chimiques que physiques, et également comme patron pour fabriquer des films moléculaires dans le cadre d'une approche dite « bottom-up ».

Cette thèse s'inscrit dans cette perspective. Les travaux qui y sont décrits concernent à la fois une étude originale d'un composé cage du système ternaire Ce-Pd-Si par une approche à la fois expérimentale et théorique, puis dans un deuxième temps, une tentative d'utiliser ce type de surfaces comme patron pour faire croître des films moléculaires de structures originales. Plusieurs techniques expérimentales de la science de surface sous ultraviolet comme la microscopie à effet tunnel, la diffraction d'électrons lents ou la photoémission sont employées; ainsi que des méthodes de calculs *ab initio* utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le manuscrit est structuré en 5 chapitres et une conclusion :

Le chapitre 1 est une introduction générale sur les alliages métalliques complexes et l'auto-assemblage moléculaire. Les alliages métalliques complexes sont une classe de matériaux respectant certaines caractéristiques structurales et qui inclue les phases quasicristallines et leurs approximants mais aussi les composés cage comme les skuttérodites et les clathrates. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont présentées, ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques. Ensuite, nous définissons l'auto-assemblage moléculaire et nous montrons les différentes interactions mises en jeu avec des exemples supportés par des figures. Nous résumons également les travaux antérieurs effectués sur l'auto-assemblage moléculaire sur des substrats d'alliages métalliques complexes notamment sur des surfaces de quasicristaux et d'approximants.

Le chapitre 2 présente les méthodes utilisées pour effectuer notre étude. On décrit la méthode de

croissance de l'élaboration du composé $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ puis les techniques expérimentales dédiées à l'analyse de surface sous ultravide, notamment la microscopie à effet tunnel (STM) la diffraction d'électrons lents (LEED) et la spectroscopie de la photoélectrons (XPS) pour étudier la chimie de la surface. On expose ensuite les méthodes numériques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les divers moyens issus principalement des calculs de structure atomique et électronique.

Le chapitre 3 introduit plus précisément les composés cages et en particulier les clathrates intermétalliques et les skuttérudites comme une nouvelle classe d'alliages métalliques complexes. Puis nous présentons en détail le composé $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$, notamment sa structure et ses propriétés de volume. Des résultats que nous avons obtenus par DFT concernant le volume sont aussi exposés dans ce chapitre. Cela inclue une optimisation géométrique de la structure, des résultats sur la stabilité du système massif ainsi qu'une étude de la structure électronique comprenant les calculs de densité d'états, de la fonction de localisation électronique et de charge de Bader.

Le chapitre 4 contient une étude détaillée de la structure atomique et électronique de la surface (100) du monocristal $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$. L'étude expérimentale a été effectuée par des analyses chimiques en utilisant l'XPS et structurales en utilisant le LEED et la STM. Les observations expérimentales montrent que certains plans du volume sont sélectionnés en surface qui présentent une corrugation importante. L'étude est complétée par des simulations numériques *ab initio* basées sur la DFT afin de pouvoir proposer un modèle de structure. Douze modèles différents construits par troncature du volume et compatibles avec les observations ont été étudiés, leurs énergies de surface calculées et les images STM simulées ont été comparées avec les images expérimentales. Tous ces résultats permettent de converger vers un modèle permettant de décrire la surface (100) de ce composé. C'est une surface qui laisse intacte certaines cages du volume et qui est rendue par des atomes de Pd supplémentaires. Des informations supplémentaires relatives à cette étude sont exposées dans les annexes A, B, C et D.

L'étude de l'auto-assemblage moléculaire sur des substrats d'alliages métalliques complexes est contenue dans le chapitre 5. Les molécules utilisées sont brièvement décrites puis les premières structures moléculaires obtenues sur des surfaces de métaux simples comme Cu(111) et Au(111) sont présentées. Des expériences de dépôt moléculaire sur la surface $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ (100) précédemment étudiée ainsi que sur les surfaces quasicristallines des phases i-AgInYb et i-AlCuFe sont ensuite détaillées.

Le chapitre 6 résume les différents résultats obtenus sur l'étude de la structure atomique et électronique de la surface (100) du monocristal $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ ainsi que les résultats obtenus sur l'auto-assemblage moléculaire sur des substrats simples et complexes. On finira ce manuscrit en proposant quelques perspectives qui pourraient être des projets de travail dans le cadre des surfaces des alliages métalliques complexes

Références

- [1] J.-M. Dubois, E. Belin-Ferré, and M. Feuerbacher. *Introduction to the Science of Complex Metallic Alloys*, chapter 1, pages 1–39. John Wiley and Sons, Ltd, 2010. [xvii](#)
- [2] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 53 :1951–1953, 1984. [xvii](#)
- [3] D. Kandaskalov, V. Fournée, J. Ledieu, and É. Gaudry. Adsorption properties of the o-Al₁₃Co₄ (100) surface toward molecules involved in the semihydrogenation of acetylene. *J. Phys. Chem. C*, 118(40) :23032–23041, 2014. [xvii](#)
- [4] M. Krajčí and J. Hafner. Catalytic properties of Al₁₃Co₄ studied by ab initio methods. *Philos. Mag.*, 91(19-21) :2904–2912, 2011.
- [5] M. Meier, J. Ledieu, V. Fournée, and É. Gaudry. Semihydrogenation of acetylene on Al₅Co₂ surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 121(9) :4958–4969, 2017.
- [6] A. P. Tsai and M. Yoshimura. Highly active quasicrystalline Al-Cu-Fe catalyst for steam reforming of methanol. *Appl. Cata. A : General*, 214(2) :237 – 241, 2001.
- [7] J. Young, D. Ogletree, M. Salmeron, R. Ribeiro, P. Canfield, C. Jenks, and P. Thiel. Elastic and inelastic deformations of ethylene-passivated tenfold decagonal Al-Ni-Co quasicrystal surfaces. *Phys. Rev. B*, 7120 :68–37, 2005.
- [8] P. Brunet, L. M. Zhang, D. J. Sordelet, M. Besser, and J. M. Dubois. Comparative study of microstructural and tribological properties of sintered, bulk icosahedral samples. *Mat. Sci. Eng. A*, 294-296 :74 – 78, 2000. [xvii](#)
- [9] V. Fournée, É. Gaudry, J. Ledieu, M.-C. de Weerd, D. Wu, and T. Lograsso. Self-organized molecular films with long-range quasiperiodic order. *ACS Nano*, 8(4) :3646–3653, 2014. [xvii](#)
- [10] N. Kalashnyk, J. Ledieu, É. Gaudry, C. Cui, A. P. Tsai, and V. Fournée. Building 2d quasicrystals from 5-fold symmetric corannulene molecules. *Nano Research*, 11(4) :2129–2138, 2018.
- [11] J. Ledieu, É. Gaudry, M.-C. de Weerd, P. Gille, R. Diehl, and V. Fournée. C₆₀ superstructure and carbide formation on the al-terminated Al₉Co₂ (001) surface. *Phys. Rev. B*, 91 :155418, 2015. [xvii](#)
- [12] K. Anand, H. D. Nguyen, M. Baitinger, C. Allio, C. Krellner, Yu. Grin, J. Ledieu, V. Fournée, and É. Gaudry. Ba₈Au_{5.25}Ge_{40.75} (110) : A nano-caged surface electronically controlled by Barium and Gold adatoms. *J. Phys. Chem. C*, 122(51) :29298–29306, 2018. [xvii](#)
- [13] K. Anand, C. Allio, C. Krellner, H. D. Nguyen, M. Baitinger, Y. Grin, J. Ledieu, V. Fournée, and É. Gaudry. Charge balance controls the (100) surface structure of the Ba₈Au_{5.25}Ge_{40.75} clathrate. *J. Phys. Chem. C*, 122(4) :2215–2220, 2018. [xvii](#)

Chapitre 1

Alliages métalliques complexes et auto-assemblage moléculaire

Sommaire

1.1 Introduction	2
1.2 Les alliages métalliques complexes	2
1.3 Les quasicristaux et leurs approximants	2
1.3.1 Définition	2
1.3.2 Les clusters dans les phases icosaédriques	3
1.3.3 Pavage de Penrose	4
1.3.4 Propriétés des CMAs	5
1.4 Auto-assemblage moléculaire sur des substrats métalliques	6
1.4.1 Définition	6
1.4.2 Principales interactions mises en jeu	7
1.4.3 Intérêts et applications	10
1.4.4 Auto-assemblage moléculaire sur des substrats CMAs : résultats antérieurs	11
1.5 Motivations	12
1.6 Références	14

1.1 Introduction

Ce chapitre contient deux parties distinctes. La première concerne les alliages métalliques complexes et la deuxième touche le phénomène de l'auto-assemblage moléculaire sur des substrats métalliques. Nous allons donc définir ce qu'on appelle les alliages métalliques complexes en général et nous décrirons brièvement les familles de matériaux qui sont généralement associées à cette définition, à savoir les Qcs et leurs approximants périodiques. Les composés cages comme les clathrates ou les skutterudites rentrent également dans cette catégorie. Une partie de cette thèse étant consacrée à l'étude d'un de ces composés, une présentation détaillée de cette classe de matériaux sera proposée ultérieurement dans le chapitre 3. Dans une deuxième partie, nous allons définir et expliquer d'un point de vue thermodynamique le phénomène de l'auto-assemblage moléculaire sur substrats cristallins pour citer, ensuite, les différents types d'interactions mis en jeu, illustrés par des exemples issus de travaux publiés utilisant des substrats cristallins simples. Finalement, nous allons résumer les travaux publiés concernant l'auto-assemblage moléculaire sur des substrats d'alliages métalliques complexes quasicristallins et approximants.

1.2 Les alliages métalliques complexes

Les alliages métalliques complexes (CMA pour « complex metallic alloys ») sont définis comme des composés intermétalliques à grande maille, pouvant contenir de quelques dizaines jusqu'à plusieurs milliers d'atomes, et présentant une sous-structure en agrégats. Ils sont composés d'au moins deux métaux distincts et peuvent contenir des chalcogénures, des métalloïdes ou des terres rares [1].

Les quasicristaux, noté Qcs, de structure aperiodique, représentent le cas limite de la complexité avec une maille de dimension infinie. La structure de ces alliages est plus facilement décrite par un assemblage d'agrégats atomiques ou clusters, le plus souvent de hautes symétries, qui constituent les blocs élémentaires de la structure. C'est le cas des Qcs et de leurs approximants périodiques. Les composés à cage de structure périodique entrent également dans la famille des CMAs parce qu'ils partagent les mêmes caractéristiques structurales ainsi qu'un nombre important d'atomes par maille élémentaire. On trouve dans cette catégorie les skutterudites ainsi que les clathrates métalliques de différents types.

Ces composés intermétalliques à grande maille peuvent présenter des propriétés physiques et chimiques différentes de celles rencontrées dans les alliages de structures plus simples. Ils sont envisagés pour différentes applications technologiques dans différents secteurs d'activité comme l'automobile, l'aéronautique, l'aérospatial, le médical ou la chimie.

1.3 Les quasicristaux et leurs approximants

1.3.1 Définition

En 1982, le chercheur israélien D. Shechtman [2] a synthétisé un alliage Al-Mn par solidification rapide dont le diagramme de diffraction électronique présentait des tâches ponctuelles ainsi qu'une symétrie icosaédrique, avec des axes de rotation d'ordre 2, 3 et 5. Des tâches de diffraction discrètes attestent d'une structure cristalline ordonnée à longue distance. Néanmoins, la symétrie d'ordre 5 est incompatible avec toute symétrie de translation et est interdite par les règles de la cristallographie classique. Il est impossible, par exemple, de paver l'espace 2D avec seulement des pentagones sans recouvrement ou espaces interstitiels.

Cette nouvelle phase de la matière, ni cristalline ni amorphe, a été nommée « quasicristal » et fait partie des systèmes aperiodiques. Un Qc est donc un composé qui présente un ordre à longue

distance mais sans périodicité de translation et qui présente des symétries interdites comme les symétries d'ordre 5, 8, 10 ou 12. Cette découverte a forcé l'union internationale de cristallographie (l'IUCr) à redéfinir la notion même de cristal et elle a valu à D. Shechtman le prix Nobel de chimie en 2011 [3].

L'intitulé « quasicristal » a été attribué pour la première fois par D. Levin [4] pour désigner ces alliages en calculant analytiquement le motif de diffraction d'un Qc idéal et en montrant que le diagramme de diffraction électronique récemment observé dans l'alliage Al-Mn est étroitement lié à celui d'un Qc icosaédrique. Les Qcs sont difficiles à élaborer et n'existent que pour des domaines de concentration très petits. Dans le diagramme de phase, ils coexistent avec des composés dits « approximants » de compositions chimiques proches. Ces approximants sont périodiques et possèdent des structures locales identiques à celles rencontrées dans les Qcs. La structure de ces approximants peut être utile pour réaliser des calculs qui nécessitent des conditions aux limites périodiques.

1.3.2 Les clusters dans les phases icosaédriques

Les Qcs existent en 1D, 2D et 3D. Les structures quasicristallines de dimension 1 sont très rares mais ont été détectées dans les alliages à base d'aluminium dérivés des structures décagonales notamment dans les alliages $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$ et $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ [5]. On trouve la quasicristallinité en 2D dans les phases octogonales, décagonales et dodécagonales. Par exemple, la phase décagonale $\text{d-Al}_{71.5}\text{Ni}_{14.5}\text{Co}_{14}$ élaborée par A. P. Tsai [6] est constituée d'un empilement périodique de plans quasipériodiques dans la direction de l'axe d'ordre 10. La majorité des Qcs sont des phases icosaédriques 3D. On sait que la symétrie de translation est absente dans les Qcs. Cela veut dire qu'il est impossible de décrire ces structures d'une manière triviale en raison de l'infinité des positions atomiques. Les QCs sont donc décrits par des agrégats d'atomes de taille finie qui se chevauchent ou qui se connectent par des atomes ciments. Dans ces phases, on trouve fréquemment des amas atomiques de type Mackay [7] et du type Bergman [8].

Ces deux types d'amas sont formés par empilement de couches et inscrits dans une sphère de taille de 1 nm environ. Tous ces clusters de base obéissent à la symétrie icosaédrique. L'amas de type Bergman contient 33 atomes au total. Il est formé par un atome entouré par un icosaèdre de 12 atomes et un dodécaèdre de 20 atomes (figure 1.1a). Les atomes de l'icosaèdre occupent les centres des faces pentagonales d'un dodécaèdre. On trouve dans ce type la phase $\text{i-Al}_{56}\text{Li}_{33}\text{Cu}_{11}$ [9]. L'amas de type Mackay consiste en trois couches atomiques concentriques centrées sur un atome comme le montre la figure 1.1b : deux icosaèdres de tailles différentes et un icosidodécaèdre de 30 atomes, on compte alors 55 atomes au total. Dans cette catégorie, on trouve les phases $\text{i-Al-TM-TM}'$ où TM est un métal de transition avec une particularité liée à la substitution de l'icosaèdre central par un cube centré dont les positions atomiques montrent un taux d'occupation inférieure à 1. Dans ce cas, on parlera d'un cluster dit « pseudo-Mackay ». On trouve dans cette catégorie, les deux phases $\text{i-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{TM}_{10}$ (TM = Mn, Re) et $\text{i-Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{TM}_{12}$ (TM = Fe, Ru, Os) de groupe de symétrie $\overline{\text{F}}53\text{m}$.

La phase i-Al-Pd-Mn élaborée par A. P. Tsai [10] a été le premier Qc produit en monograin sous forme massive mais la phase i-Al-Cu-Fe est la première phase stable produite [11]. À l'issue de leur production, des modèles structuraux ont été proposés pour décrire leurs structures en fonction des amas atomiques et de telle façon qu'elles soient compatibles avec les caractéristiques obtenues par les analyses expérimentales comme la diffraction des électrons et des rayons X. Des modèles pour la phase i-Al-Pd-Mn ont été proposés par M. Boudard *et al.* [12] et A. Yamamoto *et al.* [13] et pour la phase i-Al-Cu-Fe par V. Elser [14], D. Gratias *et al.* [15].

D'autres phases icosaédriques stables ont été découvertes plus récemment dans des systèmes binaires où on trouve deux nouveaux types de clusters comme dans les deux alliages $\text{i-Cd}_{84}\text{Yb}_{16}$ et $\text{i-Cd}_{85}\text{Ca}_{15}$ [16]. Dans le système $\text{i-Cd}_{85}\text{Ca}_{15}$, comme dans la phase i-Zn-Mg-Sc [17] ou d'autres phases à base de Zn [18], les couches atomiques sont constituées d'un dodécaèdre inscrit dans

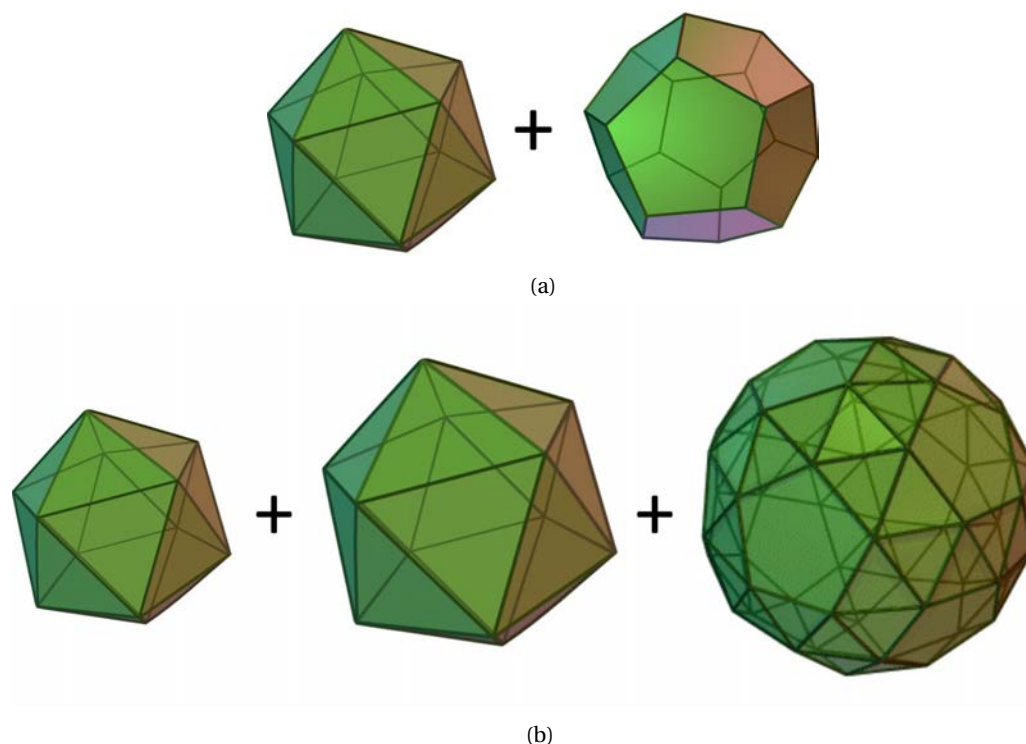


FIGURE 1.1 – Polyèdres concentriques formant les clusters de : (a) Bergman (un icosaèdre et un dodécaèdre) et (b) Mackay (un petit icosaèdre, un icosaèdre plus grand et un icosidodécaèdre).

un icosaèdre qui est à son tour inscrit dans un icosidodécaèdre. Dans le système $i\text{-Cd}_{84}\text{Yb}_{16}$, on trouve les mêmes couches mais avec par la présence d'un tétraèdre de Cd au centre des amas qui vient briser la symétrie icosaédrique du cluster. La phase $i\text{-Ag}_{42}\text{In}_{42}\text{Yb}_{16}$ élaborée par C. Cui [19] est un ternaire qui dispose d'une structure globale similaire à celle de $i\text{-Cd}_{84}\text{Yb}_{16}$. Ces Qcs binaires offrent une nouvelle occasion d'étudier la relation entre la stabilité thermodynamique et la structure quasipériodique, ainsi que de fournir une base pour la construction de modèles cristallographiques.

1.3.3 Pavage de Penrose

Bien avant la découverte des QCs, R. Penrose [20] a montré la possibilité de construire un pavage d'un plan infini de sorte qu'il soit aperiodique en utilisant au moins deux tuiles élémentaires et en suivant des règles locales de construction nommées « Matching rules » [21]. Il existe plusieurs types de pavages quasipériodiques. La figure 1.2 montre deux types de pavage en 2D, P_1 et P_3 . Le pavage P_1 est construit, comme le montre les couleurs de la figure, avec une étoile, un bateau, un losange et un pentagone alors que le pavage P_3 contient deux tuiles en losange d'arrêtes identiques et définies par des angles de 36° et 72° . Le pavage peut être généralisé à 3D pour décrire les structures des phases icosaédriques [22–25].

La méthode de coupe permet également de générer une structure quasicristalline à 3D en coupant irrationnellement un hyperspace 6D cubique décoré par des surfaces atomiques 3D [26–28]. Dans ce cas, les 6 vecteurs de base sont équivalents aux vecteurs directeurs des axes d'ordre 5 présents dans l'icosaèdre et par conséquent l'indexation de cliché de diffraction électronique ou des rayons X sera alors possible comme J. W. Cahn a proposé [29]. Il en résulte trois types de réseau direct 6D caractérisés par leurs paramètres de maille et par les règles d'extinction des taches de Bragg : cubique simple (-P), cubique centré (-I) et cubique à faces centrées (-F). On associe alors à chaque type de réseau une catégorie de phases quasicristallines icosaédriques. Au sens strict, un approximant est une structure périodique qui peut être générée à partir du même réseau cubique

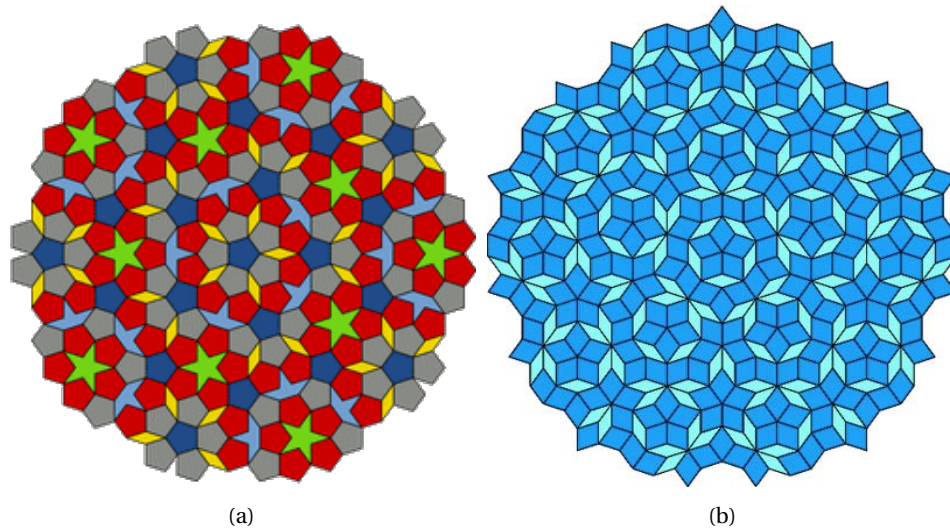


FIGURE 1.2 – Pavage de Penrose quasipériodique : (a) pavage type P_1 , (b) pavage type P_3 .

6D que la phase quasicristalline parente par la méthode de coupe et projection, l'espace réel 3D étant cette fois rationnellement orienté par rapport à l'espace 6D.

1.3.4 Propriétés des CMA

Certaines propriétés remarquables des alliages métalliques complexes ont été mises en évidence et ont fait l'objet de nombreuses études à la fois fondamentales et technologiques.

La résistivité électrique chez certains Qcs stables parfaits de type $i\text{-Al-TM-TM}'$ se comporte comme celle de semiconducteurs plutôt que comme des métaux. Elle montre un profil décroissant avec la croissance de la température alors que c'est l'inverse chez les métaux cristallins. Les valeurs mesurées pour les mêmes phases QCs sont bien plus élevées que celles trouvées chez les métaux simples à température ambiante avec un rapport de l'ordre de 10^4 [30]. Cette caractéristique est liée à la diminution de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi via un mécanisme de type Hume-Rothery couplé à des effets d'hybridation $sp-d$ ainsi qu'à la faible mobilité des porteurs de charge. Effectivement, la structure électronique de ces phases montre la formation d'un pseudo-gap proche du niveau de Fermi résultant de l'interaction des électrons avec certains plans de Bragg couplé aux effets d'hybridation $sp-d$. [31–33]. Les Qcs sont de mauvais conducteurs thermiques. La conductivité thermique de la phase $i\text{-Al-Cu-Fe}$, qui est de l'ordre de $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, est environ 100 fois plus petite que celle de l'aluminium pure qui vaut $230 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) [34].

Au niveau mécanique, les Qcs sont généralement durs mais fragiles à température ambiante. En effet, les mesures de la dureté Vickers H de certaines phases Qcs et approximants montrent qu'elle est de même ordre de grandeur que le silicium [1]. Pour les phases $i\text{-Al-Cu-Fe}$ et $i\text{-Al-Pd-Mn}$, on trouve une dureté entre 700 et 900 $H\nu$ qui est de même ordre de grandeur que celle des aciers durs 880 ($H\nu$) contre 30 $H\nu$ pour l'aluminium pur dans les CNTP [35]. À hautes températures, les Qcs perdent de leur dureté et deviennent ductibles.

Les CMA montrent des propriétés de surface intéressantes. La surface des phases approximantes de type $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ ($\text{TM} = \text{Fe, Co}$) révèle de bonnes propriétés catalytiques pour certaines réactions de l'industrie chimique comme la semi-hydrogénation de l'acétylène [36–39]. Même la phase $i\text{-Al-Cu-Fe}$ en poudre est une candidate type pour le vapo-reformage du méthanol [40]. Les Qcs et les phases approximantes montrent une importante résistance à l'oxydation et à la corrosion [41] grâce à la formation d'une couche assez mince passivante d'oxyde d'aluminium de moins de 1 nm d'épaisseur [42]. Les surfaces des Qcs possèdent une faible adhésion vis-à-vis des liquides polaires. En effet, les énergies de surface estimées à partir de mesures d'angles de contact

de gouttes liquides déposées sur ces surfaces sont comparables avec celles des polymères anti-adhésifs comme le téflon et qui sont faibles devant les valeurs trouvées chez les métaux. Cela provoque une faible mouillabilité envers les liquides polaires comme l'eau [43]. En combinant cette propriété avec le coefficient de frottement réduit qu'ils présentent, les Qcs offrent une opportunité stimulante pour l'amélioration de dispositifs mécaniques lubrifiés comme le cas de la phase icosaédrique dopée Bore i-Al-Cu-Fe-B [44].

Certaines phases icosaédriques à base de Ti ont la capacité de stocker l'hydrogène. Les phases Ti-Ni-Zr peuvent absorber jusqu'à 2 atomes d'hydrogène par atome de métal [45]. Ce rendement élevé provient du nombre élevé de sites tétraédriques préférés par l'atome H.

Les composés cages ont été beaucoup étudiés pour leurs propriétés de transport. Peu de travaux concernent leurs propriétés de surface, excepté les récentes études réalisées par K. Anand *et al.* [46; 47] montrant une nanostructuration liée à l'existence des cages.

1.4 Auto-assemblage moléculaire sur des substrats métalliques

1.4.1 Définition

On parle de l'auto-assemblage moléculaire sur des substrats métalliques lorsqu'un ensemble de molécules s'adsorbent spontanément et sans intervention d'un agent extérieur sur une surface métallique en formant un réseau organisé et nanostructuré selon une architecture bien définie. Ces architectures contrôlées à l'échelle nanométrique servent à développer une nouvelle génération de dispositifs organiques et électroniques dans le cadre de l'approche « bottom-up ». Le mécanisme de l'auto-assemblage moléculaire découle d'un équilibre entre l'ensemble des interactions molécule-molécule d'une part et les interactions molécule-surface d'autre part. Pour comprendre ces dernières, nous aborderons ici le mécanisme de diffusion sur la surface. Dans le cas d'un matériau cristallin, la surface présente des sites d'adsorption énergétiquement favorables et séparés par une corrugation à laquelle on peut associer une barrière d'énergie bien définie et notée $-E_m$ (figure 1.3).

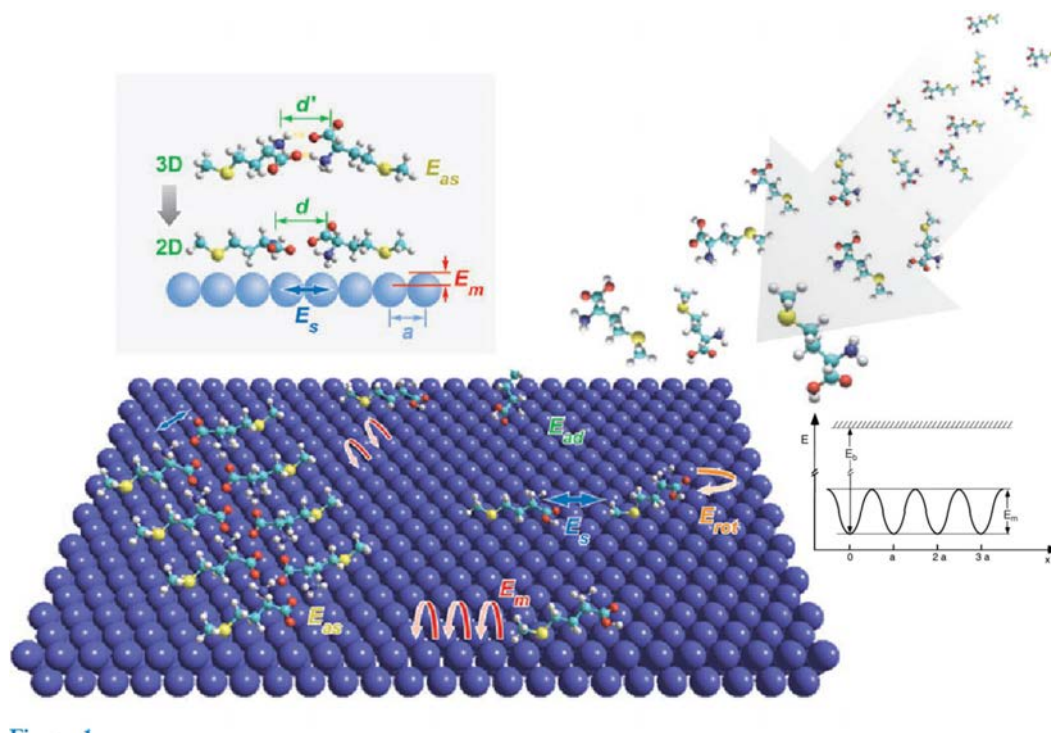


FIGURE 1.3 – Le mécanisme de diffusion moléculaire sur une surface cristalline [48].

En prenant l'énergie d'un site d'adsorption comme origine, une molécule a besoin d'une énergie E_m ou plus pour que le mécanisme de diffusion à la surface se produise. D'autre part, pour faire bouger une molécule d'un site d'adsorption à un autre, son agitation thermique doit être plus importante que E_m . L'excitation et l'amortissement thermique d'une molécule sont principalement liés au couplage avec le substrat où un champ de phonons existe avec une fréquence ν_s typique de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} Hz. Deux situations existent comme J. Barth les décrit [49] :

1. Dans le cas où $1 \ll \beta E_m$ ¹, la molécule reste stable et immobile sur un site d'adsorption sur la surface pour une courte durée. Après une longue durée, des fluctuations énergétiques se produisent à cause d'un échange continu d'énergie entre le substrat et les molécules conduisant, par conséquent, à un mécanisme de saut stochastique d'un site à un autre selon le processus du Markov avec un taux Γ_s :

$$\Gamma_s = \nu_s \exp(-\beta E_m) \quad (1.1)$$

2. Dans le cas où $1 \gg \beta E_m$, l'effet de corrugation de la surface sur les molécules diffusantes devient de plus en plus faible. La diffusion à la surface est donc moins limitée et les adsorbats se déplacent assez librement à la surface sans confinement en des sites spécifiques. Dans ce cas, la définition de Γ_s devient sans sens et la situation peut être assimilée à un mouvement brownien à deux dimensions dont le coefficient de diffusion D est donné en fonction de la masse de la particule m et le coefficient de frottement associé au mouvement aléatoire des particules incontrôlées η :

$$D = \frac{k_B T}{m\eta} \quad (1.2)$$

On remarque évidemment que le mécanisme de diffusion et par suite l'adsorption moléculaire dépend étroitement de la température. D'un point de vue applicatif, parfois nous avons besoin de faire le dépôt moléculaire en chauffant le substrat afin de favoriser la diffusion et aider les molécules à trouver leurs sites d'adsorption surtout lorsqu'on travaille avec des CMA où les surfaces présentent une surface d'énergie potentielle importante induite par la forte corrugation du potentiel de surface. D'autre part pour maintenir la stabilité du film moléculaire formé à la surface, il peut être nécessaire de refroidir l'échantillon à basse température pour limiter la diffusion et permettre de scanner plus facilement le film moléculaire à l'aide de la pointe du microscope à effet tunnel.

1.4.2 Principales interactions mises en jeu

Nous nous intéressons dans cette partie aux interactions entre les molécules et le substrat. Deux types d'adsorption sont possibles : une adsorption chimique (la chimisorption) ou une adsorption physique (la physisorption). Quand les molécules interagissent avec la surface par une liaison iono-covalente via un transfert important de charge, on parlera d'une chimisorption. Dans ce cas, l'énergie de liaison est plus élevée que celle d'une physisorption (de l'ordre de 200 kJ/mol contre 20 kJ/mol). La chimisorption est généralement directionnelle, comme le sont les liaisons chimiques, ce qui fait que les adsorbats qui sont chimisorbés le sont sur des sites spécifiques du substrat et avec une orientation particulière qui maximise l'énergie d'interaction (en général, des sites de coordination élevées). La chimisorption peut être dissociative comme dans le cas de O_2 sur Al, et donner lieu à l'existence d'adatoms d'oxygènes liés à la surface mais aussi à des atomes d'oxygène en sous-surface qui peuvent servir de précurseurs à la formation de d'oxydes [50]. Dans le cas de la physisorption, il n'y a pas d'interactions directionnelles fortes, les interactions attractives avec la surface sont beaucoup plus faibles et uniformes.

1. $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Liaison Hydrogène

La liaison hydrogène est caractérisée par le partage d'un atome hydrogène dans un système accepteur-donneur, selon T. Steiner [51]. Dans le système $X-H\cdots A$, on peut supposer qu'il existe une liaison hydrogène quand elle est localement accessible et quand le groupe $X-H$ agit en tant que donneur de proton pour l'accepteur A . L'intensité de ce type de liaison est comprise dans le rang de 0.8 jusqu'à 80 kJ/mol (par exemple ~ 0.8 et 80 kJ/mol dans les dimers $CH_4\cdots F-CH_3$ et $NH_3-H\cdots OH_2$ respectivement). Cette liaison est supposée assez particulière parce qu'elle est directionnelle et dépend de la distance $X-A$. Une liaison hydrogène est supposée forte quand la distance $X-A$ est de l'ordre de 2.2-2.5 Å et l'angle entre 170 et 180°. Un exemple illustrant un réseau supramoléculaire à liaison hydrogène est celui des molécules 1, 3, 5-tri(4'-acetylphenyl) déposées sur la surface Au(111) à 470 K selon les travaux faits par J. Landers *et al.* [52] (figure 1.4a). La liaison hydrogène se produit entre deux groupes acétyle (de formule brute $COCH_3$) et phényle (de formule brute C_6H_5-R où R est un groupe fonctionnel) appartenant à deux molécules consécutives et qui jouent les rôles du donneur et de l'accepteur respectivement (figure 1.4b). La liaison est donc représentée par $CH_2CO-H\cdots C_6H_5$.

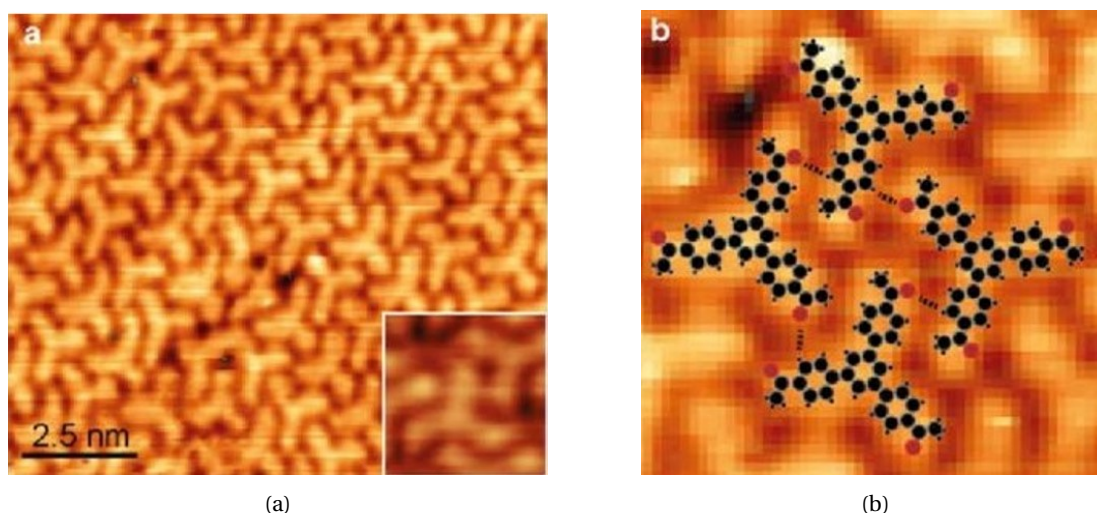


FIGURE 1.4 – (a) Réseau 2D supramoléculaire à liaison hydrogène formé par des molécules 1, 3, 5-tri(4'-acetylphenyl) sur Au(111) et (a) les liaisons hydrogènes se produisant entre des groupes acétyle et phényle sont montrées par les lignes pointillées. Images adaptées de [52].

Liaison covalente

Le caractère covalent n'est absolument pas restreint à la liaison entre le substrat et les molécules comme dans le cas d'une chimisorption. Il est tout de même possible de construire un réseau supramoléculaire dont les liaisons intermoléculaires sont covalentes tout en gardant le réseau physisorbé. Reprenons l'exemple précédent c'est-à-dire le réseau formé par les molécules 1, 3, 5-tri(4'-acetylphenyl) sur Au(111). En chauffant le système à des températures situées entre 570 et 670 K, le réseau à liaison hydrogène subit une polymérisation induite par la surface et chaque molécule commence à créer une liaison covalente du type $C=C$ avec son voisin pour former à la fin un réseau nanoporeux (figure 1.5).

Il est remarqué que le réseau obtenu avec une liaison covalente n'est pas largement étendu à grande échelle. En fait, il est difficile de créer de grands réseaux par synthèse chimique répétitive, comme le montre l'exemple précédent. De plus, il est également difficile de déposer sur des surfaces métalliques de grands réseaux liés de manière covalente déjà formés, sans dégradation de leurs structures chimiques.

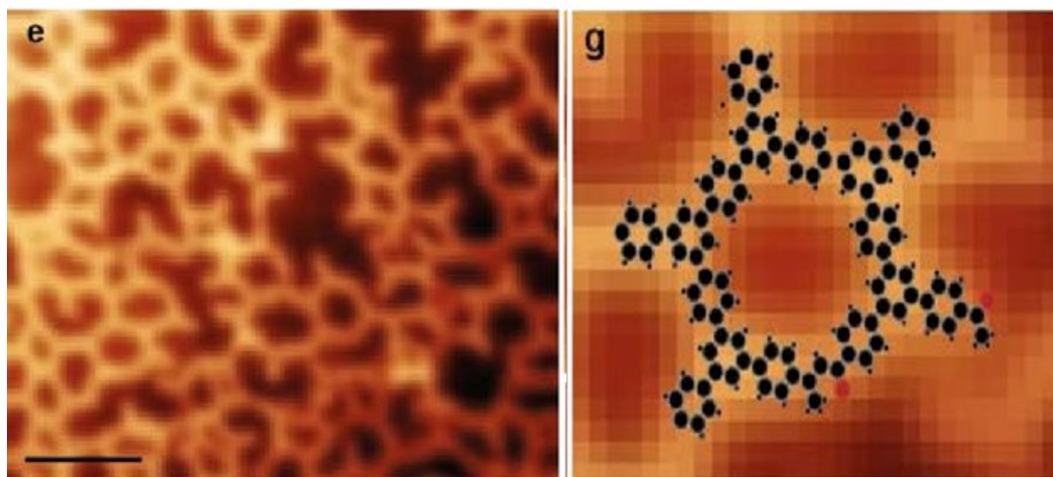


FIGURE 1.5 – Réseau 2D supramoléculaire à liaison covalente double C=C formé par des molécules 1, 3, 5-tri(4'-acetylphenyl) sur Au(111) après une réaction de polymérisation à la surface[52].

Liaison métal-ligand

Un atome métallique peut jouer le rôle d'un pont entre deux molécules pour former par conséquent un réseau supramoléculaire à grande échelle. J. Urgel *et al.* [53] ont réussi, à partir des molécules para-quaterphenyl–dicarbonitrile (qdc) connectées par des atomes d'euprium Eu, à produire des réseaux supramoléculaires de symétrie dodécagonale sur la surface Au(111) comme le montre la figure 1.6. Dans le même travail, de nombreuses architectures ont été produites par différentes coordinations formées par des lanthanides. L'incorporation de l'Eu non saturé de manière coordonnée dans une couche Qc de symétrie décagonale peut servir à lier et à organiser le film moléculaire, ce qui pourrait permettre une extension aux nanoarchitectures moléculaires 3D.

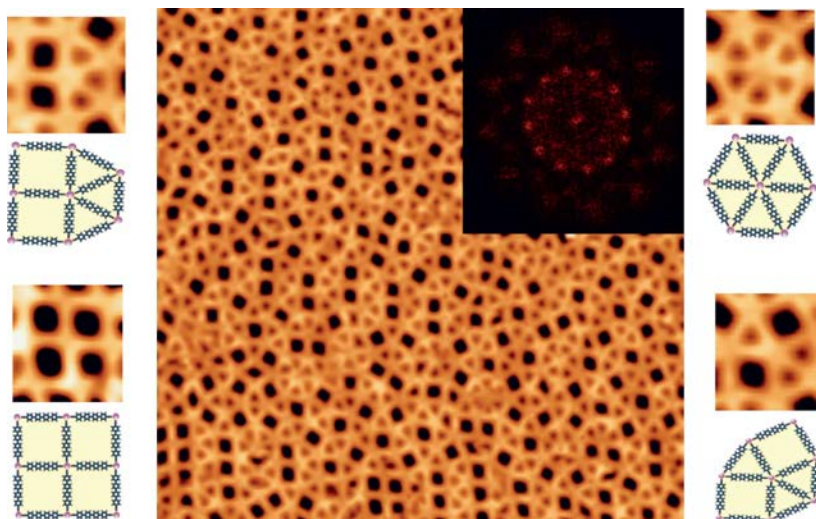


FIGURE 1.6 – Réseau 2D supramoléculaire construit sur la surface Au(111) à partir de liaison métal-ligand, le métal est l'atome Eu (atome en couleur violet) et le ligand est un atome N qui représente l'extrémité de la molécule para-quaterphenyl–dicarbonitrile (qdc) [53].

Liaison de van der Waals

Des réseaux supramoléculaires bien organisés et homogènes à grande distance peuvent être aussi obtenus si les interactions de vdW interviennent dans le système molécule-substrat. Les interactions de vdW sont des interactions électrostatiques attractives à grande distance et de faible

intensité. Elle font intervenir des dipôles permanents ou induits par les fluctuations du nuage électronique des particules. Un exemple d'un réseau gouverné par les interactions de vdW est celui qui a été synthétisé par Gao *et al.* [54] qui est représenté dans la figure 1.7.

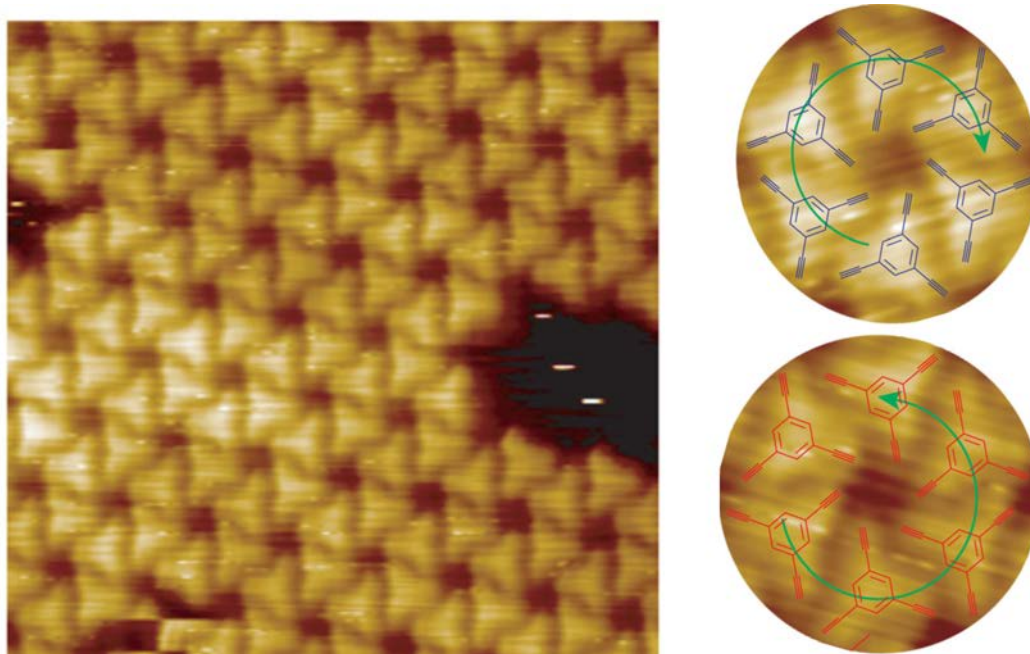


FIGURE 1.7 – Réseau 2D supramoléculaire à caractère van der Waals construit à partir des molécules 1, 3, 5-triéthynylbenzene sur la surface Au(111) [54].

1.4.3 Intérêts et applications

L'intérêt de l'auto-assemblage moléculaire réside dans la transition historique dans le domaine de la microélectronique quand les composants inorganiques ont été remplacés par des composants organiques. En effet, les transistors à effet champ (FET pour Field Effect Transistor) et les transistors à effet de champ à grille métal-oxyde (MOSFET Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor) sont les premiers composants utilisés en microélectronique pour fabriquer des puces électroniques dans le concept du circuit intégré (ICs Integrated Circuits). Ces composants sont fabriqués avec du Si monocristallin.

En 1965, le cofondateur d'Intel Gordon Moore remarqua que le nombre de transistors par pouce carré sur les circuits intégrés double environ tous les 18 mois depuis leur invention, cela est connu sous la loi de Moore (figure 1.8). Par conséquent, l'objectif de l'industrie du silicium a été d'améliorer les performances des composants en réduisant de manière continue leurs tailles caractéristiques. Cependant, le silicium monocristallin ne peut pas être utilisé pour les systèmes électroniques de grande surface où de nombreux dispositifs sont nécessaires sur des substrats à faible coût, tels que des contrôleurs de pixels pour des affichages flexibles. Les observations ont été dirigées donc vers les matériaux plastiques qui sont connus par leur excellente résistance et flexibilité mécaniques ainsi que par leur isolation électrique. À ce stade, les polymères ont émergé comme des matériaux semiconducteurs et actifs pour des dispositifs optoélectroniques. De ce fait, la molécule unique ainsi que les films minces moléculaires ont acquis une importance majeure. Le domaine de l'électronique organique a débuté à la fin des années 1970 avec la démonstration des premiers dispositifs électro-optiques organiques tels que les transistors à couches minces (OTFT), les diodes électroluminescentes organiques (OLED) et les cellules photovoltaïques organiques (OPV). Des applications sont prévues pour les écrans de téléphones portables et caméras, les panneaux solaires flexibles et les circuits intégrés dans les étiquettes d'identification par radio-fréquence (RFID).

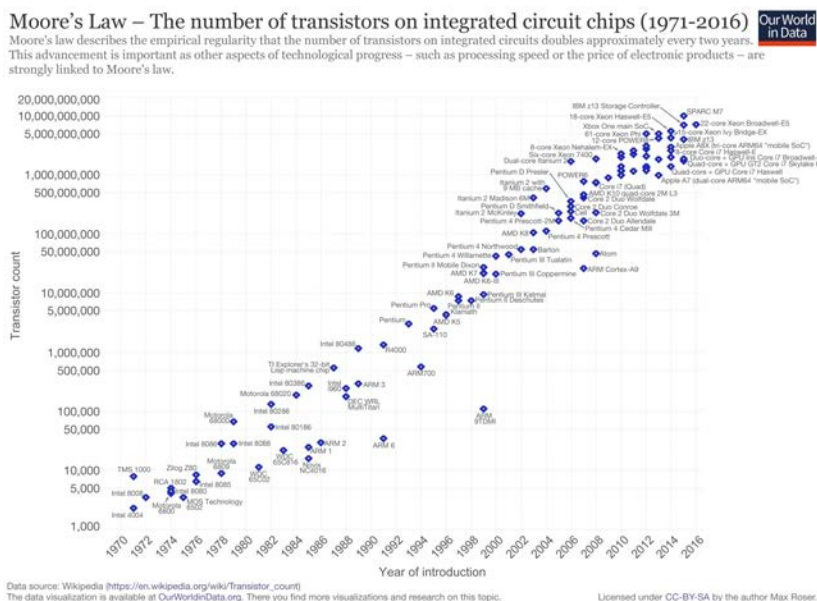


FIGURE 1.8 – Loi de Moore concernant l’augmentation de nombre de transistors par puce électronique entre 1970-2016 [55].

1.4.4 Auto-assemblage moléculaire sur des substrats CMAs : résultats antérieurs

L'épitaxie sur des substrats CMAs n'est pas une chose nouvelle que ce soit avec des atomes métalliques ou des molécules organiques. Nous résumons dans cette section les travaux déjà réalisés dans le domaine des films moléculaires uniquement.

Les premières études datent du début des années 2000 par J. Ledieu *et al.* [56]. Lorsqu'on dépose des molécules de fullerène C_{60} sur des surfaces quasicristallines d'alliages base Al à température ambiante, l'interaction molécule-substrat est suffisamment forte pour limiter la diffusion des molécules à la surface, ce qui donne lieu à la formation d'un film moléculaire désordonné. Plus récemment, il a été montré, à travers les travaux de V. Fournée *et al.* [57], qu'il existe une fenêtre de température de dépôt comprise entre 623 et 673 K qui permet à la fois d'activer la diffusion des molécules adsorbées tout en préservant leur intégrité (pas de dissociation ni de formation de carbures). On observe alors la formation de films moléculaires possédant un ordre quasipériodique à longue distance. Les films possèdent une symétrie décagonale sur les surfaces d'ordre 10 des phases décagonales d-AlCuCo et d-AlNiCo (figure 1.9a) et une symétrie pentagonale sur les surfaces d'ordre 5 des phases icosaoédriques i-AlCuFe et i-AlPdMn (figure 1.9b). On montre que l'auto-organisation des molécules est induite par leur adsorption préférentielle en des sites spécifiques du quasiréseau identifiés comme des sites possédant une symétrie locale pentagonale. Les films de C_{60} formés sur la surface d'ordre 5 de la phase icosaoédrique i-AgInYb sont par contre désordonnés, quelque soit la température de dépôt. En utilisant des molécules comme le corannulène $C_{20}H_{10}$, on observe une auto-organisation également induite par adsorption préférentielle en certains types de sites du quasiréseau [58] (figure 1.9c). D'autres études ont été réalisées par J. Ledieu *et al.* [56] sur des substrats complexes mais périodiques comme les surfaces $Al_{13}Co_4(100)$ ou $Al_9Co_2(001)$ dont une image est reproduite dans la figure 1.9d. On montre qu'il est possible de former une variété de films de fullerènes de structure complexe, avec un nombre plus ou moins grand de molécules par maille élémentaire, avec des géométries d'adsorption des molécules qui sont relativement bien définies et dictées par la formation de liaisons covalentes ou iono-covalentes avec le substrat. Une étude récente effectuée par S. Coates *et al.* [59] montre que le dépôt de C_{60} sur la surface 2f de la phase i-AlPdMn conduit à la formation d'un réseau carré de Fibonacci comme la figure 1.9e le montre. Des essais de dépôt de la molécule pentacène ont été réalisés [60].

1.5 Motivations

Nous avons introduit précédemment la notion d'alliages métalliques complexes, en mettant l'accent sur les Qcs et leurs approximants qui sont les phases les plus étudiées de cette famille de matériaux, notamment pour ce qui concerne leur surface. Les composés cages font également partie de cette famille mais leur propriétés de surface n'ont été que très peu étudiées pour l'instant. Nous avons aussi résumé les travaux concernant l'auto-assemblage moléculaire sur ce type de substrat. Cette thèse s'articule donc sur deux axes correspondant aux deux sujets déjà abordés :

1. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude structurale de la surface (100) du monocristal $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$. La relation entre la structure 3D de volume et la structure 2D de la surface sera mise en question en étudiant la structure atomique et électronique. En effet ces matériaux connus par leurs structures de cage sont peu étudiés en surface sauf une récente étude de surface de bas indices d'un clathrate intermétallique $\text{Ba}_8\text{Au}_{5.25}\text{Ge}_{40.75}$ résumant que les surfaces étudiées sont nanostructurées comme nous avons évoqué dans la section 1.3.4. La situation est similaire dans la surface $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$.
2. La deuxième partie de la thèse est consacrée à l'étude de la croissance de films moléculaires sur des surfaces CMAs. Il s'agit d'essayer d'utiliser les surfaces complexes des CMAs pour fabriquer des films minces moléculaires de haute organisation. D'autre part nous visons à continuer les travaux cités dans la précédente section pour fabriquer des films minces quasicristallins à partir d'une nouvelle molécule dérivée du C_{60} : c'est la molécule 1, 3, 5, 7, 9, penta-tert-butyl-corannulène (PTBC).

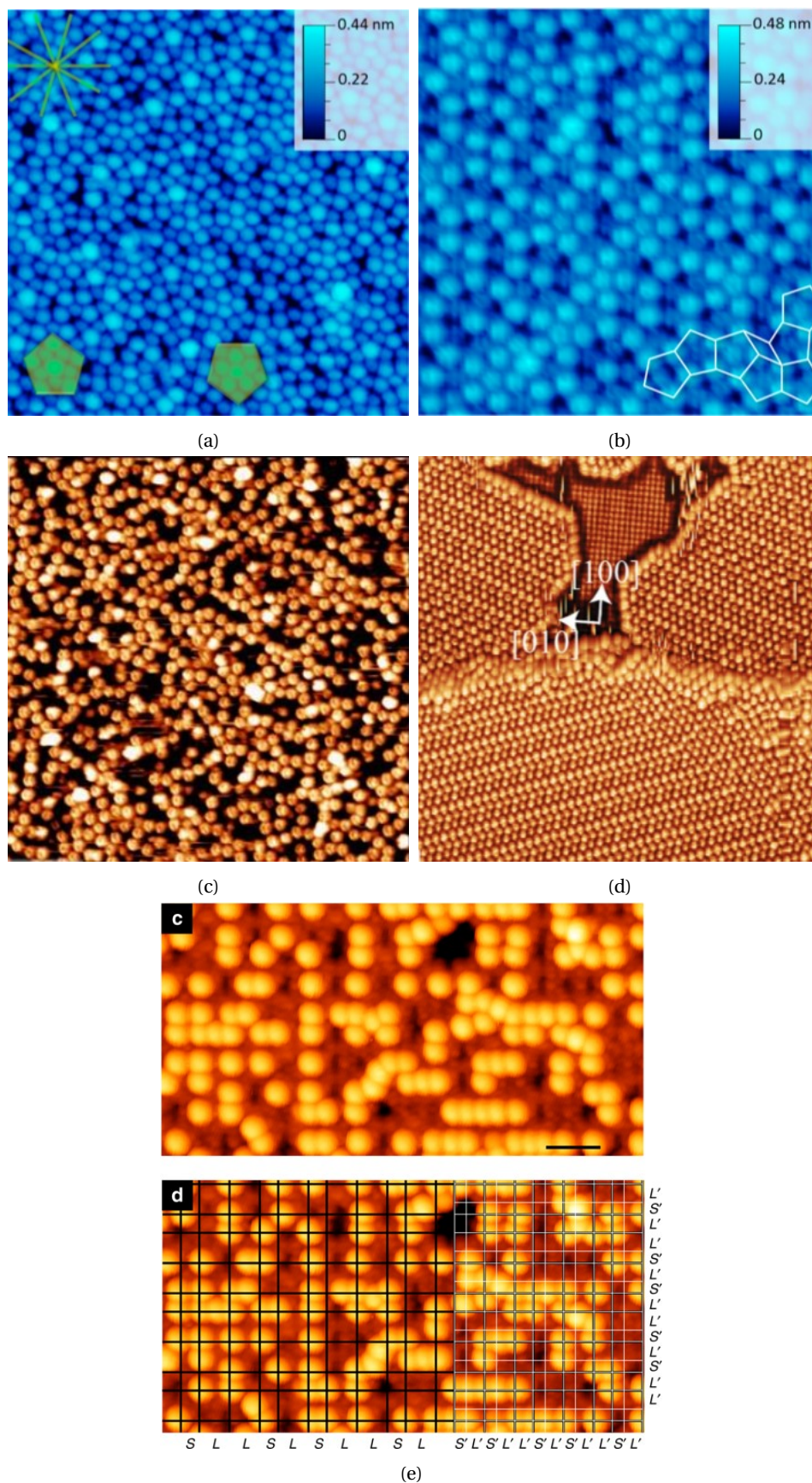


FIGURE 1.9 – Images STM montrant l’auto-assemblage moléculaire sur des substrats quasi-cristallins (a) C_{60} sur la surface décagonale d-AlNiCo, (b) C_{60} sur la surface 5-fold de la phase icosaédrique AlCuFe, (c) corannulène sur i-AgInYb, (d) C_{60} sur la surface (001) de l’approximant Al_9Co_2 et (e) C_{60} sur la surface 2-fold de la phase icosaédrique AlPdMn

1.6 Références

- [1] J.-M. Dubois, E. Belin-Ferré, and M. Feuerbacher. *Introduction to the Science of Complex Metallic Alloys*, chapter 1, pages 1–39. John Wiley and Sons, Ltd, 2010. 2, 5
- [2] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 53 :1951–1953, 1984. 2
- [3] Report of the executive committee for 1991. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 48(6) :922–946, 1992. 3
- [4] D. Levine and P. J. Steinhardt. Quasicrystals : A new class of ordered structures. *Phys. Rev. Lett.*, 53 :2477–2480, 1984. 3
- [5] L. X. He, X. Z. Li, Z. Zhang, and K. H. Kuo. One-dimensional quasicrystal in rapidly solidified alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :1116–1118, 1988. 3
- [6] A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto. Stable decagonal Al–Co–Ni and Al–Co–Cu quasicrystals. *Mater. Trans., JIM*, 30(7) :463–473, 1989. 3
- [7] A. L. Mackay. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Crystal.*, 15(9) :916–918, 1962. 3
- [8] G. Bergman, J. L. T. Waugh, and L. Pauling. The crystal structure of the metallic phase $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$. *Acta Crystal.*, 10(4) :254–259, 1957. 3
- [9] P. Sainfort, B. Dubost, and A. Dubus. Technical report, C. R. de l’Académie des Sciences Paris, 301, 689, 1985. 3
- [10] A. P. Tsai, A. Inoues, Y. Yokoyama, and T. Masumoto. New icosahedral alloys with superlattice order in the Al–Pd–Mn system prepared by rapid solidification. *Philos. Mag. Lett.*, 61(1) :9–14, 1990. 3
- [11] A. P. Tsai, A. Inoues, and T. Masumoto. A stable quasicrystal in Al–Cu–Fe system. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26(9A) :L1505, 1987. 3
- [12] M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, J. M. Dubois, and C. Dong. The structure of the icosahedral AlPdMn quasicrystal. *Philos. Mag. Lett.*, 64(4) :197–206, 1991. 3
- [13] A. Yamamoto, H. Takakura, and A. P. Tsai. Six–dimensional model of icosahedral Al–Pd–Mn quasicrystals. *Phys. Rev. B*, 68 :094201, 2003. 3
- [14] V Elser. Random tiling structure of icosahedral quasicrystals. *Philos. Mag. B*, 73(4) :641–656, 1996. 3
- [15] D. Gratias, F. Puyraimond, M. Quiquandon, and A. Katz. Atomic clusters in icosahedral F–type quasicrystals. *Phys. Rev. B*, 63 :024202, 2000. 3
- [16] J. Q. Guo, E. Abe, and A. P. Tsai. Stable icosahedral quasicrystals in binary Cd–ca and Cd–Yb systems. *Phys. Rev. B*, 62 :R14605–R14608, Dec 2000. 3
- [17] Y. Kaneko, Y. Arichika, and T. Ishimasa. Icosahedral quasicrystal in annealed ZnMgSc alloys. *Philos. Mag. Lett.*, 81(11) :777–787, 2001. 3
- [18] T. Ishimasa, Y. Kaneko, and H. Kaneko. A Zn-based icosahedral quasicrystal classified into the same structure type as Cd–based icosahedral quasicrystals. *J. Alloys Compd.*, 342(1) :13–17, 2002. 3
- [19] C. Cui and A. P. Tsai. Growth of large single-grain quasicrystals in the Ag–In–Yb system by Bridgman method. *J. Cryst. Growth*, 312(1) :131–135, 2009. 4

- [20] R. Penrose. Pentaplexity a class of non-periodic tilings of the plane. *Math. Intell.*, 2(1) :32–37, 1979. 4
- [21] L. S. Levitov. Local rules for quasicrystals. *Comm. Math. Phys.*, 119(4) :627–666, 1988. 4
- [22] M. Duneau and A. Katz. Quasiperiodic patterns. *Phys. Rev. Lett.*, 54 :2688–2691, 1985. 4
- [23] A. Katz and M. Duneau. Quasiperiodic patterns and icosahedral symmetry. *J. Phys. France*, 47(2) :181–196, 1986.
- [24] V. Elser. Indexing problems in quasicrystal diffraction. *Phys. Rev. B*, 32 :4892–4898, 1985.
- [25] P. A. Kalugin, A. Yu. Kitaev, and L. S. Levitov. $\text{Al}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}$: a six-dimensional crystal. *JETP Letters*, 41 :145–149, 1985. 4
- [26] P. Bak. Icosahedral crystals from cuts in six-dimensional space. *Scripta Metall.*, 20 :1199–1204, 1986. 4
- [27] P. Bak. Icosahedral crystals : Where are the atoms? *Phys. Rev. Lett.*, 56 :861–864, 1986.
- [28] P. M. De Wolff. Symmetry operations for displacively modulated structures. *Acta Crystallogr., Sect. A*, 33(3) :493–497, 1977. 4
- [29] J. W. Cahn, D. Shechtman, and D. Gratias. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals. *J. Mater. Res.*, 1(1) :13–26, 1986. 4
- [30] C. Berger. *Lecture on quasicrystals*, page 463. Les Éditions de Physique, 1994. 5
- [31] G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen-Manh, and D. Mayou. Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides. *Prog. Mater. Sci.*, 50(6) :679 – 788, 2005. 5
- [32] G. Trambly de Laissardière, D. Mayou, and D. Nguyen-Manh. Electronic structure of transition atoms in quasi-crystals and Hume-Rothery alloys. *Europhys. Lett.*, 21 :25, 07 2007.
- [33] G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen-Manh, L. Magaud, J. P. Julien, F. Cyrot-Lackmann, and D. Mayou. Electronic structure and hybridization effects in Hume-Rothery alloys containing transition elements. *Phys. Rev. B*, 52 :7920–7933, 1995. 5
- [34] J. M. Dubois, P. Archambault, and B. Colleret. Heat protection element consisting of a quasi-crystalline Aluminum alloy. page 10. 1993. 5
- [35] Emmanuelle Giacometti. *Contribution à l'étude des propriétés mécaniques de l'alliage quasicristallin icosaédrique Al-Cu-Fe*. PhD thesis, École polytechnique fédérale de Lausanne EPFL, 1999. 5
- [36] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl, and Y. Grin. $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ as a low-cost alternative for palladium in heterogeneous hydrogenation. *Nat. mater.*, 11 :690–3, 06 2012. 5
- [37] D. Kandaskalov, V. Fournée, J. Ledieu, and É. Gaudry. Adsorption properties of the o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (100) surface toward molecules involved in the semihydrogenation of acetylene. *J. Phys. Chem. C*, 118(40) :23032–23041, 2014.
- [38] M. Krajčí and J. Hafner. Catalytic properties of $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ studied by ab initio methods. *Philos. Mag.*, 91(19-21) :2904–2912, 2011.
- [39] M. Meier, J. Ledieu, V. Fournée, and É. Gaudry. Semihydrogenation of acetylene on Al_5Co_2 surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 121(9) :4958–4969, 2017. 5

- [40] A. P. Tsai and M. Yoshimura. Highly active quasicrystalline Al-Cu-Fe catalyst for steam reforming of methanol. *Appl. Catal. A : General*, 214(2) :237 – 241, 2001. 5
- [41] S. Kang and J. M. Dubois. Influence of the annealing atmosphere on the formation of Al-Cu-Fe quasicrystals. *J. Mater. Res.*, 10 :1071–1074, 04 1995. 5
- [42] S. L. Chang, W. B. Chin, C. M. Zhang, C. J. Jenks, and P. A. Thiel. Oxygen adsorption on a single-grain, quasicrystal surface. *Surf. Sci.*, 337(1) :135 – 146, 1995. 5
- [43] E. Belin-Ferré. *Basics of Thermodynamics and Phase Transitions in Complex Intermetallics*, volume 1. WORLD SCIENTIFIC, 2008. 6
- [44] P. Brunet, L. M. Zhang, D. J. Sordelet, M. Besser, and J. M. Dubois. Comparative study of microstructural and tribological properties of sintered, bulk icosahedral samples. *Mat. Sci. Eng. A*, 294-296 :74 – 78, 2000. 6
- [45] M. M. William, P. James, and G. George. *Metal Hydrides*. Academic Press, 1968. 6
- [46] K. Anand, C. Allio, C. Krellner, H. D. Nguyen, M. Baitinger, Y. Grin, J. Ledieu, V. Fournée, and É. Gaudry. Charge balance controls the (100) surface structure of the Ba₈Au_{5.25}Ge_{40.75} clathrate. *J. Phys. Chem. C*, 122(4) :2215–2220, 2018. 6
- [47] K. Anand, H. D. Nguyen, M. Baitinger, C. Allio, C. Krellner, Yu. Grin, J. Ledieu, V. Fournée, and É. Gaudry. Ba₈Au_{5.25}Ge_{40.75} (110) : A nano-caged surface electronically controlled by Barium and Gold adatoms. *J. Phys. Chem. C*, 122(51) :29298–29306, 2018. 6
- [48] J. Barth. Molecular architectonic on metal surfaces. *Annual review of physical chemistry*, 58 :375–407, 2007. 6
- [49] J. Barth. Transport of adsorbates at metal surfaces : From thermal migration to hot precursors. *Surf. Sci. Rep.*, 40 :75–149, 2000. 7
- [50] J. Cheng, F. Libisch, and E. Carter. Dissociative adsorption of O₂ on Al(111) : The role of orientational degrees of freedom. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 :1661–1665, 2015. 7
- [51] T. Steiner. The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 :49–76, 02 2002. 8
- [52] J. Landers, F. Chérioux, M. Santis, N. Bendiab, S. Lamare, L. Magaud, and J. Coraux. Convergent fabrication of a nanoporous two-dimensional carbon network from an aldol condensation on metal surfaces. *2D Mater*, 1 :034005, 11 2014. 8, 9
- [53] J. Urgel, D. Écija, G. Lyu, R. Zhang, C.-A. Palma, W. Auwärter, N. Lin, and J. V. Barth. Quasicrystallinity expressed in two-dimensional coordination networks. *Nat. Chem.*, 8 :657–662, 05 2016. 9
- [54] H.-Y. Gao, H. Wagner, P. Held, S. Du, H.-J. Gao, A. Studer, and F. Harald. In-plane van der waals interactions of molecular self-assembly monolayer. *Appl. Phys. Lett.*, 106 :081606, 2015. 10
- [55] Our world in data website. <https://ourworldindata.org>. 11
- [56] J. Ledieu, É. Gaudry, M.-C. de Weerd, P. Gille, R. Diehl, and V. Fournée. C₆₀ superstructure and carbide formation on the al-terminated Al₉Co₂ (001) surface. *Phys. Rev. B*, 91 :155418, 2015. 11
- [57] V. Fournée, É. Gaudry, J. Ledieu, M.-C. de Weerd, D. Wu, and T. Lograsso. Self-organized molecular films with long-range quasiperiodic order. *ACS Nano*, 8(4) :3646–3653, 2014. 11
- [58] N. Kalashnyk, J. Ledieu, É. Gaudry, C. Cui, A. P. Tsai, and V. Fournée. Building 2d quasicrystals from 5-fold symmetric corannulene molecules. *Nano Research*, 11(4) :2129–2138, 2018. 11

- [59] S. Coates, J. Smerdon, R. Mcgrath, and H. Sharma. A molecular overlayer with the Fibonacci square grid structure. *Nat. Commun.*, 9 :3435, 2018. [11](#)
- [60] K. Young. *Epitaxy on quasicrystals : metals, semi-metals and molecules*. PhD thesis, University of Liverpool, 2000. [11](#)

Chapitre 2

Méthodes

Sommaire

2.1 Introduction	20
2.2 Techniques expérimentales	20
2.2.1 Croissance du monocristal	20
2.2.2 Diffractométrie de rayons X	20
2.2.3 Techniques d'étude sous ultra-vide	21
2.2.4 Préparation des surfaces	21
2.2.5 Spectroscopie de photoémission XPS	22
2.2.6 Diffraction d'électrons lents	25
2.2.7 Microscopie à effet tunnel	27
2.2.8 Dosage des molécules	28
2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	28
2.3.1 Principe de la DFT	29
2.3.2 Implémentation pratique : choix des paramètres du calcul et fonctionnelles	32
2.3.3 Calculs de structure électronique	36
2.3.4 Calculs préliminaires : atomes isolés et système massif	38
2.3.5 Simulation d'une surface	40
2.4 Références	45

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, on présentera les méthodes expérimentales et théoriques utilisées dans cette thèse. La première partie expose les méthodes expérimentales en partant de la croissance du monocristal jusqu'aux techniques d'analyse de surface sous ultra-vide (UHV pour ultra high vacuum) et en passant par la technique de dépôt de molécules sur les surfaces. Une brève description de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) sur laquelle s'appuient les simulations numériques réalisées dans ce travail est exposée ensuite.

2.2 Techniques expérimentales

2.2.1 Croissance du monocristal

La figure 2.1 montre une photo d'un monocristal de la phase $Ce_3Pd_{20}Si_6$. Le monocristal a été élaboré au sein de notre laboratoire par M. C. de Weerd en utilisant la méthode de croissance de Czochralski. Tout d'abord, un lingot a été produit dans un four à induction sous atmosphère neutre d'argon ($P_{Ar} \approx 0.8 \text{ bar}$). Selon le diagramme de phase, la phase $Ce_3Pd_{20}Si_6$ est congruente et la composition à l'état fondu est la même que celle du solide c'est-à-dire $Ce_{10.30}Pd_{69.00}Si_{20.70}$ en pourcentage atomique et $Ce_{15.47}Pd_{78.33}Si_{6.20}$ en pourcentage massique. Ensuite, la croissance du monocristal a été effectuée dans un four Czochralski sous une pression partielle d'argon à partir d'un germe cristallin orienté dans la direction de croissance préférentielle c'est-à-dire la direction [111] dans nos conditions expérimentales. Une vitesse de tirage de 3 mm/h et une vitesse de rotation de 30 trs/min ont été utilisées.

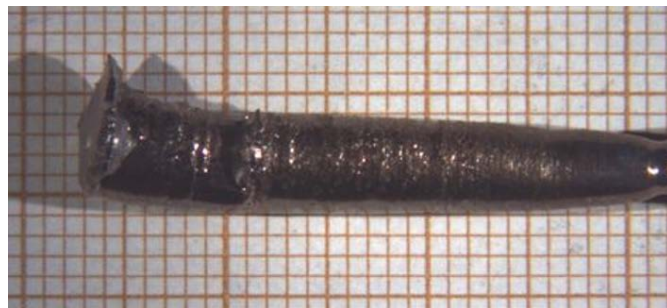


FIGURE 2.1 – Photo d'un monocristal de la phase $Ce_3Pd_{20}Si_6$ qui fait quelques centimètres de longueur et de l'ordre de 1 cm de rayon.

2.2.2 Diffractométrie de rayons X

La structure cristallographique du monocristal obtenu peut être retrouvée en utilisant la technique de diffraction des rayons X sur poudre. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques qui ont une longueur d'onde caractéristique allant de quelques millièmes à 10 nm . Lorsque ces rayons interagissent avec les atomes de la matière, trois types d'interactions peuvent se produire. La première avec la matière est l'effet photoélectrique : quand un rayon X a une énergie suffisante pour éjecter un électron d'un atome et créer un trou conduisant à un atome ionisé. Ce phénomène constitue la base d'une technique d'analyse de surface utilisée dans cette thèse et qui est développée dans la section 2.2.5. La deuxième interaction est l'effet Rayleigh où les rayons X diffusent élastiquement et rebondissent sur l'électron sans perte d'énergie. Si la matière est cristalline, cet effet provoque un phénomène de diffraction où des interférences constructives et destructives ont lieu selon la loi de Bragg et dû au fait que la longueur d'onde du rayon X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. On parlera de la troisième interaction, connue sous l'effet Compton, quand les rayons X sont diffusés inélastiquement avec un transfert d'une partie de son énergie à l'électron qui sera éjecté. Dans ce cas, un bruit de fond est induit dans l'analyse de

diffraction c'est-à-dire le diffractogramme. Pratiquement, on dispose dans notre laboratoire d'un diffractomètre D8 Advance de Bruker dont une photo est montrée dans la figure 2.2. Ce diffractomètre fonctionne en configuration de type Bragg-Brentano et en géométrie $\theta/2\theta$. Les rayons X sont fournis avec une longueur d'onde $K_{\alpha 1} = 1.540560 \text{ \AA}$ à l'aide d'une anode en cuivre. L'appareil est équipé par monochromateur fabriqué par un monocristal de Ge orienté dans la direction (111) et permettant de différencier entre les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$. La détection est souvent assurée par un détecteur rapide de type LynxEye qui permet de compter en simultané sur un intervalle de diffraction de 3° et donc d'augmenter le signal détecté tout en réduisant le temps de comptage.

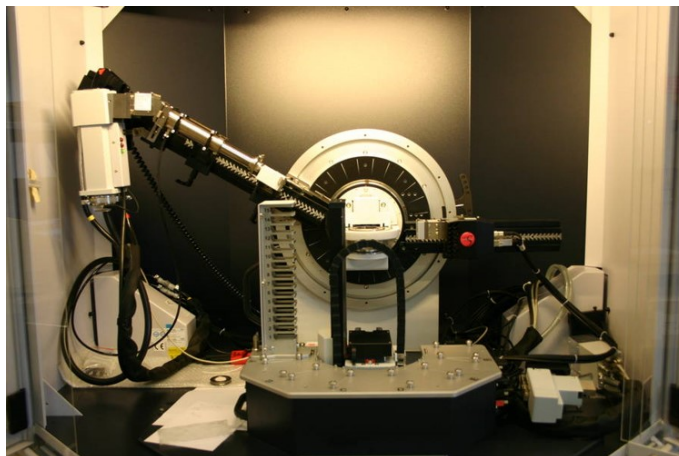


FIGURE 2.2 – Photo du diffractomètre D8 Advance de Bruker [1].

2.2.3 Techniques d'étude sous ultra-vide

Les expériences ont été effectuées sur la plate-forme SIS (figure 2.3). Ce système est composé de trois chambres et d'un carrousel central. Ces enceintes sont connectées entre elles par des cannes de transfert qui permettent de transférer les échantillons tout en restant sous ultra-vide. La pression de base dans les enceintes est de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11} mbar . La chambre de préparation est équipée d'un sas d'introduction rapide des échantillons, d'un canon de bombardement à ion (cathode froide), d'un manipulateur avec un chauffage à bombardement électronique, d'un dispositif de diffraction à électrons lents LEED (low-energy electron diffraction) 4 grilles, et de différentes sources d'évaporation (métalliques et moléculaires). La chambre d'analyse est équipée d'un canon de bombardement ionique, d'un manipulateur 4 axes avec un four de recuit résistif, une source de rayons X non monochromatée (anode double Mg $K\alpha$ et Al $K\alpha$), d'une source de photon ultra-violet UV (He I et He II) et d'un analyseur hémisphérique pour la photoémission (analyse chimique par XPS et bande de valence en UPS). La troisième chambre est équipée du microscope à effet tunnel STM (Scanning Tunneling Microscopy) et d'un système de préparation des pointes par chauffage flash. Le système de pompage UHV est assuré par des pompes à palettes, des pompes turbomoléculaires, des pompes ioniques et des pompes à sublimation de titane. Le système est étuvable, à une température de 140°C .

2.2.4 Préparation des surfaces

Dans le cas de $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$, un échantillon d'environ 8 mm de long et 4 mm de large a été extrait du monocristal pour présenter une surface perpendiculaire à la direction [100]. La technique de diffraction Laue en retour a été utilisée pour orienter le monocristal. L'échantillon a été découpé à la scie à fil puis poli d'abord avec du papier SiC avec de l'eau comme lubrifiant, puis avec de la pâte à diamant jusqu'au $1/4$ de μm . À ce stade, l'échantillon présente un poli miroir. Nous avons également utilisé d'autres échantillons, quasicristallins ou approximants, qui étaient déjà disponibles préalablement à cette thèse. L'échantillon est ensuite monté sur une plaque de tantale et

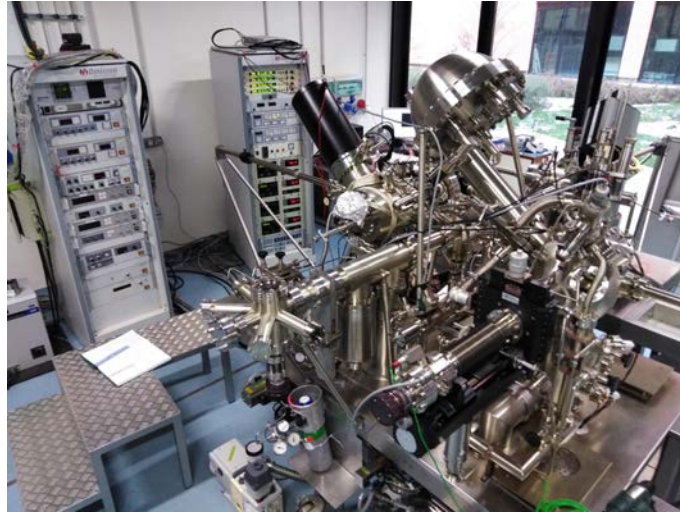


FIGURE 2.3 – Photo de la plate-forme SIS où les expériences ont été effectuées.

fixé par des fils de tantale pour assurer une stabilité de position de l'échantillon. Nous avons utilisé des ions Ar^+ (2 kV, 30 min) et des recuits à des températures comprises entre 673 et 1223 K dans le cas du composé $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$. Les conditions de préparation sont spécifiques à chaque échantillon. La température est estimée à l'aide d'un pyromètre optique (émissivité de 0.1 dans le cas de $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$) et d'un thermocouple situé à proximité de l'échantillon.

2.2.5 Spectroscopie de photoémission XPS

La spectroscopie de photoélectrons ou photoémission (XPS pour X-ray photoemission spectroscopy) est une technique permettant une analyse fine de la composition chimique de la surface ainsi que l'état physico-chimique des espèces présentes. La technique est basée sur le principe de l'effet photoélectrique et la loi de la conservation de l'énergie.

Lorsqu'une surface d'un matériau est exposée à un faisceau de rayons X d'énergie spécifique $h\nu$, un électron de cœur lié à un atome peut absorber un rayon X. Une transition électronique d'un état fondamental à un état excité peut avoir lieu. Si l'énergie $h\nu$ est suffisamment élevée, un électron peut s'échapper du matériau avec une énergie cinétique E_c . L'électron correspondant s'appelle « photoélectron » et son énergie est donnée selon la loi de conservation de l'énergie :

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad (2.1)$$

avec E_b l'énergie de liaison de l'état excité et ϕ le travail de sortie du matériau considéré.

Les photoélectrons éjectés sont ensuite ralentis par des lentilles électrostatiques placées juste avant l'analyseur. Le but est de pouvoir les regrouper selon le point de focalisation par application du champ magnétique et d'éviter toute perte d'énergie cinétique avant l'entrée par la fente de l'analyseur. Une fois entrés dans l'analyseur hémisphérique, les photoélectrons sont filtrés en énergie par application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes hémisphériques concentriques (figure 2.4a). L'énergie correspondante est appelée l'énergie de passage et est typiquement de l'ordre de 10 eV. Cela permet d'améliorer le pouvoir de résolution $\frac{\Delta E}{E}$ avec laquelle l'énergie d'une raie spectrale est détectée. La résolution dépend aussi de la géométrie de l'hémisphère et de l'ouverture de la fente.

Pratiquement, la relation 2.1 subit des modifications. En effet pour des matériaux métalliques, un équilibre thermodynamique s'établit entre l'échantillon et l'analyseur amenant à l'alignement des niveaux de Fermi correspondant (figure 2.4b). Dans ce cas, l'analyseur mesure l'énergie cinétique selon l'équation suivante :

$$E_c^a = E_c + \phi - \phi^a \quad (2.2)$$

avec ϕ^a et E_c^a sont respectivement le travail de sortie et l'énergie cinétique des photoélectrons mesurés par l'analyseur. Les énergies de liaison sont par suite mesurées en supposant le niveau du vide de l'analyseur comme niveau de référence :

$$E_b = h\nu - E_c^a - \phi^a \quad (2.3)$$

Les photoélectrons sont comptés par un détecteur connecté par une fente de sortie de l'analyseur pour enregistrer le spectre de la photoémission comme le montre la figure 2.4a.

En pratique la source X utilisée est une anode double Al K_{α} (1486.6 eV)/Mg K_{α} (1253.6 eV), de résolution en énergie égale à 0.85 eV et 0.65 eV respectivement. Comme la source X n'est pas monochromatée, on observe des pics satellites dus aux raies $K_{\alpha 3}$, $K_{\alpha 4}$, $K_{\alpha 5}$ et $K_{\alpha 6}$ dont les intensités sont représentées dans le tableau 2.1.

TABLEAU 2.1 – Positions et intensités relatives des satellites pour les deux sources Al K_{α} /Mg K_{α} [3].

	$\alpha_{1,2}$ (doublet)	α_3	α_4	α_5	α_6	β
Décalage (eV)	0/0	9.8/8.4	11.8/10.1	20.1/17.6	23.4/20.6	69.7/48.7
Intensités relatives	100/100	6.4/8.0	3.2/4.1	0.4/0.6	0.3/0.5	0.55/0.5

Ces pics peuvent être soustraits de façon automatique. Les pics des niveaux de cœur sont superposés à un fond continu dû aux électrons inélastiques qu'on doit soustraire. En ce qui concerne les niveaux de cœur Ce 3d, Pd 3d et Si 2s, nous avons utilisé un fond continu de type Shirley (voir annexe B). Les aires sous les pics, notées A_X , des niveaux de cœur sont obtenus à l'aide du logiciel CasaXPS (version 2.3.16). La concentration en pourcentage atomique %X de chaque espèce chimique avec X= Pd, Ce et Si peut être alors calculée en utilisant la formule suivante :

$$\%X = \frac{A_X/N_X}{\sum A_X/N_X} \quad (2.4)$$

avec N_X le facteur de correction. Ce facteur est quantifié par la relation suivante :

$$N_X = \lambda_X \times \sigma_X \times ATF_X \quad (2.5)$$

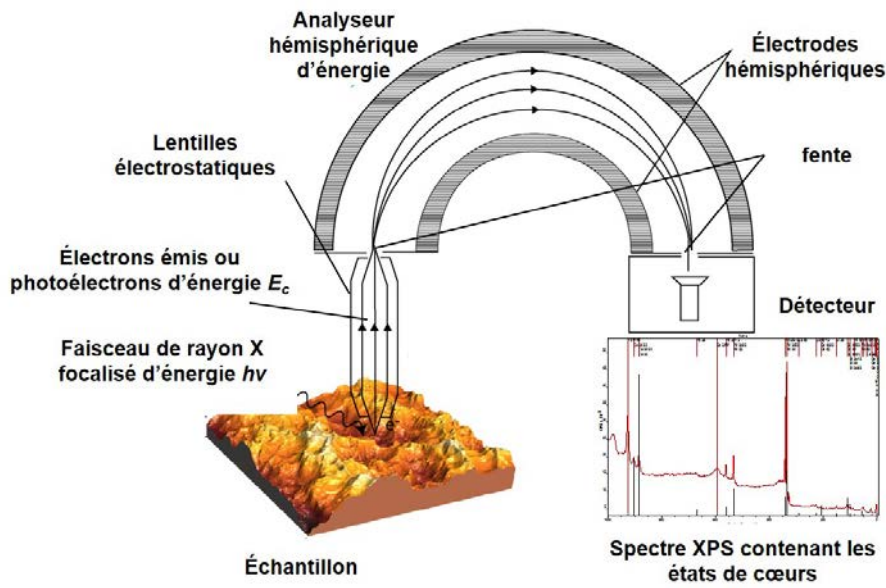
Dans cette équation, σ_X est la section efficace de photoionisation des états correspondants dont les valeurs sont données dans le tableau 2.2, ATF_X est la correction liée à l'analyseur et λ_X est le libre parcours moyen inélastique dans le matériau noté IMFP et donné en nm pour un photoélectron d'énergie cinétique E_c .

ATF_X peut être donné par l'équation suivante :

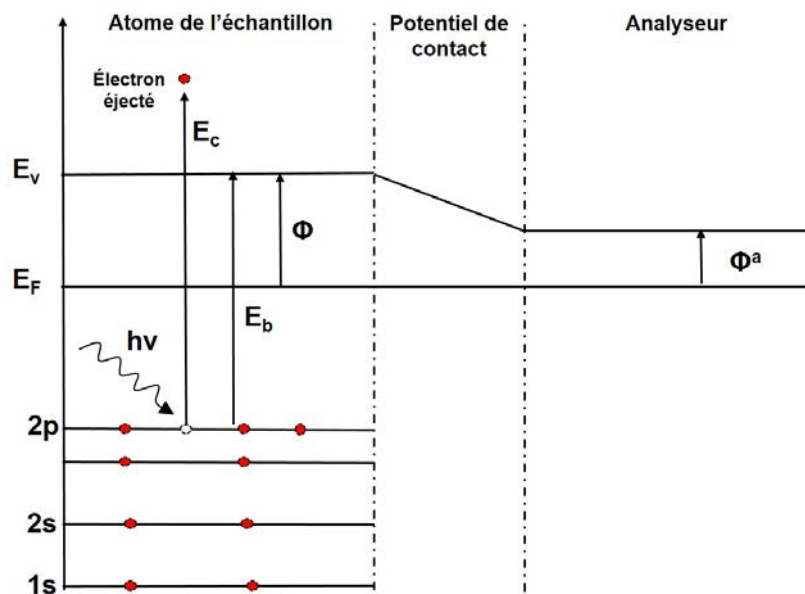
$$ATF_X = \frac{a^2}{(a^2 + R_X^2)^b} \quad (2.6)$$

Dans cette équation, a et b sont des paramètres liés au fabricant (ici pour un analyseur hémisphérique nous avons 7.867 et 0.3955 respectivement), R_X est le rapport entre l'énergie cinétique et l'énergie de passage.

Le libre parcours moyen est défini comme la distance moyenne parcourue par un photoélectron entre deux collisions inélastiques. Du fait du faible libre parcours moyen inélastique des électrons dans la matière, l'essentiel des photoélectrons analysés proviennent d'une épaisseur de l'ordre de 3λ , soit quelques nanomètres sous la surface. À partir de nombreuses études accumulées sur différents matériaux, IMFP est représenté comme la figure 2.5. Son expression analytique pour



(a)



(b)

FIGURE 2.4 – Schéma explicatif du principe de base de la technique de photoémission XPS : (a) L'ensemble de l'appareillage de la technique sous ultra-vide , (b) principe de la théorie physique illustrant la procédure de photoémission et clarification de l'origine du potentiel de contact. Figure inspirée de [2].

tous les éléments peut être donnée en fonction de l'épaisseur de la monocouche d_X (donnée en nm) dans la gamme d'énergie cinétique comprise entre 0 et 10 keV par l'expression suivante :

$$\lambda_X = \frac{538 \times d_X}{E} + 0.41 \sqrt{d_X^3 \times E} \quad (2.7)$$

Des mesures de concentration ont été faites en faisant varier l'angle θ entre la surface et le détecteur. La profondeur d'échappement des photoélectrons est de l'ordre de $3 \times \lambda \times \sin\theta$. Lorsque θ diminue, la profondeur diminue et la technique sera plus sensible à la surface. On peut donc détecter le phénomène de ségrégation c'est-à-dire un enrichissement d'un élément en surface par

TABLEAU 2.2 – Sections efficaces (données en Mbarn) de photoionisation des états Ce 3d, Pd 3d (avec la décomposition selon le nombre quantique j) et Si 2s en fonction de l'énergie des photons incidents (Mg K_α ou Al K_α). La position théorique E_b de chaque pic est donnée en eV. Ces données sont extraites de [4].

Source	Ce 3d _{5/2}	Ce 3d _{3/2}	Pd 3d _{5/2}	Pd 3d _{3/2}	Si 2s
Mg K_α	0.635	0.436	0.212	0.146	0.191×10^{-1}
Al K_α	0.411	0.284	0.129	0.893	0.131×10^{-1}
E_b	886	904	342	347	154

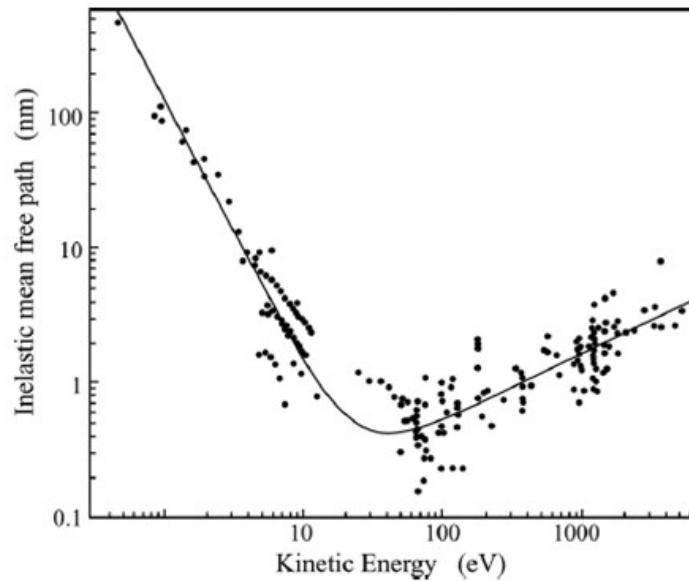


FIGURE 2.5 – Courbe montrant le libre parcours moyen inélastique des électrons dans un solide en fonction leur énergie cinétique. Figure réimprimée de [5].

rapport aux autres éléments.

2.2.6 Diffraction d'électrons lents

La diffraction d'électrons lents (LEED pour « low energy electron diffraction ») permet d'étudier la périodicité et la symétrie de la surface par diffraction d'un faisceau incident d'électrons monochromatique de faible énergie (0 - 300 eV) [6]. Le libre parcours moyen des électrons dans cette gamme d'énergie étant inférieur au nm , le phénomène de diffraction met en jeu uniquement les plans atomiques les plus externes. L'ensemble des électrons est ensuite filtré par un équipement formé de quatre grilles hémisphériques dont le centre est l'échantillon. Les deux grilles de l'extrémité sont reliées à la masse. Cela pour empêcher toute déviation de trajectoires des électrons rétrodiffusés pouvant avoir lieu si un champ parasite existe. Les deux grilles du centre sont attachées entre elles et connectées à un potentiel retardateur légèrement inférieur à l'énergie primaire des électrons, de manière à ce que seuls les électrons rétrodiffusés élastiquement passent. Au périphérique de ces grilles, un écran fluorescent hémisphérique avec une polarisation de 5 kV et d'angle solide de 120° est installé pour la détection des électrons. Une caméra CCD permet la visualisation d'un cliché de diffraction 2D sous la condition de diffraction de Bragg comme le montre la figure 2.6. En effet, un cliché de diffraction résulte de l'interférence entre les électrons rétrodiffusés élastiquement par le réseau cristallin. Des spots lumineux apparaissent donc à chaque fois l'équation de Bragg est satisfaite :

$$d_{hk} \sin \theta_{hk} = \lambda \quad (2.8)$$

avec d_{hk} la distance réticulaire, θ_{hk} l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde de de Broglie (donnée en Å) qui est exprimée en fonction de l'énergie E (donnée en eV) comme le montre l'équation suivante :

$$\lambda = \sqrt{\frac{150.42}{E}} \quad (2.9)$$

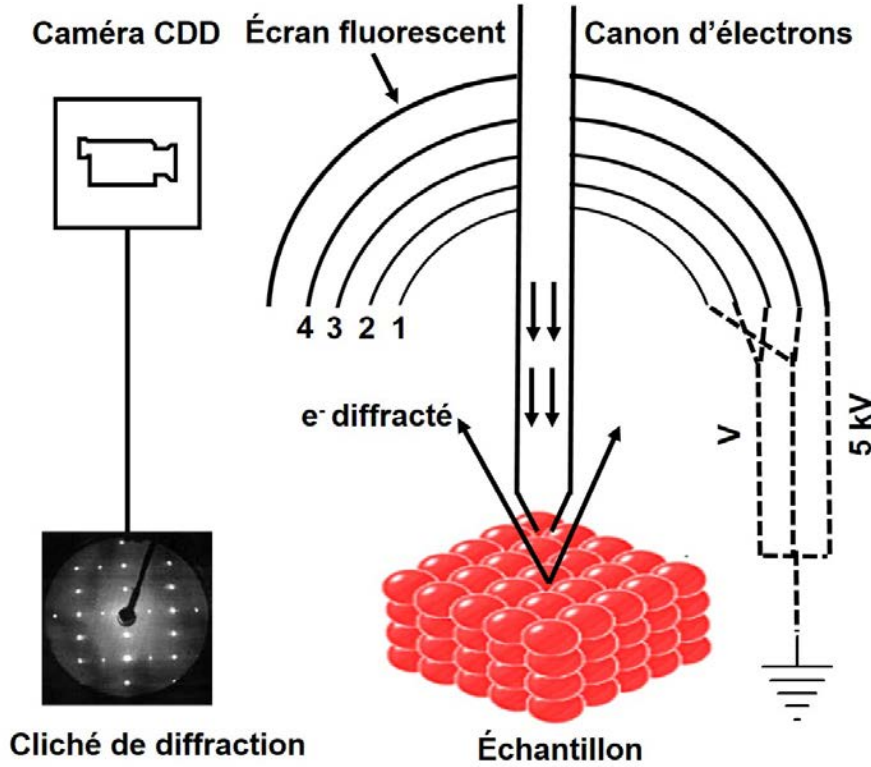


FIGURE 2.6 – Schéma montrant le principe du dispositif de la technique LEED [6].

La technique du LEED est une technique dans l'espace réciproque et permet de déterminer la périodicité et la symétrie de la surface, de déterminer une éventuelle reconstruction de la surface et de mesurer la qualité de la surface (surfaces vicinales, défauts, ...). L'arrangement atomique en surface peut être déterminé de façon beaucoup plus complexe à partir de l'analyse de la variation des intensités des pics de diffraction en fonction de l'énergie (technique LEED-I(V)). Les paramètres cristallins sont mesurés en calibrant l'espace réciproque grâce à des échantillons références de paramètres de maille connus mesurés dans les mêmes conditions expérimentales. La surface (100) du système cubique $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$, orientée perpendiculairement au vecteur \vec{a} , est définie par les deux vecteurs \vec{b} et \vec{c} avec $\|\vec{b}\| = \|\vec{c}\|$ et $\cos(\vec{b}, \vec{c}) = 0$ car le réseau est carré. Les vecteurs de base de l'espace réciproque (\vec{b}^* , \vec{c}^*) sont :

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \quad (2.10)$$

avec V le volume de la maille défini par le produit mixte des trois vecteurs de base de l'espace réel, c'est-à-dire $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$ (ici $V = a^3$ où a est le paramètre de maille). Pour calculer les paramètres de maille réels, il suffit de faire le produit scalaire entre \vec{b} et \vec{b}^* d'un part et \vec{c} et \vec{c}^* d'autre part. Finalement, on obtient :

$$\|\vec{b}\| = \frac{1}{\|\vec{b}^*\|} \quad \|\vec{c}\| = \frac{1}{\|\vec{c}^*\|} \quad (2.11)$$

Les paramètres de maille mesurés par cette méthode sont donnés dans le chapitre 3. Le logiciel utilisé pour le traitement des clichés est Imagej. Toutes les vidéos sont enregistrées en utilisant une unité de contrôle Omicron SPECTALEED équipée par le logiciel SpectaView Pro-Video LEED.

2.2.7 Microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel (STM pour « scanning tunneling microscopy ») est une technique puissante permettant de visualiser la structure atomique dans l'espace réel du dernier plan atomique de la surface des matériaux métalliques ou semi-conducteurs. Le principe s'appuie sur l'effet tunnel quantique. Ce microscope a été inventé en 1981 par Gerd Binnig and Heinrich Rohrer dans les laboratoires IBM à Zürich.

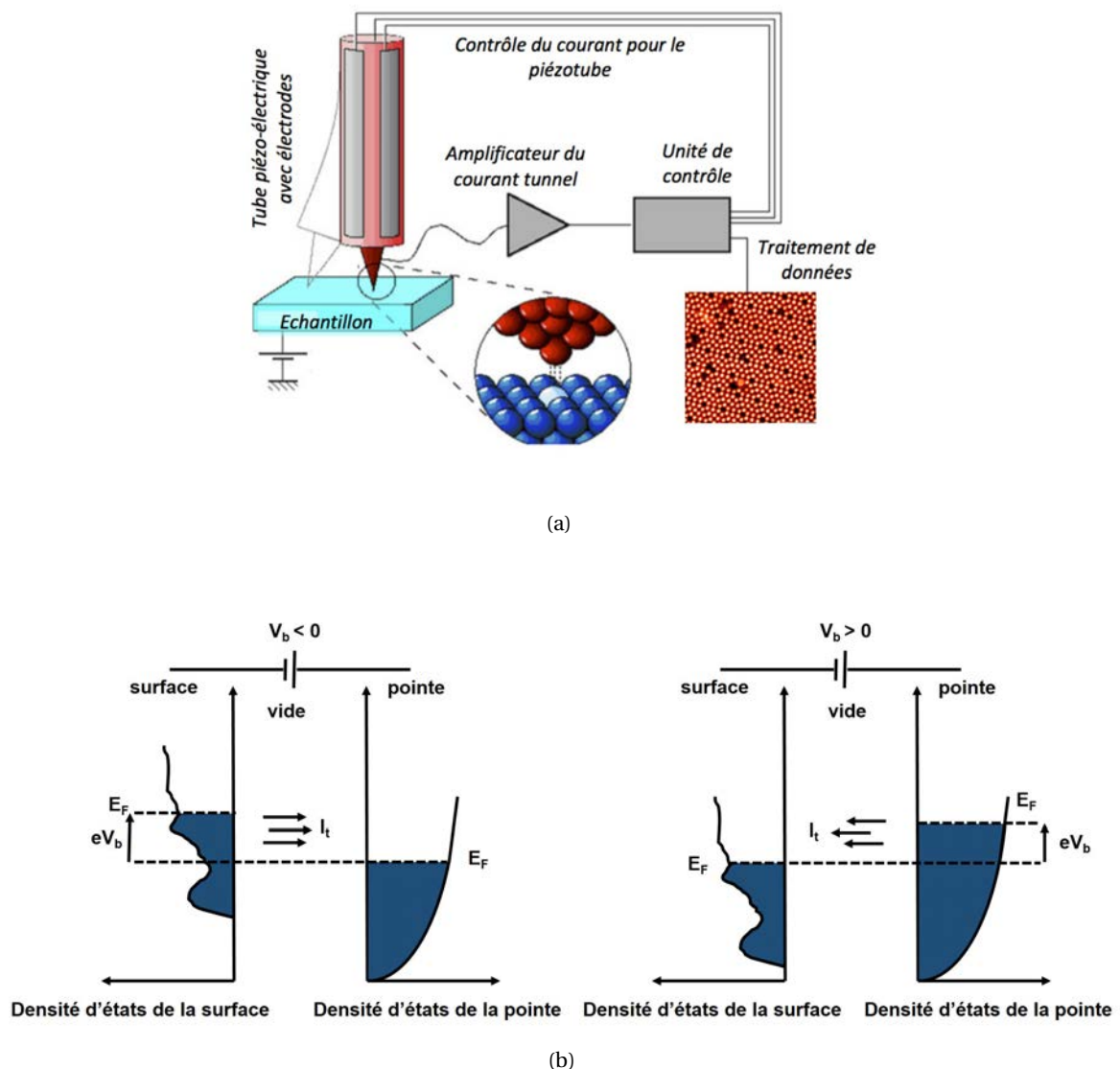


FIGURE 2.7 – Schéma explicatif du principe de base de la microscopie à effet tunnel STM : (a) un modèle simplifié de l'ensemble de l'appareillage de la technique où la surface et la pointe sont illustrées à l'échelle nonométrique, l'image STM montrée à la résolution atomique, (b) schéma explicatif de la relation entre V_b et le sens de courant de point de vue des densités d'état de la surface et de la pointe [7].

En pratique, une pointe métallique dont l'extrémité est formée d'un seul atome est approchée à la surface de l'échantillon métallique de façon que la distance pointe-surface z soit très petite (typiquement quelques Å). Le but est de permettre le chevauchement des fonctions d'ondes des

atomes de la pointe et de la surface pour assurer le déroulement du phénomène quantique déjà mentionné. En appliquant une différence de potentiel V_b entre la pointe et la surface, un courant tunnel I_t est mesuré dû à l'effet tunnel. Nous pouvons visualiser la topologie et le relief de la surface grâce à l'étroite dépendance de l'intensité I_t de la distance z qui suit une loi exponentielle en $e^{-2\gamma z}$. La définition du γ est détaillée dans la section 2.3.3 où on utilise l'approximation de Tersoff-Hamann pour simuler des images STM. La polarisation V_b est responsable du sens du courant. Dans le cas où $V_b > 0$, les électrons passent des états occupés de la pointe vers les états non occupés de la surface et nous scannons dans ce cas les états inoccupés de la surface. Contrairement, lorsque $V_b < 0$, les électrons des états occupés de la surface se déplacent vers les états inoccupés de la pointe et les états occupés de la surface sont donc scannés. La figure 2.7b permet de simplifier la compréhension du phénomène. Dans le cadre de l'approche de Bardeen basé sur la théorie de perturbation [8], le courant tunnel I_t est donc la somme de deux courants considérés et il peut être écrit de la manière suivante :

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE |M|^2 \left[\overbrace{\rho_p(E + V_b) f(E + V_b)}^{\text{états remplis de la pointe}} \times \overbrace{\rho_s(E) (1 - f(E))}^{\text{états vides de la surface}} + \right. \quad (2.12)$$

$$\left. \overbrace{\rho_p(E + V_b) (1 - f(E + V_b))}^{\text{états vides de la pointe}} \times \overbrace{\rho_s(E) f(E)}^{\text{états remplis de la surface}} \right] \quad (2.13)$$

avec $f(E)$ la distribution de Fermi-Dirac¹, M la matrice couplant les états de la surface et les états de la pointe, e la charge de l'électron, \hbar la constante de Planck réduite et V_b la tension appliquée entre la pointe et la surface.

Il est noté que le courant dominant est celui généré par un voltage positif ($V_b > 0$). Dans le cas contraire, le courant tunnel est plus faible. Deux modes sont possibles pour enregistrer des images STM, le mode à courant constant et le mode à hauteur constante. Le premier permet de visualiser la topographie résultant de la structure électronique locale tandis que le deuxième met en évidence le contraste des images STM en maintenant z constant quand la pointe balaie la surface. Pratiquement nous utilisons un équipement Omicron VT-STM à température ambiante et sous ultra-vide. La température sur l'échantillon peut être variée entre 50 et 500 K. Quand on scanne des molécules dosées sur une surface, nous avons besoin parfois d'abaisser la température afin de limiter leur diffusion. La pointe est préparée par attaque électrochimique de fils de Tungstène W de manière à ce que son extrémité soit vraiment très effilée. Toutes les images STM obtenues sont à courant constant en utilisant le système de contrôle Omicron Matrix SPM. Les images STM sont traitées par le logiciel WSxM [9].

2.2.8 Dosage des molécules

Le dépôt des molécules peut être réalisé sous UHV en utilisant des creusets fabriqués manuellement à l'aide de deux tiges de cuivre et une feuille pliable de tantale Ta. La feuille est pliée et accrochée puis soudée en ses extrémités aux deux tiges tout en gardant un volume de forme cylindrique au milieu de la plaque. Les molécules sont alors placées dans ce panier en tantale puis l'ensemble est ensuite installé dans une place spécifique et dédiée au dépôt de couches minces. Les molécules présentant dans le creuset sont chauffées par effet Joule et la température des molécules est contrôlée à l'aide d'un thermocouple type K.

2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Dans cette partie, nous présenterons brièvement le principe des méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour « density functional theory »). Ces méthodes

1. $f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E}{k_B T}}}$, T la température et k_B est la constante de Boltzman

sont largement utilisées pour l'étude des propriétés structurales et électroniques de différents types de systèmes, notamment en physique et chimie du solide. Et comme son nom l'indique, elle est basée sur la densité électronique pour décrire l'état fondamental d'un système à N fermions.

2.3.1 Principe de la DFT

Le problème à N corps

L'étude de propriétés d'un système physique (molécule, agrégat ou solide) via la DFT s'appuie sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Les propriétés physiques et chimiques peuvent être déterminées en calculant les états propres de l'hamiltonien H et ses valeurs propres associées :

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_j) = E\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_j) \quad (2.14)$$

avec \hat{H} l'hamiltonien total à M noyaux et N électrons en interaction mutuelle, $\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_j)$ la fonction d'onde du système considéré, constitué de M noyaux aux coordonnées \vec{R}_i et de N électrons aux coordonnées \vec{r}_j et E la valeur propre de H correspondant à l'énergie du système décrit par $\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_j)$.

L'hamiltonien est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. Dans l'approche non relativiste, l'hamiltonien peut être écrit comme :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_i \nabla_{\vec{R}_i}^2}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_{\vec{r}_j}^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{n-e}} + \underbrace{\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq i'} \frac{Z_i Z_{i'}}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{i'}|}}_{\hat{V}_{n-n}} + \underbrace{\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq j'} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|}}_{\hat{V}_{e-e}} \quad (2.15)$$

où \hat{T}_n l'énergie cinétique de M noyaux de masse M_n , \hat{T}_e l'énergie cinétique de N électrons de masse m_e , \hat{V}_{n-e} l'interaction coulombienne attractive entre un noyau de charge Z_i situé à la position \vec{R}_i et un électron de charge e situé à la position \vec{r}_j , \hat{V}_{n-n} l'interaction coulombienne répulsive entre deux noyaux distincts situés aux positions \vec{R}_i et $\vec{R}_{i'}$ avec deux charges Z_i et $Z_{i'}$ respectivement et \hat{V}_{e-e} l'interaction coulombienne répulsive entre deux électrons positionnés aux \vec{r}_j et $\vec{r}_{j'}$ respectivement. \hbar la constant de Planck réduite qui vaut $\frac{h}{2\pi}$.

Dans cette description, la résolution du problème est complexe parce qu'il contient M+N particules en interaction électromagnétique. Pour cela, deux approximations sont prises en compte. La première est l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet le traitement des électrons et des noyaux séparément. En effet, la masse du noyau est très grande par rapport à la masse de l'électron². On peut donc considérer que les noyaux sont immobiles, leurs énergies cinétiques par suite sont nulles ($\hat{T}_n = 0$). En conséquence, les interactions noyaux-noyaux sont constantes. À ce stade, l'hamiltonien s'écrit en utilisant les unités atomiques³ :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_{\vec{r}_j}^2 - \sum_{i,j} \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|} + C \quad (2.16)$$

avec C la constante qui représente l'interaction noyaux-noyaux \hat{V}_{n-n} . Symboliquement on peut écrire :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + C \quad (2.17)$$

Dans la suite, l'échelle des énergies est prise telle que C=0. La deuxième approximation fait l'objet du formalisme de la DFT. Il s'agit des théorèmes de Hohenberg-Kohn et les théorèmes de Kohn et Sham que nous allons détailler dans les sections suivantes.

2. La masse d'un proton est à peu près 1800 fois plus grande que la masse d'un électron.

3. Pour simplifier les équations, parfois nous utilisons les unités atomiques en supposant $\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le but est d'utiliser la densité électronique de l'état fondamental comme une fonction principale pour transformer le problème de l'Eq. 2.16 à un problème des particules en champ moyen qui conduit à une solution exacte pour l'état fondamental. Cette opération est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn (HK) [10] :

1. Il existe une relation bi-univoque entre la densité électronique et le potentiel externe. L'énergie de l'état fondamental est donc une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. L'énergie correspondante peut être calculée $E_{n-e} = \int V_{n-e}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ et le nombre total des électrons peut être calculé $N = \int \rho(r)d\vec{r}$. On peut écrire donc :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{n-e}[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] \quad (2.18)$$

2. La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système présente un minimum qui correspond à l'énergie et à la densité électronique de l'état fondamental du système. On peut écrire une fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ qui correspond à l'énergie de l'état fondamental si et seulement si la densité $\rho(\vec{r})$ est celle de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$, donc qui minimise cette fonctionnelle.

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \Big|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.19)$$

Il est impossible de résoudre l'Eq. 2.18 même si le potentiel externe est connu. Mais c'est possible de la transformer en une équation du type Hartree-Fock en supposant que :

$$E_{\text{HF}}[\rho(\vec{r})] = E_{e-e}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] \quad (2.20)$$

Dans cette approximation de champ moyen, on sait bien que :

$$E_{e-e}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{non-cla}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.21)$$

avec $E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})]$ le terme de Hartree qui contient le terme classique de l'interaction coulombienne et $E_{\text{non-cla}}[\rho(\vec{r})]$ la contribution non classique qui n'est pas comprise dans le terme de Hartree.

En combinant l'Eq. 2.20 et 2.21, l'opérateur de Hartree-Fock sera :

$$E_{\text{HF}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{non-cla}}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] \quad (2.22)$$

Dans l'Eq. 2.22, les termes $T[\rho(\vec{r})]$ et $E_{\text{non-cla}}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connus. L'approche de Kohn et Sham permet de les évaluer.

L'approche de Kohn et Sham

L'approche de Kohn et Sham (KS) consiste à considérer un système fictif sans interaction qui a la même densité électronique que le système réel ($\rho_{\text{fictif}}(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$) et avec une énergie cinétique $T_{\text{fictif}}[\rho(\vec{r})]$.

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn (HK) sont applicables aussi sur le système fictif. Donc l'énergie du système réel sera :

$$E_{\text{HF}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] + T_{\text{fictif}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.23)$$

avec $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'échange-corrélation qui prend en compte la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système non interactif ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction du système réel et celle de Hartree. Cette énergie est donnée par :

$$E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = (E_{e-e}[\rho(\vec{r})] - E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})]) + (T[\rho(\vec{r})] - T_{\text{fictif}}[\rho(\vec{r})]) \quad (2.24)$$

Dans le cadre de l'approche de (KS), l'Eq. 2.18 sera :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + (E_{n-e}[\rho(\vec{r})] + T_{fictif}[\rho(\vec{r})]) \quad (2.25)$$

En appliquant le principe variationnel avec la contrainte de la densité normalisée représentée par l'Eq. 2.26) et la contrainte des fonctions d'ondes orthonormées représentée par Eq. 2.27), on arrive aux équations de (KS) (Eq. 2.28) pour chaque Ψ_j et par suite pour chaque état électronique j :

$$N = \int \rho(r) d\vec{r} \quad (2.26)$$

$$\int \Psi_j(\vec{r}) \Psi_{j'}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{jj'} \quad (2.27)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \underbrace{V_{n-e}[\rho(\vec{r}_j)] + V_H[\rho(\vec{r}_j)] + V_{xc}[\rho(\vec{r}_j)]}_{V_{eff}} \right] \Psi_j = \epsilon_j \Psi_j \quad (2.28)$$

À ce stade, les deux approches (HK) et (KS) ont transformé l'équation de Schrödinger en une équation de champ moyen sous un potentiel effectif V_{eff} dont les composants sont représentés par les équations suivantes :

$$V_{n-e}(\vec{r}_j) = - \sum_i^N \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.29)$$

$$V_H[\rho(\vec{r}_j)] = \int \frac{\rho(\vec{r}_{j'})}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|} d\vec{r}_{j'} \quad (2.30)$$

$$V_{xc}[\rho(\vec{r}_j)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r}_j)]}{\delta \rho(\vec{r}_j)} \quad (2.31)$$

Fonctionnelles d'échange et corrélation

L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} n'est pas connue précisément. Des approximations basées sur des données expérimentales et sur des contraintes universelles (normalisation, minimisation, comportement asymptotique...) sont combinées pour paramétrer cette fonctionnelle.

Approximation de la densité locale (LDA) : C'est l'approximation la plus simple, elle consiste à considérer que la densité varie très peu autour d'un point r_i de l'espace. Par suite, le potentiel d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r}_i)]$ est défini comme une quantité locale qui peut être exprimée comme la somme d'une contribution d'échange et d'une autre de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r}_i)] = E_x[\rho(\vec{r}_i)] + E_c[\rho(\vec{r}_i)] \quad (2.32)$$

Le terme d'échange $E_x[\rho(\vec{r}_i)]$ est donné par la fonctionnelle de Dirac pour un gaz homogène [11] :

$$E_x[\rho(\vec{r}_i)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r}_i)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.33)$$

Par contre, le terme de corrélation ne peut pas être exprimé exactement. Il est estimé par des résultats des calculs Monte-Carlo quantiques qui sont ensuite interpolés pour avoir une solution analytique [12]. Il est noté que l'approximation LDA surestime les énergies de cohésion.

Approximation des gradients généralisés (GGA) : Cette fonctionnelle est importante parce qu'elle permet une meilleure précision en terme d'énergie. Elle peut conduire à des améliorations par rapport aux résultats de la fonctionnelle LDA [13]. Pour chaque point r_i de l'espace, l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité électronique locale mais aussi de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}_i), \Delta\rho(\vec{r}_i)] = \int \rho(\vec{r}) F_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}^3 \quad (2.34)$$

avec, $F_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ une fonction de la densité et son gradient. Il existe plusieurs types de cette fonctionnelle la plus connue est celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [14]. Tous les calculs le long de cette thèse ont été faits en utilisant l'approximation GGA avec la fonctionnelle PBE qui garantit de produire de bons résultats pour des calculs des systèmes périodiques et des surfaces [15–17].

2.3.2 Implémentation pratique : choix des paramètres du calcul et fonctionnelles

Le code VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [18] a été utilisé pour tous les calculs dans cette thèse. Ce code est développé depuis 1991 à l'institut de physique théorique de l'université technique de Vienne [19–21]. Le code exécute l'algorithme présenté dans la figure 2.8. La résolution de manière auto-cohérente des équations de Kohn-Sham permet de calculer ensuite l'énergie totale d'un système donné à l'état fondamental. Ce code est installé sur le cluster de l'IJL et sur le cluster de l'IDRIS (Institut du développement et des ressources en informatique scientifique) où les calculs de surfaces ont été réalisés [22]. Bien que la théorie de la fonctionnelle de la densité soit une méthode *ab initio*, la réalisation de calculs DFT requiert l'utilisation de paramètres liés à l'implémentation pratique. C'est ce qui est détaillé dans la suite.

Cycle auto-cohérent

Les potentiels existants dans l'Eq. 2.28 dépendent de $\rho(\vec{r})$. Cette équation est résolue de manière auto-cohérente (figure 2.8). Le calcul se démarre avec une densité initiale de départ notée $\rho_d(\vec{r})$ pour laquelle un potentiel V_{eff} est associé. Le calcul des valeurs propres correspondant aux équations de (KS) conduit à une nouvelle densité $\rho_n(\vec{r})$. Le calcul se relance avec cette densité et la boucle s'arrête quand les critères de convergence sont atteints. Deux boucles sont exploitées durant les itérations. Une boucle électronique pour le calcul de la densité électronique incluse dans une autre boucle ionique qui optimise les forces atomiques.

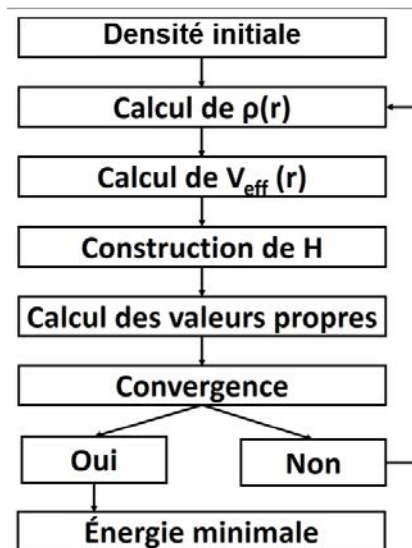


FIGURE 2.8 – Algorithme auto-cohérent utilisé par la méthode DFT. Figure inspirée de [23].

Paramètres de convergence liés à l'implémentation numérique

Taille de la base d'onde plane : En se basant sur le théorème de Bloch appliqué sur des systèmes périodiques, les fonctions d'onde des états électroniques $\Psi_{nk}(\vec{r})$ peuvent être développées sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions orthonormales. Le code que nous avons utilisé considère une base d'ondes planes. Dans la première zone de Brillouin (ZB), les fonctions d'onde $\Psi_{nk}(\vec{r})$ sont développées de la façon suivante :

$$\Psi_n(\vec{r}) = \sum_k u_{nk}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.35)$$

avec $u_{nk}(\vec{r})$ représente des fonctions qui ont la périodicité du réseau cristallin, \vec{k} le vecteur d'onde de Bloch et n l'indice correspondant à la bande. Les fonctions $u_{nk}(\vec{r})$ peuvent se décomposer en séries de Fourier :

$$u_{nk}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} v_{nk}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.36)$$

avec \vec{G} couvre tous les vecteurs du réseau réciproque et $v_{nk}(\vec{G})$ sont les composantes de Fourier dans l'espace réciproque.

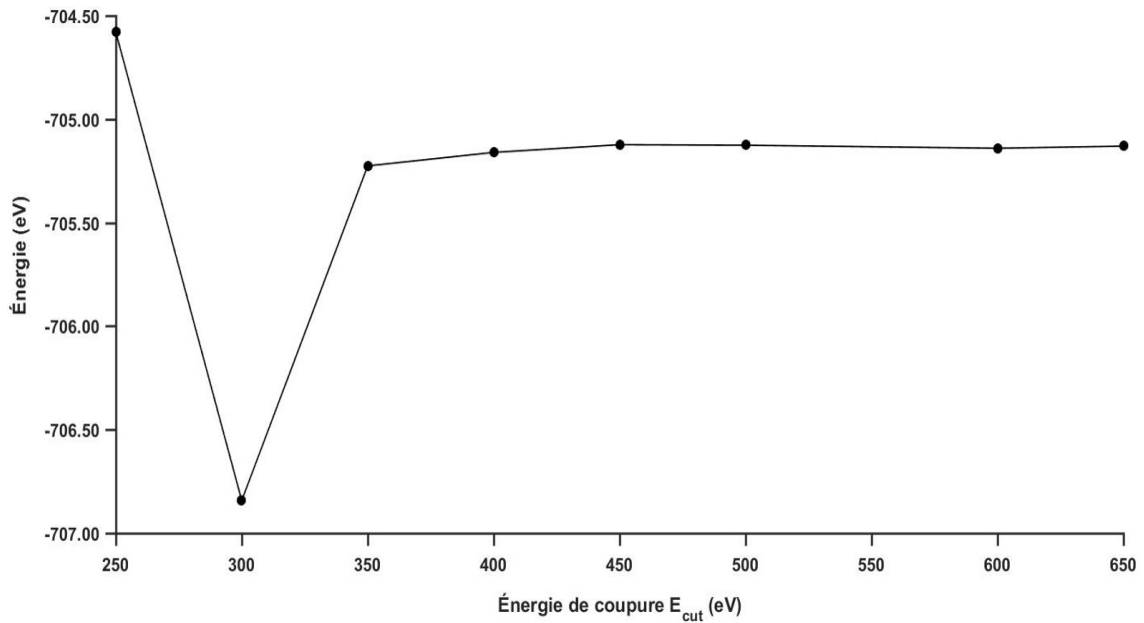


FIGURE 2.9 – Énergie totale de la maille élémentaire du système $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ constituant de 116 atomes en fonction de E_{cut} . Le maillage de points k a été fixé à $4 \times 4 \times 4$.

La somme dans l'Eq. 2.36 est infinie. En pratique, elle est limitée en taille de telle façon que seulement les ondes planes avec une énergie cinétique inférieure à E_{cut} sont conservées :

$$\frac{\hbar^2 |\vec{G} + \vec{k}|^2}{2m_e} \leq E_{cut} \quad (2.37)$$

Dans le cas du $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$, un test a été effectué sur le système massif pour obtenir la valeur optimale de E_{cut} . Ce test consiste à varier E_{cut} tout en fixant la densité de points k (Section 2.3.2) à $4 \times 4 \times 4$. La figure 2.9 montre la variation de l'énergie totale d'une maille élémentaire de 116 atomes du système massif. Pour ce test, le calcul est fait sans relaxer ni les positions atomiques, ni le volume et ni la géométrie de la maille. La valeur optimale de E_{cut} est 450 eV avec une précision sur l'énergie totale $\Delta E_{cut} = E(E_{cut} = 650 \text{ eV}) - E(E_{cut} = 450 \text{ eV}) = 14 \text{ meV/maille}$, soit 0.12 meV/atome .

Maillage de l'espace réciproque : Un certain nombre d'observables sont calculées dans l'espace réciproque. Par exemple, la densité électronique s'exprime comme une intégrale sur la première zone de Brillouin par :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_{\text{ZB}}} \sum_n \int_{\text{ZB}} f_{nk} |\Psi_{nk}(\vec{r})|^2 d\vec{k} \quad (2.38)$$

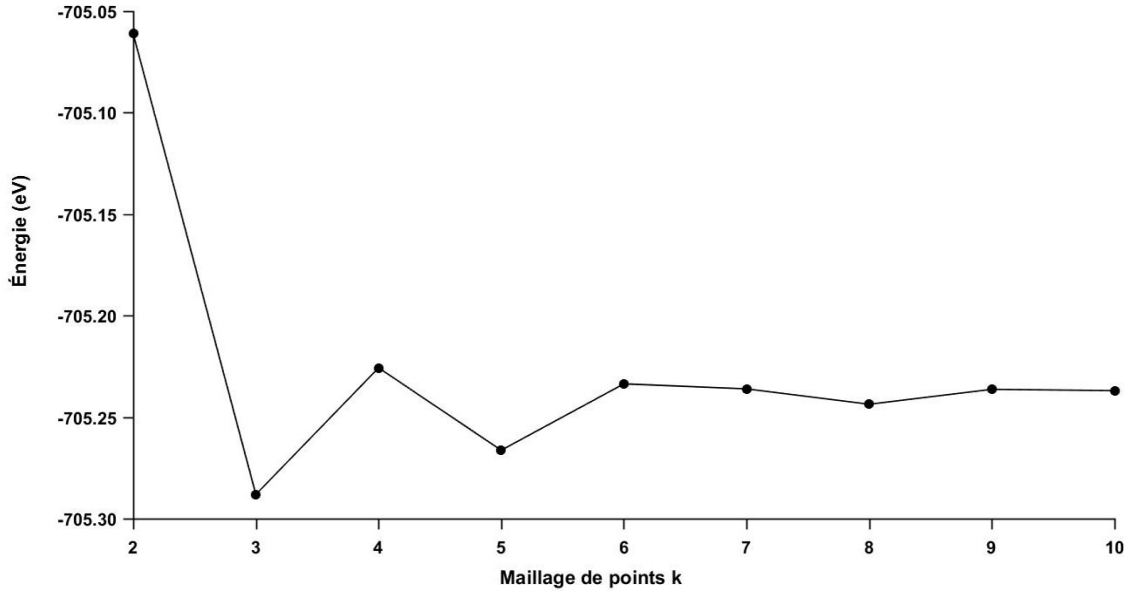


FIGURE 2.10 – Énergie totale de la maille élémentaire du système $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ constituant de 116 atomes en fonction de la densité du maillage pour une énergie de coupure fixée à 350 eV. Chaque chiffre i de l'axe des abscisses signifie $i \times i \times i$.

Dans VASP, l'intégration sur k se fait par une somme discrète de points k :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_{\text{ZB}}} \sum_n \sum_{\text{ZB}} \omega_{nk} f_{nk} |\Psi_{nk}(\vec{r})|^2 \quad (2.39)$$

avec f_{nk} les taux d'occupation et Ω_{ZB} le volume de la première zone de Brillouin. La figure 2.10 montre la variation de l'énergie totale en fonction de la densité de maillage k -points tout en fixant l'énergie de coupure à 350 eV. Chaque nombre k sur l'axe de k -points correspond à un maillage de $k \times k \times k$. La technique Monkhorst-Pack implémentée dans le code VASP permet d'obtenir automatiquement un maillage de points k [24]. La convergence a lieu à partir d'une densité de $4 \times 4 \times 4$ qui est adoptée pour tous les calculs avec une précision sur l'énergie totale $\Delta E_{k\text{points}} = E_{4 \times 4 \times 4} - E_{10 \times 10 \times 10}$ de 17 meV/maille, soit 0.15 meV/atome. Pour les calculs de la surface (100), on réduit cette densité dans la direction de la surface en utilisant $1 \times 4 \times 4$.

Pseudo-potentiels PAW

Des pseudo-potentiels sont utilisés pour décrire l'interaction entre les noyaux atomiques et les électrons de valence. Dans cette thèse, nous utilisons les pseudo-potentiels PAW (*Projected Augmented Waves*) proposés par Blöchl [25]. La figure 2.11 montre une comparaison entre fonction / pseudo-fonction d'onde et potentiel/pseudo-potential. À partir d'un rayon atomique critique noté r_c , les deux fonctions se superposent. Au-dessus de r_c , PAW présente l'avantage d'avoir une description proche de celle « tout électrons » (AE pour « all-electron »). Pour $r < r_c$ la fonction d'onde et la pseudo-fonction d'onde ne présentent pas les mêmes oscillations. Ces potentiels PAW sont généralement plus fiables et précis que les potentiels ultra-soft US [26] à une énergie de coupure d'environ 250 eV [25].

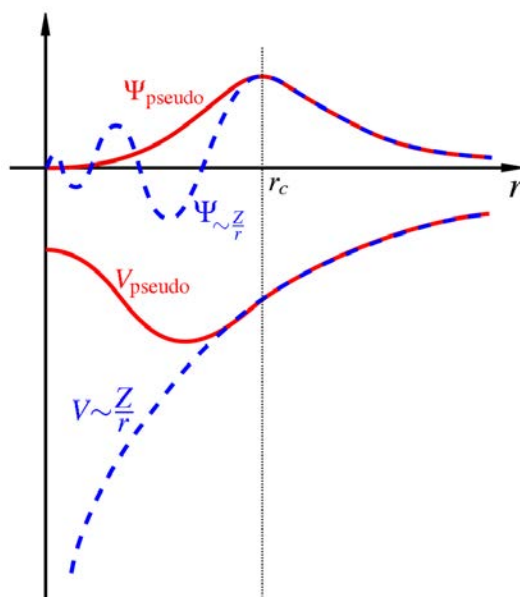


FIGURE 2.11 – Comparaison d’une fonction d’onde dans le potentiel coulombien du noyau (en bleu) à celle dans un pseudopotential (en rouge). Au-delà d’un certain rayon de coupure r_c les deux courbes sont identiques. Figure réimprimée de [27].

Le tableau 2.3 contient les configurations électroniques utilisées dans notre calcul ainsi que les paramètres liés au pseudo-potential (ENMAX, ENMIN, RCORE). Ces informations sont incluses dans le fichier POTCAR selon l’ordre d’existence de ces éléments dans le fichier POSCAR qui contient les positions atomiques.

TABLEAU 2.3 – Les configurations électroniques des atomes Pd, Ce et Si utilisées au cours de notre calcul avec les électrons de valence considérés pour chaque atome.

Élément	Configuration électronique	Valence	ENMAX (eV)	ENMIN (eV)	RCORE (Å)
Pd	[Kr] 5s ¹ 4d ⁹	10	250.925	188.194	2.60
Ce	[Kr] 4d ¹⁰	12	273.042	204.781	2.70
Si	[He] 2s ² 2p ²	4	245.345	184.009	1.90

Interaction de spin-orbite (SO) et interaction de Van der Waals (vdW)

VASP offre la possibilité de prendre en compte les effets relativistes dus aux interactions spin-orbite (SO). La prise en compte de cet effet est assez lourd en terme de temps de calcul à cause de l’hamiltonien associé ($H_{S,O}$) intégré dans le cycle auto-cohérent décrit dans la section 2.3.2. Mais il est tout de même intéressant de prendre en compte un tel effet pour traiter les phénomènes magnétiques comme le magnétisme non colinéaire et l’anisotropie magnétocristalline par exemple. Dans notre travail, nous évaluons l’effet de ce couplage sur les propriétés magnétiques et électroniques du système massif uniquement.

De même, les interactions vdW peuvent être prises en compte. Elles résultent des corrélations dynamiques entre les distributions de fluctuation de charges. Elles influent gravement sur l’énergie totale d’un système mais, généralement, leurs impacts sur la structure électronique sont plus importants dans les systèmes molécules/métal que dans les systèmes intermétalliques [28]. Ces interactions faibles jouent un rôle primordial dans des calculs d’énergie d’adsorption moléculaire ou sur la réactivité des surfaces. De nombreuses stratégies peuvent être envisagées pour prendre en compte ces interactions vdW. Dans mon travail, nous nous sommes intéressés uniquement à la fonctionnelle DFT-D3, qui consiste à ajouter une correction énergétique :

$$E_{\text{DFT}+disp} = E_{\text{DFT-KS}} + E_{disp} \quad (2.40)$$

avec $E_{\text{DFT}+disp}$ l'énergie totale d'un système donnée par VASP si les interactions vdW sont prises en compte, $E_{\text{DFT-KS}}$ l'énergie totale provenant de la résolution des équations conventionnelles de (KS) et E_{disp} la correction de vdW ajoutée à la fin de la résolution des équations de (KS). La correction E_{disp} est calculée par plusieurs méthodes implémentées dans VASP dans le cadre des approximations proposées par Grimme DFT-D2 [29] et DFT-D3 [30]. Ici, nous avons utilisé la méthode DFT-D3 qui consiste à ajouter des termes en $1/r^6$ et $1/r^8$ [30]. Nous discuterons l'impact de ces interactions sur les énergies de surface.

2.3.3 Calculs de structure électronique

Densité d'état DOS

Les calculs de densité d'état sont indispensables pour évaluer la structure électronique du système massif CePdSi (chapitre 3), ainsi que des modèles de surface CePdSi(100) (chapitre 4). Pour le calcul, on a utilisé la méthode de corrections de Blöchl (tetrahedron method [25]) avec une grille de k-points de $8 \times 8 \times 8$ centrée autour du point k. Pour le système massif, la densité d'état au niveau de Fermi $n(E_F)$ a permis d'évaluer la conductivité spécifique grâce à l'équation suivante :

$$\Gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 n(E_F) \quad (2.41)$$

Simulation des images STM

La simulation des images STM permet d'étudier le contraste des images simulées en fonction de la terminaison de la surface pour les comparer avec les données expérimentales. Cette approche est réalisable grâce à l'approche de Tersoff-Hamann (TH) basée sur la structure électronique de la surface [31; 32]. En supposant que les interactions entre la surface et la pointe sont négligeables, l'Eq. 2.12 sera :

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F+V_b} dE |M|^2 \times \rho_p(E+V_b) \times \rho_s(E) \quad (2.42)$$

La pointe est supposée très fine comme un seul atome lié à des agrégats d'atomes. On peut donc considérer que la pointe est un puit de potentiel local sphérique dans lequel les fonctions d'onde sont de type s . De ce fait, seule la densité d'états électroniques de la surface a un impact important sur le courant tunnel à une position r_0 donnée de la pointe. La matrice M est supposée indépendante de l'énergie par le fait que les densités d'états de la pointe et de la surface ne sont pas corrélées.

$$I_t \propto \int_{E_F}^{E_F+V_b} dE \rho_s(r_0, E) \quad (2.43)$$

L'approximation de Wentzel - Kramers - Brillouin (WKB) [33] montre que $M = e^{-\gamma}$ dépend étroitement de la largeur de la barrière s qui fait typiquement quelques Å, de la différence du travail de sortie surface-pointe ϕ et de la masse de l'électron m_e selon la relation suivante :

$$\gamma = \frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m_e\phi} \quad (2.44)$$

Toutes les images STM sont simulées en mode courant constant et hauteur constante. Le mode à courant constant permet une comparaison avec les images STM expérimentales. Le courant tunnel I_t mesuré en nA et la densité de charge associée $n(I_t)$ mesurée en $e/\text{Å}^3$ sont reliés par la relation suivante [34] :

$$n(I_t) \approx 2 \times 10^{-4} \sqrt{I_t} \quad (2.45)$$

Nous avons utilisé le logiciel p4vasp pour visualiser les images STM simulées avec une valeur d'isodensité de $2 \times 10^{-4} e/\text{\AA}^3$ [35].

Charge de Bader

La théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM pour Quantum Theory of Atoms in Molecules) fut développée par R. Bader [36] pour décrire un atome dans une molécule, agrégat ou dans un cristal. Cette théorie décrit encore comment les liaisons se sont formées en se reposant essentiellement sur les observables quantiques comme la densité de charge. Dans une molécule ou un cristal ionique, la topologie de la densité électronique est dominée par les forces attractives des noyaux qui lui confèrent une principale caractéristique topologique illustrée par la présence d'un maximum local important à la position de chaque nucléon et un minimum entre ces atomes. Un atome dans une molécule est ainsi identifié par la partition naturelle de l'espace moléculaire en région mononucléée distincte. La surface séparant les différents atomes d'une molécule est caractérisée par un flux de gradient du champ de densité de charge $\rho(r)$ nul :

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0 \quad (2.46)$$

avec \vec{r} la position et $\vec{n}(\vec{r})$ le vecteur unitaire normal de la surface localisée dans la région correspondante. Pratiquement, un algorithme a été mis en évidence décrivant une méthode de calcul efficace, rapide et robuste qui permet de partitionner une grille de densité de charge en volumes de Bader [37–40]. Cet algorithme est applicable en VASP via un protocole décrit dans [41]. Le transfert de charge ΔQ_X pour un élément X est ainsi évalué en retirant la charge de Bader Q^X de la valence de l'atome isolé $Q_{isolé}^X$:

$$\Delta Q_X = Q_{isolé}^X - Q^X \quad (2.47)$$

Les charges de Bader ont été calculés pour le système massif $Ce_3Pd_{20}Si_6$ (chapitre 3) et pour les différents modèles de surface (chapitre 4).

La fonction de localisation électronique ELF

La fonction de localisation des électrons est une mesure de la probabilité de trouver un électron au voisinage d'un électron de référence situé à un point donné, et avec le même spin. Cela mesure l'étendue de la localisation spatiale de l'électron de référence et fournit une méthode pour la cartographie de la probabilité de paires d'électrons dans des systèmes multiélectroniques. La fonction ELF est définie à partir des quantités D_σ , impliquant les énergies cinétiques électroniques selon :

$$D_\sigma = \tau_\sigma - \frac{1}{4} \frac{(\nabla\rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma} \quad (2.48)$$

avec $\tau_\sigma = \sum_{i,\sigma} |\nabla\psi_i|^2$, ψ_i les fonctions de (KS) dans le cadre de la DFT et $\rho_\sigma = \sum_1^N |\psi_i|^2$. La fonction localisation électronique ELF définie en normalisant D_σ par la densité d'énergie cinétique de Thomas-Fermi D_σ^0 ⁴ selon l'Eq. suivante [42] :

$$ELF = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_\sigma}{D_\sigma^0}\right)^2} \quad (2.49)$$

ELF prendra ainsi des valeurs entre 0 et 1 sans unité. La valeur 1 indique une localisation totale et la valeur 1/2 correspond à un gaz d'électrons uniforme. ELF est calculée en DFT [43] pour le système massif et pour les différents modèles de surface dans le but de mettre en évidence de possibles liaisons pendantes à la surface.

4. Dans un gaz d'électrons uniformes de densité de spin égale à la valeur locale de ρ_σ , on définit $D_\sigma^0 = \frac{3}{5}(6\pi)^{\frac{2}{3}}\rho_\sigma^{\frac{5}{3}}$.

2.3.4 Calculs préliminaires : atomes isolés et système massif

Nous exposons ici deux calculs thermodynamiques indispensables considérés comme premiers pas pour évaluer les valeurs énergétiques d'un système donné (bulk ou surface). Les énergies des atomes isolés qui constituent l'alliage sont calculées ainsi que les énergies de cohésion des systèmes simples afin de les comparer aux valeurs déjà connues dans la littérature. Tous les calculs effectués sont polarisés en spin même si le gain en énergie est très faible par rapport au cas où le spin est ignoré. La convergence du calcul est atteinte quand l'erreur sur l'énergie totale est de 10^{-5} eV pour les deux calculs bulk et surface. La relaxation des atomes du système se termine lorsque la force de Hellmann-Feynman agissant sur les atomes est moins de $0.02 \text{ \AA}/\text{eV}$ pour tous les calculs.

Les atomes isolés : Ce, Pd et Si

Les énergies des atomes isolés ont été calculées. Les atomes ont été placés dans une boîte de géométrie parallélépipédique de taille $12 \times 13 \times 14 \text{ \AA}^3$. Le but d'utiliser une cellule à symétrie brisée est d'empêcher toute dégénérescence des niveaux énergétiques. Le tableau 2.4 montre les valeurs des énergies obtenues pour chaque atome isolé ainsi que les moments magnétiques locaux dans le cas où on utilise le potentiel PBE sans approximations comparées avec celles où les corrections de (SO) et de (IVDW) sont prises en compte. La variation des énergies des atomes isolés Pd et Si par rapport aux trois cas est considérée très faible tandis qu'il y a une variation de $\sim 28\%$ pour l'atome Ce quand les interactions de (SO) sont prises en compte par rapport aux autres cas. Pour un nombre élevé d'atomes du Ce dans un système, ça pourrait influencer significativement l'énergie totale. Le moment magnétique du Ce obtenu avec PBE et DFT-D3 est en bon accord avec celui obtenu en appliquant les règles de Hund sur l'ion trivalent Ce^{3+} . Son terme spectroscopique de l'état fondamental $^2F_{5/2}$ mène à un moment théorique de $2.5\mu_B$. Le terme spectroscopique de l'état fondamental du Si atomique (resp. Pd atomique) est 3P_2 (resp. 1S_0), ce qui correspond à un moment magnétique de $2\mu_B$ (resp. nul), comme on le trouve dans le tableau 2.4. Pour le Pd, la valeur est petite mais non nulle, ce qui montre les limites d'un calcul résultant de la non prise en compte des interactions de type spin-orbite.

TABLEAU 2.4 – Énergies E (données en eV) et moments magnétiques locaux mag (données en magnéton de Bohr μ_B) des atomes isolés en utilisant le potentiel PBE, en prenant en compte les interactions de SO (PBE-SO) et de IVDW (DFT-D3).

Éléments	Ce		Pd		Si	
	E	mag	E	mag	E	mag
PBE	1.338	1.99	1.448	0.25	0.857	1.99
PBE-SO	1.726	1.23	1.481	0.01	0.857	1.15
DFT-D3	1.334	1.99	1.448	0.25	0.857	1.99

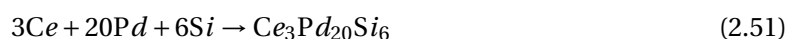
Toutes les énergies non corrigées E^{Xnc} d'un système X extraites d'un calcul VASP seront corrigées en utilisant la relation suivante :

$$E^X = E^{Xnc} - N_{Ce}^X E_{Ce}^i - N_{Pd}^X E_{Pd}^i - N_{Si}^X E_{Si}^i \quad (2.50)$$

avec E^X l'énergie corrigée d'un système X. N_{Ce}^X , N_{Pd}^X et N_{Si}^X les nombres des atomes Ce, Pd et Si présents dans le système X. E_{Ce}^i , E_{Pd}^i et E_{Si}^i les énergies des atomes isolés correspondants.

Les systèmes massifs : Ce(cfc), Pd(cfc) et Si (diamant)

En faisant le bilan énergétique de la réaction de formation de l'alliage $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ à partir des éléments simples :



on trouve que l'expression de l'enthalpie libre de formation ΔH dépend des énergies de cohésion des éléments simples μ_{Ce}^{bulk} , μ_{Pd}^{bulk} et μ_{Si}^{bulk} :

$$\Delta H \times 29 = \mu_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk} - 3\mu_{Ce}^{bulk} - 20\mu_{Pd}^{bulk} - 6\mu_{Si}^{bulk} \quad (2.52)$$

L'énergie de cohésion du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$ nommée $\mu_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk}$ est définie par :

$$\mu_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk} = \frac{E_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk}}{116} \quad (2.53)$$

avec $E_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk}$ l'énergie corrigée pour une maille élémentaire contenant 116 atomes et vaut 4 fois le motif d'une maille primitive.

TABLEAU 2.5 – Comparaison entre les énergies de cohésion et les paramètres de maille calculés pour les différents systèmes simples dans notre travail avec la méthode PBE avec ceux publiés dans la littérature (PBE, LDA et expérimental exp.).

système	a (Å)	E (eV/atom)	méthodes
α -Ce fcc	4.83	4.61	PBE (sans relaxation)
	-	4.49	PBE-SO (sans relaxation)
	4.52	4.42	PBE
	4.71	4.34	DFT-D3
	4.68	4.93	PBE [44]
	4.60	5.84	LDA [44]
	4.83	4.32	exp. [45]
	Pd fcc	3.89	3.76
-		3.76	PBE-SO (sans relaxation)
3.94		3.77	PBE
3.94		3.75	DFT-D3
3.95		3.71	PBE [16]
3.84		-	LDA [46]
3.89		3.90	exp. [16]
Si diamant		5.43	4.56
	-	4.56	PBE-SO (sans relaxation)
	5.47	4.57	PBE
	5.47	4.57	DFT-D3
	5.47	4.56	PBE [47]
	5.43	5.26	LDA [46]
	5.41	4.63	exp. [16]

Le cérium présente une transition de phase isostructurale induite par la pression ($fcc \rightarrow fcc$) associée à un fort changement de volume à température ambiante [48–50]. La phase α est caractérisée par une configuration paramagnétisme de Pauli avec un volume inférieur obtenu sous pression de l'ordre de 1 GPa de la phase γ qui est plus volumineuse à 15 % et imite un comportement de Curie-Weiss pour la susceptibilité magnétique [51]. Mais selon le diagramme de phase (T, P), la phase γ n'existe pas à basse température et vu que le calcul DFT est réalisé à 0 K, nous avons choisi pour notre calcul la phase α avec un paramètre de maille expérimental de 4.83 Å [52]. Pour le Pd, nous avons choisi une structure fcc avec un paramètre de maille expérimental de 3.89 Å [16]. On a adopté une structure diamant de paramètre de maille expérimental de 5.43 Å pour le Si [53]. Le paramètre de maille et les structures de ces éléments peuvent changer d'une condition à une autre à 0.01 Å près pour le paramètre de maille. Dans notre calcul, nous avons fait le choix crucial avec ces conditions et seulement les positions atomiques sont relaxées, le volume ne l'est pas. Les énergies de cohésion de ces systèmes sont donc estimées en utilisant la relation 2.50 et sont comparées avec la littérature comme le montre le tableau 2.5.

2.3.5 Simulation d'une surface

Notion d'un slab

La surface peut être modélisée par une cellule qui s'appelle « slab ». Un slab est formé par un empilement de plans atomiques (bulk) d'une certaine épaisseur suivie d'une certaine épaisseur de vide. La figure 2.12 représente un slab symétrique pour la surface (100). Un slab est symétrique quand il existe un miroir ou un miroir glissant au milieu du slab. L'intérêt de travailler avec des slabs symétriques se manifeste par une seule énergie de surface inconnue comme nous allons montrer dans la section prochaine. En revanche dans l'autre cas où le slab est asymétrique, deux énergies de surface seront inconnues. Une de deux sera une énergie de référence à condition de l'adopter en commun pour tous les modèles. Dans notre travail, tous les slabs utilisés sont symétriques.

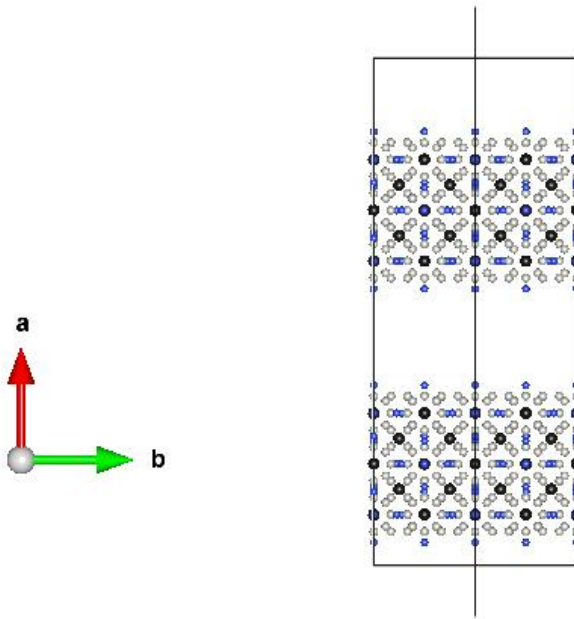


FIGURE 2.12 – Slab symétrique dans la direction [100] avec une maille de (2×2) selon (\vec{a}, \vec{b}) .

Expression analytique de l'énergie de surface (100) du $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie libre de surface d'un cristal d'une face (hkl), notée γ_{hkl} , est définie comme le travail, noté W_{hkl} , nécessaire pour briser les liaisons lors de la formation de surface. Ce travail n'est que l'énergie d'interaction ϕ d'un atome avec son voisin i avec $i = 1, 2, 3, \dots$ désigne l'ordre de liaison. Donc, le travail pour briser n liaisons entre un atome en interaction avec son $i^{\text{ème}}$ voisin est exprimé par $n_i(hkl)\phi_i$. Le travail total sera, par conséquent, la somme sur tous les voisins $\sum_i n_i(hkl)\phi_i$. Dans le cadre de ce modèle, l'énergie de surface s'exprime par unité de surface A_{hkl} sous la forme[54] :

$$2\gamma = \sum_i \frac{n_i(hkl)\phi_i}{A_{hkl}} \quad (2.54)$$

D'après cette relation, on déduit que la formation d'une surface dépend de la chimie de surface (nature des atomes, composition chimique). À l'équilibre, l'énergie libre de surface est minimale lorsque le travail fourni pour briser des liaisons est égal au grand potentiel thermodynamique $\Omega(T, S, \mu_A, \mu_B, \mu_C, \dots)$:

$$2\gamma = \frac{\Omega(T, S, \mu_A, \mu_B, \mu_C \dots)}{A_{hkl}} \quad (2.55)$$

avec S l'entropie, T la température, μ_A , μ_B et μ_C sont respectivement les potentiels chimiques des éléments A, B et C du cristal. Le grand potentiel thermodynamique dans une surface peut être exprimée en fonction de l'énergie interne $U(T, S, N_A, N_B, N_C \dots)$, TS où S est l'entropie et les potentiels chimiques μ de chaque élément chimique A, B, C... et de chaque atome N_i en surface [55] :

$$\Omega(T, A, \mu_A, \mu_B, \mu_C \dots) = U(T, A, N_A, N_B, N_C \dots) - TS - \sum_i \mu_A N_{iA} - \sum_i \mu_B N_{iB} - \sum_i \mu_C N_{iC} \dots \quad (2.56)$$

Dans le cas d'un cristal 3D, l'énergie interne est une contribution électronique notée $E(N_A, N_B, N_C \dots)$ et une contribution de vibration du réseau qui vaut $3k_B T \sum_i N_i$ à la limite classique et qui s'annule ainsi avec le terme TS dans la limite haute température. Le calcul se déroule à 0 K et avec des aires constantes. Donc, le grand potentiel sera :

$$\Omega(\mu_A, \mu_B, \mu_C \dots) = E(N_A, N_B, N_C \dots) - \sum_i \mu_A N_{iA} - \sum_i \mu_B N_{iB} - \sum_i \mu_C N_{iC} \dots \quad (2.57)$$

Dans cette approche, la surface est en équilibre avec le système massif. L'échange de particules entre la surface et le système massif est alors constant parce qu'ils doivent être stœchiométriques. En pratique, l'énergie électronique $E(N_A, N_B, N_C \dots)$ de la surface est équivalente à l'énergie électronique du slab E^{slab} et le nombre d'atomes en surface est remplacé par le nombre total d'atomes dans le slab pour chaque espèce chimique. Par suite, l'énergie de surface γ dans la direction (100) du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$ est exprimée par :

$$\gamma = \frac{1}{2A_{100}} \left[E^{slab} - \mu_{Ce} N_{Ce}^{slab} - \mu_{Pd} N_{Pd}^{slab} - \mu_{Si} N_{Si}^{slab} \right] \quad (2.58)$$

Dans cette expression, l'énergie de surface dépend de trois potentiels chimiques inconnus μ_{Ce} , μ_{Pd} et μ_{Si} . Maintenant, nous cherchons à réduire le nombre d'inconnues dans cette équation.

Contraintes sur les potentiels chimiques élémentaires

La stabilité de surface est en relation directe avec les potentiels chimiques. Dans les alliages, ces potentiels sont influencés massivement par la préparation de la surface, l'orientation de la surface et par la composition chimique du système massif. Si la composition chimique du système massif change, une ségrégation chimique d'un élément par rapport à un autre se déroule ou une reconstruction de surface peut être produite. Dans le cas où il n'y a pas de ségrégation importante, nous supposons que le potentiel chimique d'un élément dans le système massif ne dépasse pas sa valeur dans son bulk c'est-à-dire que $\mu_i \leq \mu_i^{bulk}$. Nous pouvons donc préciser les bornes de $\mu_i - \mu_i^{bulk}$ noté $\Delta\mu_i$ comme le suivant :

$$\frac{N}{N_i} \times \Delta H \leq \Delta\mu_i \leq 0 \quad (2.59)$$

D'autre part, les potentiels sont reliés à l'énergie de cohésion de l'alliage $\mu_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk}$ (Eq. 2.53) par l'équation suivante :

$$\mu_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk} = 3\mu_{Ce} + 20\mu_{Pd} + 6\mu_{Si} \quad (2.60)$$

Cette dernière équation permet de réduire les trois inconnues de l'Eq. 2.58 à deux inconnues. nous allons prendre le choix de faire disparaître explicitement le potentiel chimique μ_{Ce} en injectant son expression de l'Eq. 2.60 dans l'Eq. 2.58. Nous obtenons l'expression de l'énergie de surface en fonction des potentiels chimiques relatifs $\Delta\mu_{Pd}$ et $\Delta\mu_{Si}$. Cette méthode a été utilisées dans plusieurs publications concernant l'étude de surface d'un composé ternaire [56–58]. Nous pouvons écrire :

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left[E^{slab} - \frac{1}{3} N_{Ce}^{slab} \mu_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk} + \left(\frac{6}{3} N_{Ce}^{slab} - N_{Si}^{slab} \right) \mu_{Si}^{bulk} + \left(\frac{20}{3} N_{Ce}^{slab} - N_{Pd}^{slab} \right) \mu_{Pd}^{bulk} + \left(\frac{6}{3} N_{Ce}^{slab} - N_{Si}^{slab} \right) \Delta \mu_{Si} + \left(\frac{20}{3} N_{Ce}^{slab} - N_{Pd}^{slab} \right) \Delta \mu_{Pd} \right] \quad (2.61)$$

En supposant :

$$a = \frac{1}{2A} \left[E^{slab} - \frac{1}{3} N_{Ce}^{slab} \mu_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk} + \left(\frac{6}{3} N_{Ce}^{slab} - N_{Si}^{slab} \right) \mu_{Si}^{bulk} + \left(\frac{20}{3} N_{Ce}^{slab} - N_{Pd}^{slab} \right) \mu_{Pd}^{bulk} \right]$$

et,

$$b = \frac{1}{2A} \left[\frac{6}{3} N_{Ce}^{slab} - N_{Si}^{slab} \right]$$

et,

$$c = \frac{1}{2A} \left[\frac{20}{3} N_{Ce}^{slab} - N_{Pd}^{slab} \right]$$

Nous pouvons remonter à l'expression simplifiée de l'Eq. 2.58. Dans toute la suite, nous utilisons ces abréviations :

$$\gamma = a + b \Delta \mu_{Si} + c \Delta \mu_{Pd} \quad (2.62)$$

Représentation graphique de l'énergie de surface γ

L'Eq. 2.62 représente, géométriquement, un plan dans le système orthonormé $(\Delta \mu_{Pd}, \Delta \mu_{Si}, \gamma)$. Nous pouvons interpréter la valeur de a comme l'énergie de surface à l'origine c'est-à-dire lorsque $\Delta \mu_{Pd}$ et $\Delta \mu_{Si}$ sont nulles. Les constantes b et c représentent les pentes dans les deux directions des axes $\Delta \mu_{Pd}$ et $\Delta \mu_{Si}$. Dans le cas où il y a beaucoup de modèles à tester, il est indispensable de représenter les énergies de surface correspondantes sur un même système d'axes afin de discriminer les unes des autres. Pour se faire, nous nous sommes inspiré de la méthode détaillée dans [57].

Premièrement, l'espace des potentiels chimiques peut être représenté dans un système de coordonnées à deux dimensions que nous choisissons, arbitrairement, d'être étendu par $\Delta \mu_{Pd}$ et $\Delta \mu_{Si}$. Dans ce plan, chaque point définit sans ambiguïté le troisième potentiel, celui de $\Delta \mu_{Ce}$, selon l'Eq. 2.60. Encore une fois, arbitrairement, nous choisissons l'axe horizontal pour $\Delta \mu_{Si}$, comme illustré dans la figure 2.13a. Les hauts et les bas potentiels correspondent respectivement à un environnement riche et pauvre en cet élément. La partie riche correspond à un potentiel chimique élevé par contre la partie pauvre correspond à un potentiel chimique bas. Deuxièmement, les potentiels chimiques $\Delta \mu_{Pd}$ et $\Delta \mu_{Si}$ sont bornés en appliquant l'Eq. 2.59. En pratique, nous trouvons $\Delta \mu_{Pd} \in [0; -1.14]$ et $\Delta \mu_{Si} \in [0; -3.80]$ eV. Donc jusqu'à présent, la région permise est limitée par un rectangle de longueur 3.80 eV et de largeur 1.15 eV. Les points (0, 0), (0, -1.14), (-3.80, 0) et (-3.80, -1.14) qui forment les frontières comme le montre la figure 2.13b. Le dernier point correspond au système massif $Ce_3Pd_{20}Si_6$. En revanche, lorsque les potentiels $\Delta \mu_{Pd}$ et $\Delta \mu_{Si}$ diminuent, $\Delta \mu_{Ce}$ doit augmenter. Même s'il n'est pas représenté dans le diagramme, il varie puisque la somme de ces trois valeurs est constante (Eq. 2.60). Le potentiel $\Delta \mu_{Ce}$ est cependant limité par une contrainte en se basant sur le fait que $\mu_{Ce} \leq \mu_{Ce}^{bulk}$. En l'injectant dans l'Eq. 2.60, on arrive à l'équation suivante :

$$20 \Delta \mu_{Pd} + 6 \Delta \mu_{Si} \geq 29 \Delta H \quad (2.63)$$

Cette équation impose l'existence d'une zone interdite comme le montre la figure 2.13c. Tous les modèles sont par suite superposés sur un seul schéma et sont vus dans le plan 2D $(\Delta \mu_{Pd}, \Delta \mu_{Si})$ de telle sorte que l'œil voit l'énergie de surface dans le sens croissant. Nous arrivons à construire un diagramme de phase en énergie de surface indiquant les modèles les plus stables en fonction des valeurs des potentiels chimiques (figure 2.13d).

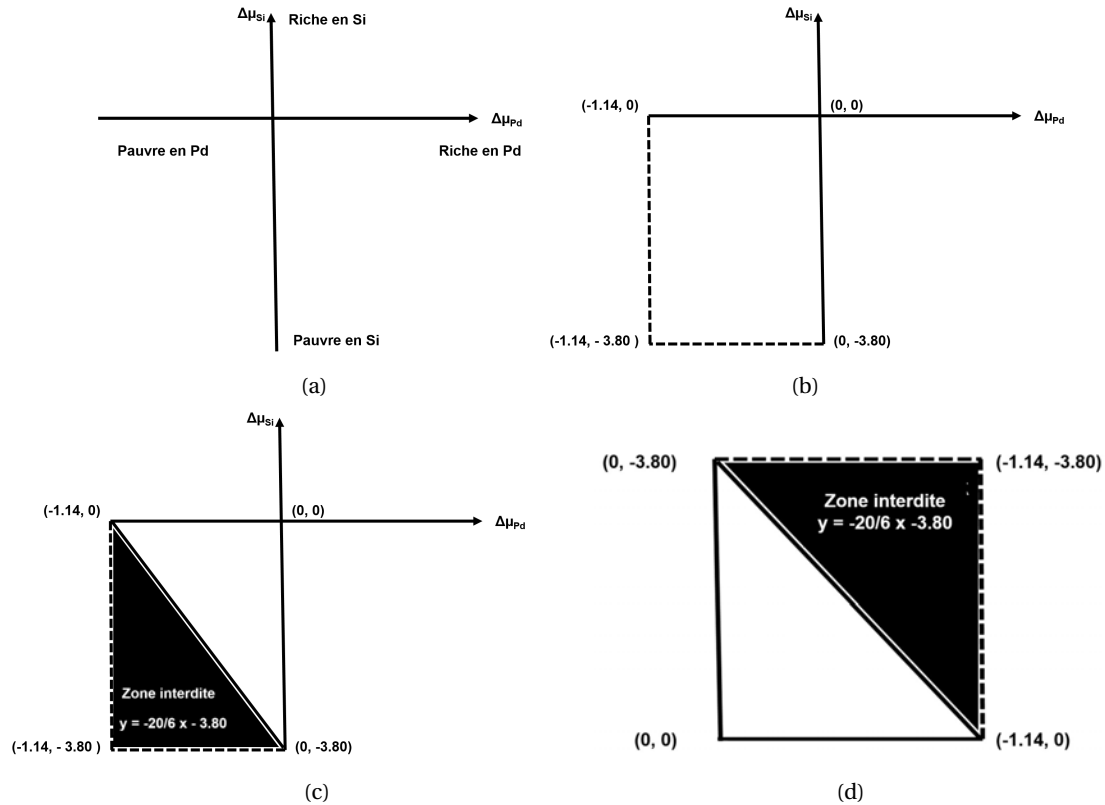


FIGURE 2.13 – Schéma constructif expliquant les différentes étapes pour représenter l'énergie de surface en fonction de $\Delta\mu_{Pd}$ et $\Delta\mu_{Si}$: (a) choix des axes correspondant à $\Delta\mu_{Pd}$ et $\Delta\mu_{Si}$, (b) les limites de $\Delta\mu_{Pd}$ et $\Delta\mu_{Si}$, (c) représentation de la zone interdite et (d) représentation du diagramme de phase de surface.

Influence de l'épaisseur du vide et du slab sur les énergies de surface

L'expression de l'énergie de surface est maintenant connue. En revanche, les éléments du slab, en particulier la taille de la cellule de simulation (épaisseur du slab et du vide), influent largement sur les valeurs des énergies de surface (valeur de a).

Influence de l'épaisseur de vide : Nous avons testé l'influence de l'épaisseur de vide sur l'énergie de surface de la façon suivante. Nous avons considéré le modèle de surface M1 (Voir la description dans le chapitre 4). Nous avons construit trois supercellules de tailles différentes, pour modéliser la surface avec un slab d'épaisseur fixe surmonté d'une épaisseur de vide prenant les valeurs $\sim 11 \text{ \AA}$, $\sim 14 \text{ \AA}$, $\sim 17 \text{ \AA}$. Pour les trois configurations, l'énergie de surface est évaluée à 1.134 J.m^{-2} , à 0.001 J.m^{-2} près. Dans la suite, nous supposons que ce résultat, obtenu pour le modèle de surface M1, est aussi valable pour les autres modèles de l'étude.

Influence de l'épaisseur du slab : L'influence de l'épaisseur de slab sur l'énergie du slab a été testé pour six modèles de surface parmi douze (les modèles testés sont M1, M2, M3, M4, M11, M12). Nous avons considéré tout d'abord le modèle de surface M1 en construisant trois supercellules de tailles différentes, pour modéliser la surface avec un slab d'épaisseur $\sim 6 \text{ \AA}$, $\sim 13 \text{ \AA}$ et de $\sim 19 \text{ \AA}$. Les énergies de surface des trois configurations sont calculées et les valeurs sont 1.246 , 1.134 et 1.144 J.m^{-2} respectivement. La différence d'énergie de surface est supérieure à 100 mJ.m^{-2} pour deux slabs d'épaisseur 6 \AA et 13 \AA . Cette différence diminue d'un facteur 10 si on compare les slabs d'épaisseur 13 \AA et 19 \AA . Ces tests ne donnent qu'une indication qualitative de la convergence, le cas le plus défavorable serait celui où l'énergie de surface diverge lorsque l'épaisseur du slab augmente, ce qui est constaté dans plusieurs cas si les calculs n'ont pas été réalisés de façon cohérente pour le bulk et la surface [59]. Des tests similaires ont été effectués pour les cinq autres

modèles avec deux épaisseurs de slab de l'ordre de ~ 13 et ~ 19 Å. Les résultats conduisent à une même erreur. Les dimensions des modèles utilisées dans notre étude sont illustrées dans le tableau 2.6. Dans ce travail, la taille des systèmes considérés rend difficiles les calculs sur des slabs plus épais. Dans la suite, nous supposerons ainsi que l'incertitude sur les énergies de surface est de l'ordre de 10 mJ.m^{-2} .

TABLEAU 2.6 – Tableau récapitulatif montrant les dimensions de différents modèles de la surface (100). Ces modèles se sont appelés par M (modèle) et numérotés de 1 à 12 et seront exposés et discutés dans le chapitre 4. Les épaisseurs du vide et du bulk sont données en Å. La composition atomique de chaque modèle est encore indiquée ainsi que la nature chimique du dernier plan atomique.

Modèle	Epaisseur du vide	Epaisseur du bulk	N_{Pd}	N_{Si}	N_{Ce}	N_{total}	Terminaison
M1	17.8	19.0	104	36	14	154	Si
M2	17.8	19.0	120	36	14	168	Si
M3	14.3	16.4	104	32	14	150	Pd
M4	14.3	16.4	120	32	14	166	Pd
M5	15.5	12.3	88	32	14	134	Ce, Pd, Si
M6	18.4	15.1	104	32	14	150	Pd
M7	14.7	12.3	88	16	10	114	Pd
M8	10.0	15.5	112	28	16	156	Pd
M9	10.5	14.3	96	28	16	140	Pd, Ce
M10	18.4	18.4	120	32	22	174	Ce
M11	11.6	19.0	120	36	22	178	Ce, Si
M12	11.7	19.0	120	40	22	182	Ce, Si

2.4 Références

- [1] Centre de compétence X- γ de l'institut Jean Lamour. <https://ijl.univ-lorraine.fr/recherche-centres-de-competences-rayons-x-gamma/#/>. 21
- [2] J. F. Watts and J. Wolstenholme. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons, 2005. 24
- [3] C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1981. 23
- [4] I. M. Band, Yu. I. Kharitonov, and M. B. Trzhaskovskaya. Photoionization cross sections and photoelectron angular distributions for X-ray line energies in the range 0.132–4.509 keV targets : 1 Z 100. *At. Data Nucl. Data Tables*, 23(5) :443 – 505, 1979. 25
- [5] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.*, 1(1) :2–11, 1979. 25
- [6] M. A. Hove, W. H. Weinberg, and C.-M. Chan. *Low-energy electron diffraction : experiment, theory and surface structure determination*. Springer, 1986. 25, 26
- [7] Bastien Calmettes. *Etude par Microscopie à Effet Tunnel à basse température de l'adsorption moléculaire sur Ag(111) : de la molécule unique aux assemblages complexes*. PhD thesis, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2010. 27
- [8] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.*, 6 :57–59, 1961. 28
- [9] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro. WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.*, 78(1) :013705, 2007. 28
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964. 30
- [11] P. Dirac and R. Fowler. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proc. Royal Soc.*, 123(792) :714–733, 1929. 31
- [12] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38 :3098–3100, 1988. 31
- [13] A. St.-Amant, D. Cornell, A. Kollman, and A. Halgren. Calculation of molecular geometries, relative conformational energies, dipole moments, and molecular electrostatic potential fitted charges of small organic molecules of biochemical interest by density functional theory. *J. Comp. Chem.*, 16(12) :1483–1506, 1995. 32
- [14] P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996. 32
- [15] S. Kurth, P. Perdew, and P. Blaha. Molecular and solid-state tests of density functional approximations : LSD, GGAs, and meta-GGAs. *Int. J. Quantum Chem.*, 75(4-5) :889–909, 1999. 32
- [16] P. Janthon, S. Luo, S. M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, D. G. Truhlar, and F. Illas. Bulk properties of transition metals : A challenge for the design of universal density functionals. *J. Chem. Theory Comput.*, 10(9) :3832–3839, 2014. 39
- [17] J. Fischer, D. Mahlberg, T. Roman, and A. Gross. Water adsorption on bimetallic PtRu/Pt(111) surface alloys. *Proc. Royal Soc. A*, 472 :20160618, 2016. 32

- [18] The VASP site. <https://www.vasp.at/>. 32
- [19] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of *ab initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, 6 :15–50, 07 1996. 32
- [20] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54 :11169–11186, 1996.
- [21] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47 :558–561, 1993. 32
- [22] IDRIS-Institut du développement et des ressources en informatique scientifique. <http://www.idris.fr/>. 32
- [23] M. Meier. *Influence de la liaison chimique sur la structure des surfaces d'alliages métalliques complexes*. PhD thesis, Université De Lorraine, 2015. 32
- [24] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, 1976. 34
- [25] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, 1994. 34, 36
- [26] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758–1775, 1999. 34
- [27] Pseudopotential. <https://en.wikipedia.org/wiki/Pseudopotential>. 35
- [28] P. Sony, P. Puschnig, D. Nabok, and C. Ambrosch-Draxl. Importance of Van Der Waals interaction for organic molecule-metal junctions : Adsorption of Thiophene on Cu(110) as a prototype. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :176401, 2007. 35
- [29] S. Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.*, 27(15) :1787–1799, 2006. 36
- [30] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction DFT-D for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 132(15) :154104, 2010. 36
- [31] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :1998–2001, 1983. 36
- [32] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31 :805–813, 1985. 36
- [33] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *States of Matter*. John Wiley & Sons Ltd., 1977. 36
- [34] W. Hofer, A. Foster, and A.s Shluger. Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale. *Rev. Mod. Phys.*, 75 :1287–1331, 10 2003. 36
- [35] P4VASP. <http://www.p4vasp.at/#/>. 37
- [36] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*. John Wiley & Sons Ltd., 1990. 37
- [37] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys : Condens. Matter*, 21 :084204, 2009. 37
- [38] E. Sanville, S. D. Kenny, and G. Smith, R. Henkelman. An improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *J. Comp. Chem.*, 28 :899–908, 2007.

- [39] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput. Mater. Sci.*, 36 :354–360, 2006.
- [40] M. Yu and D. R. Trinkle. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *J. Chem. Phys.*, 134 :064111, 2011. [37](#)
- [41] The University of Texas at Austin. Henkelman Group, 2017. [37](#)
- [42] A. D. Becke and K. E. Edgecombe. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *J. Chem. Phys.*, 92(9) :5397–5403, 1990. [37](#)
- [43] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, and H. G. von Schnering. Electron localization in solid-state structures of the elements : the diamond structure. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31(2) :187–188, 1992. [37](#)
- [44] M. Casadei, X. Ren, P. Rinke, A. Rubio, and M. Scheffler. Density functional theory study of the α - γ phase transition in Cerium : Role of electron correlation and f -orbital localization. *Phys. Rev. B*, 93 :075153, 2016. [39](#)
- [45] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 2005. [39](#)
- [46] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán. Screened hybrid density functionals applied to solids. *J. Chem. Phys.*, 124(15) :154709, 2006. [39](#)
- [47] A.E. Mattsson, R. Armiento, J. Paier, G. Kresse, J.M. Wills, and T.R. Mattsson. The AM05 density functional applied to solids. *J. Chem. Phys.*, 128(8) :084714, 2008. [39](#)
- [48] M. J. Lipp, D. Jackson, H. Cynn, C. Aracne, W. J. Evans, and A. K. McMahan. Thermal signatures of the kondo volume collapse in Cerium. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :165703, 2008. [39](#)
- [49] D. C. Koskenmaki and K. A Gschneidner. Chapter 4 Cerium. In *Metals*, volume 1 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, pages 337 – 377. 1978.
- [50] J. W. Allen and Richard M. Martin. Kondo volume collapse and the $\gamma \rightarrow \alpha$ transition in Cerium. *Phys. Rev. Lett.*, 49 :1106–1110, 1982. [39](#)
- [51] R. V. Colvin, S. Arajs, and J. M. Peck. Paramagnetic behavior of metallic Cerium and Europium. *Phys. Rev.*, 122 :14–18, 1961. [39](#)
- [52] J. Donohue. *The Structures of the Elements*. John Wiley & Sons, 1974. [39](#)
- [53] Y. Okada and Y. Tokumaru. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K. *J. Appl. Phys.*, 56(2) :314–320, 1984. [39](#)
- [54] S. Andrieu. *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. EDP Sciences & CNRS ÉDITIONS, 2005. [40](#)
- [55] D. L. Goodstein. *States of Matter*. Dover, 1975. [41](#)
- [56] W. G. Schmidt. III-V compound semiconductor (001) surfaces. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 75 :89–99, 07 2002. [41](#)
- [57] V. L. Deringer and R. Dronskowski. DFT studies of pristine hexagonal $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ (0001), $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (0001), and $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ (0001) surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 117(29) :15075–15089, 2013. [42](#)
- [58] F. Bechstedt. *Principles of surface physics*. Springer Science & Business Media, 2012. [41](#)
- [59] J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, and M. Scheffler. Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations. *Surf. Sci.*, 600(3) :703 – 715, 2006. [43](#)

Chapitre 3

Le composé $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$

Sommaire

3.1 Introduction	50
3.1.1 Définition d'un composé cage	50
3.1.2 Les différentes familles de composés cages	51
3.2 Le composé cage $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$	53
3.2.1 Structure cristallographique	53
3.2.2 Transitions de phases magnétiques dans le composé $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$	54
3.2.3 Propriétés électriques : effet Kondo et effet Hall	57
3.2.4 Propriétés électroniques	59
3.2.5 Propriétés thermoélectriques	60
3.3 Calculs DFT effectués sur le système massif $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$	63
3.3.1 Optimisation géométrique	63
3.3.2 Stabilité du système massif	63
3.3.3 Structure électronique	64
3.4 Conclusion	68
3.5 Références	70

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons continuer à introduire les CMA en découvrant une nouvelle famille de matériaux appelés « composés cages ». Nous allons donc partir d'une définition générique des composés cages pour discuter ensuite brièvement de deux classes de composés cages : les skuttérudites et les clathrates intermétalliques. Dans une deuxième partie, nous allons nous focaliser sur le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$, appartenant à une famille qui partage avec les clathrates intermétalliques certaines propriétés structurales. Il s'agit de la famille « clathrates like-compounds ». Tout d'abord, nous exposons sa structure cristallographique et les différentes propriétés qu'il présente en volume. Nous discuterons donc ses propriétés issues des différents travaux déjà effectués en commençant par celles magnétiques, électriques, électroniques et thermoélectriques. Avant de finir ce chapitre par une conclusion, une partie sera consacrée aux résultats obtenus dans le cadre de cette thèse et issues principalement de la DFT révélant la structure électronique de son volume ainsi que sa stabilité.

3.1.1 Définition d'un composé cage

Les alliages métalliques complexes (CMA : complex metallic alloys) sont définis comme des composés intermétalliques à grande maille contenant plusieurs dizaines voire plusieurs centaines d'atomes et par l'existence d'une sous-structure en agrégats. À ce titre, les composés cage peuvent être assimilés à la famille des CMA. Comme leur nom l'indique, la structure cristalline est décrite par l'assemblage de cages de taille nanométrique et de forme polyédrique complexe qui peuvent accueillir en leur centre un atome invité. Généralement, la notion d'un composé cage n'est pas jusqu'à présent bien établie dans la littérature et peut recouvrir différentes définitions selon les différentes communautés scientifiques. Ici, nous adaptons la définition de Paschen [1] dans laquelle plusieurs propriétés structurelles sont prises en compte :

- **Système invité/hôte** : les cages sont formées par des atomes appelés « atomes hôtes » dans lesquelles des atomes appelés « atomes invités » sont emprisonnés aux centres. C'est le cas des clathrates où les atomes hôtes sont, généralement, une combinaison des éléments Si ou Ge ou Sn avec un élément d'un métal de transition et les atomes invités sont un élément plus lourd par exemple le Ba comme dans le clathrate BaAuGe. Dans certains composés, les atomes hôtes peuvent former des cages sans l'existence des atomes invités. C'est le cas des skuttérudites qui seront décrites par la suite.
- **Nombre de coordination** : les atomes invités possèdent un nombre élevé de coordination avec les atomes invités. Dans le clathrate β -Eu₈Ga₁₆Ge₃₀ par exemple, les atomes invités Eu ont deux sites cristallographiques et par suite deux types de cage. Le nombre de coordination associé à ces deux sites est 20 et 24 atomes.
- **Longueur et force de liaison** : les longueurs (respectivement les forces) de liaison entre les atomes hôtes et ceux invités sont plus grandes (respectivement plus faibles) que celles dans des composés formés par les mêmes éléments mais qui n'ont pas une structure de cage. À titre d'exemple dans le clathrate β -Eu₈Ga₁₆Ge₃₀, les plus courtes distances entre les atomes invités Eu et les atomes hôtes Ga/Ge sont 3.41 Å et 3.59 Å. Dans le composé EuGe₂, la plus courte distance est 3.11 Å.

Les composés cages peuvent être également identifiés autrement selon deux propriétés caractéristiques. La première est lorsque les cages forment un large volume de vide permettant aux atomes faiblement liés de vibrer davantage et de favoriser ainsi la diffusion de phonon, ce phénomène est connu par « rattling » ou oscillation d'Einstein. Favoriser efficacement la diffusion de phonon permet de minimiser le transport thermique. Ce sujet constitue un grand défi dans le cadre de recherche de nouveaux matériaux pour la thermoélectricité dont l'idée est instaurée par G. A. Slack [2]. Dans ses travaux, il est décrit le concept de « Phonon Glass and Electron Crystal » abrégé « PGEC ». Ce concept porte sur la recherche d'un matériau de faible conductivité thermique

comme les verres et de conductivité électrique importante comme dans les métaux à électrons libres. Les composés cages, qui font partie des matériaux dits « PGEC », sont de bons candidats pour ce type d'applications.

3.1.2 Les différentes familles de composés cages

D'après la définition précédente, les principales familles de composés cages connues sont : les skuttérudites, les clathrates intermétalliques mais aussi les oxydes métalliques. Dans la suite, nous allons restreindre les exemples de composés cages uniquement aux skuttérudites et clathrates intermétalliques.

Les skuttérudites

Le premier skuttérudite est un minéral d'arséniure de cobalt de formule chimique $CoAs_3$ avec une faible quantité de Fe et Ni qui remplace le Co. Il a été découvert en 1845 à Skutterud en Norvège, d'où l'origine de cette dénomination. Ce type de matériaux présente diverses propriétés physiques telles que la supraconduction, fermions lourds, non-liquide de Fermi, ordre magnétique à longue distance. Les skuttérudites semiconducteurs ont de bonnes propriétés thermoélectriques comparablement aux autres composés cages dans la gamme de températures intermédiaires avec un facteur de mérite ZT qui peut atteindre 1.7 [3]. Ce facteur caractérise les propriétés thermoélectriques des matériaux et est défini dans la section 3.2.5.

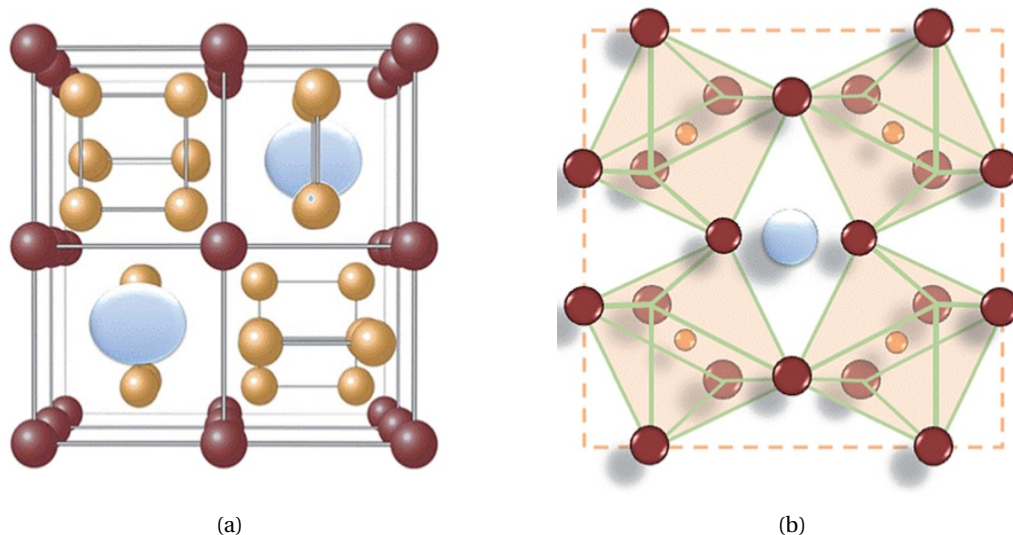


FIGURE 3.1 – Structure cristallographique des skuttérudites : (a) Maille élémentaire décrite par I. Oftedal [4], (b) Maille élémentaire décrite par A. Kjekshus montrant la structure des cages [5]. TM, Pn et le vide sont représentés en sphères rouge, jaune et bleu respectivement. Images adaptées de [6].

La formule générale des skuttérudites est $TMPn_3$ où TM est un métal de transition et Pn est pnictogène (N, P, As, Sb, Bi, Mc) et ils cristallisent dans le groupe d'espace $Im\bar{3}$ avec une maille cubique contenant 32 atomes. Dans la cellule unitaire, on trouve 8 cubes formés par TM et occupant des sites 8c situés à $(1/4, 1/4, 1/4)$ dont 6 parmi ces cubes contient 4 atomes Pn formant un rectangle plan et occupant les sites 24g situés à $(0, y, z)$ comme le montre la figure 3.1a. Lorsque les cubes restants vides situés à $2a (0, 0, 0)$ ou $(1/2, 1/2, 1/2)$ sont remplis par des atomes comme des terres rares ou des alcalino-terreux, on parle de skuttérudites remplies. La formule générale devient donc $\square_2TM_8Pn_{24}$ avec \square correspond à des sites qui peuvent être occupés. La figure 3.1b montre les cages dans la maille élémentaire formées par des octaèdres de TM avec un atome Pn au centre. Nous allons voir maintenant la différence avec la structure des cages dans les clathrates intermétalliques.

Les clathrates intermétalliques

Clathrate est un mot d'origine grec « klathron » qui signifie fermeture en allusion aux composés cage. Le premier clathrate découvert par H. Davy [7] était organique. Depuis les travaux de L. Pauling sur ces composés, neuf types de clathrates de maille cubique ont été identifiés. Ils diffèrent par la géométrie des cages, les sites cristallographiques occupés par l'atome invité ainsi que par le groupe d'espace [8]. La figure 3.2 montre la structure cristallographique de cinq types de clathrates avec les cages de base correspondant à chaque type. Faisons la comparaison entre les deux types de clathrate I et II d'un point de vue de la forme des cages. Le type I contient 6 tétrakaidécaèdres où 24 atomes hôtes sont arrangés pour former 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales avec 2 dodécaèdres de taille plus petit où 20 atomes hôtes sont arrangés pour former 12 faces pentagonales. On représente cette description par $[5^{12}6^2]_6 [5^{12}]_2$. Le réseau cristallin cubique a un groupe d'espace $Pm\bar{3}n$. Dans les clathrates type II, on observe 8 hexakaidécaèdres dont les faces sont 12 pentagones et 4 hexagones construites par 28 atomes hôtes avec 16 dodécaèdres. D'une manière équivalente, on associe la représentation des clathrates type II à $[5^{12}6^4]_8 [5^{12}]_{16}$. Le réseau cristallin cubique a un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$.

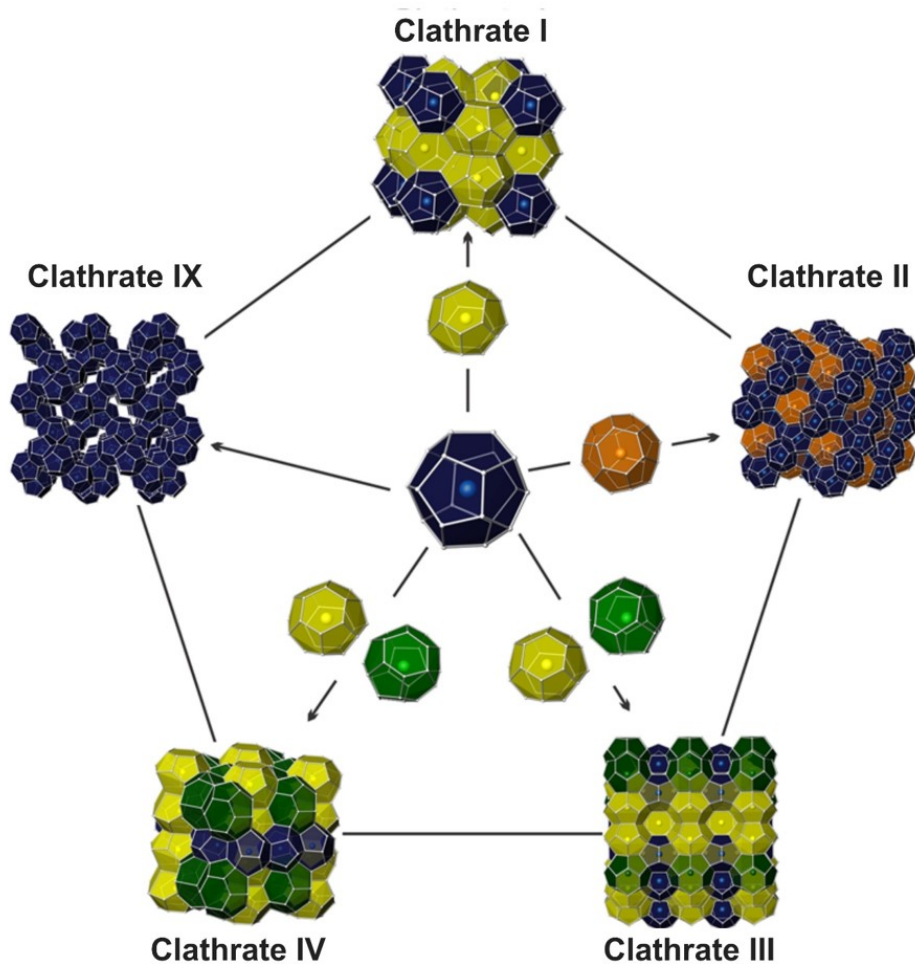


FIGURE 3.2 – Structures cristallographiques de cinq parmi neuf types de clathrates : type I, II, III, IV et IX. Dodécaèdre : bleu, hexadécaèdre : orange, tétrakaidécaèdre : jaune, pentadécaèdre : vert. Figure adaptée de [9].

Les premiers clathrates inorganiques élaborés sont le clathrate Na_8Si_{46} qui est de type I et le clathrate Na_xSi_{136} qui est de type II avec $0 < x < 24$ [10]. De manière générale, les formules empiriques des clathrates type I et type II sont respectivement A_8X_{46} et $A_{24}X_{136}$ où A sont les cations occupant le centre des cages (atomes invités) et X sont les anions tétravalents formant les cages (atomes

hôtes¹). Les autres types de clathrates sont soumis aussi à des règles propres et strictes vis-à-vis des formes des cages existant dans la maille élémentaire, la nature chimique de chaque type de sites ainsi que le groupe d'espace qu'elles engendrent.

Les clathrates peuvent être métalliques ou semiconducteurs. Leurs propriétés de transport ont été étudiées pour la première fois par Nolas *et al.* [11], dépendent des éléments de dopage et de leur concentration. Pour des applications en thermoélectricité, ces sont les clathrates type I dopés n qui sont les plus prometteurs avec un facteur de mérite ZT qui dépasse 1 à haute température. C'est le cas du clathrate $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ [12]. Les informations concernant les autres types de clathrate sont détaillées dans le livre « *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano* » plus précisément dans le chapitre 32 « *Formation and Crystal Chemistry of Clathrates* » [8] ou dans le papier Karttunen *et al.* [13].

3.2 Le composé cage $Ce_3Pd_{20}Si_6$

Dans la catégorie des clathrates intermétalliques, il existe certains composés surnommés en anglais « clathrate-like compounds » qui n'obéissent pas aux exigences structurales des clathrates mais qui ont néanmoins une structure de cages avec des atomes invités comme les composés $TR_3Pd_{20}X_6$ par exemple où TR est un terre rare et X = Si ou Ge. Le système $Ce_3Pd_{20}Si_6$ fait l'objet de nombreuses études du fait de ses propriétés physico-chimiques intéressantes.

3.2.1 Structure cristallographique

Le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$ a été découvert par Gribanov *et al.* [14] en 1994 ainsi qu'un autre composé isostructural $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ et leur structure a été déterminée par la méthode de diffraction des rayons X sur poudre. Un échantillon de 1g de composition nominale $Ce_3Pd_{20}Si_6$ a été préparé dans un four à arc sous atmosphère d'argon puis recuit à 870 K pendant 600 h. La structure résolue via les données DRX montre que ce composé cristallise dans une maille cubique de paramètre $a = 12.16$ Å dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Un autre échantillon polycristallin a été préparé en 1995 par Takeda *et al.* [15] par fusion à l'arc d'un mélange stœchiométrique des éléments constitutants dans une sole en cuivre refroidie à l'eau sous atmosphère d'argon conduisant à un paramètre de maille de 12.28 Å. Cette valeur a été confirmée par l'étude réalisée par Prokofiev *et al.* [16] pour une composition de Ce, Pd et Si respectivement 10.1, 67.7 et 22.2 at.%. Cependant, selon la même étude le paramètre de maille subit des variations en fonction des concentrations atomiques des différents éléments pour arriver à un minimum de 12.18 Å pour des concentrations respectivement de 7.4, 70.1 et 22.5 at.%. Cette variation a été associée à une substitution partielle de Pd par Si sur leurs sites. Un échantillon de $La_3Pd_{20}Si_6$ préparé en parallèle montre un paramètre de 12.31 Å. En général, le paramètre de maille dans les composés de types $TR_3Pd_{20}Si_6$ où TR est un terre rare, diminue en fonction du rayon atomique de l'atome TR [17]. La structure montre une parfaite similitude avec la structure déjà connue $Cr_{23}C_6$. Les positions atomiques de Wyckoff de $Ce_3Pd_{20}Si_6$ sont données dans le tableau 3.1.

Atom	x	y	z	site
Ce1	0.000	0.000	0.000	4a
Ce2	0.250	0.250	0.250	8c
Pd1	0.000	0.168	0.168	48h
Pd2	0.382	0.382	0.382	32f
Si	0.275	0.000	0.000	24e

TABLEAU 3.1 – Positions atomiques de Wyckoff du réseau cubique du composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$ [15].

La maille élémentaire contient 116 atomes répartis en 12 atomes de Ce, 80 atomes de Pd et 24 atomes de Si. La structure de ce composé est décrite par l'assemblage de deux sous-réseaux issus

1. D'après [8], A = Na, K, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Cl, Br, I, Eu et X = Ge, Si, Sn

de deux cages différentes remplissant la maille. La première cage est un cuba-octaèdre centré par un atome Ce1 et formé de 12 atomes de Pd1 et de 6 atomes de Si existant dans la sphère de coordination de Ce1. Cette cage est donc nommée $Pd_{12}Si_6$. Le sous-réseau associé est cubique à faces centrées de paramètre 12.28 Å (figure 3.3a). La deuxième cage, nommée Pd_{16} et centrée par Ce2, est un polyèdre régulier constitué de 16 atomes de Pd dont 12 atomes Pd1 partagés avec les cages $Pd_{12}Si_6$ et 4 atomes de type Pd2. Le volume vide formé par le premier sous-réseau est occupé donc par ces cages qui forment un sous-réseau cubique simple de paramètre 6.14 Å (figure 3.3b).

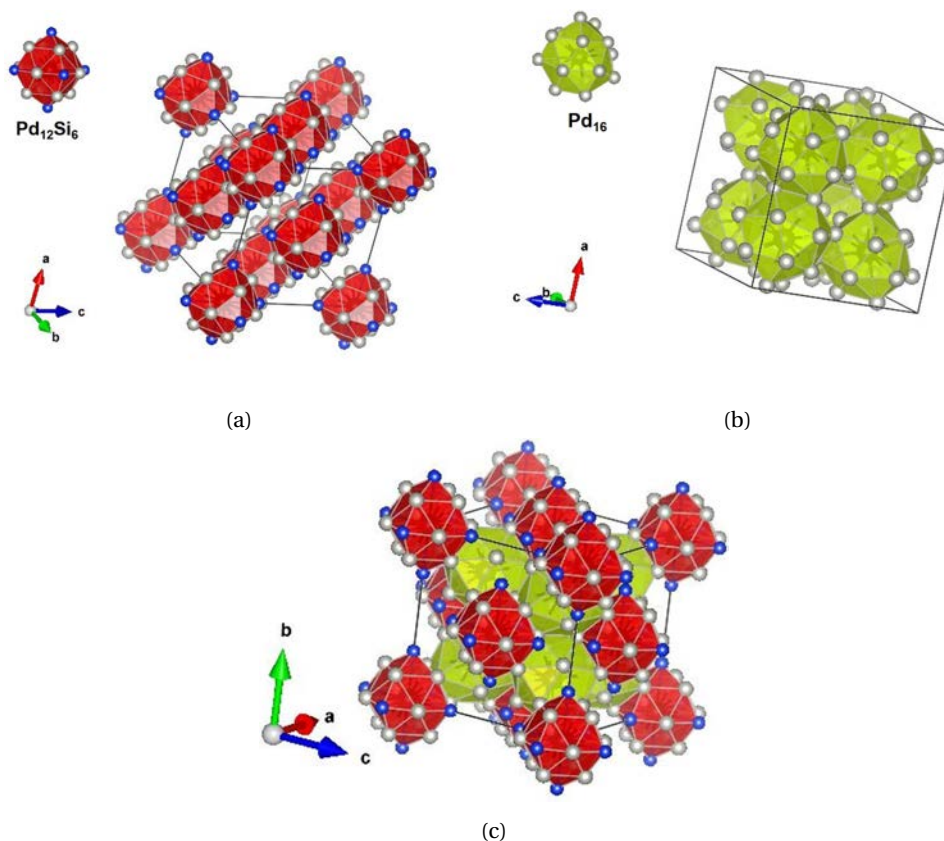


FIGURE 3.3 – La maille élémentaire contient deux types de cages : (a) position des cages $Pd_{12}Si_6$ formant un sous-réseau cubique à faces centrées, (a) le sous-réseau cubique formé par les cages Pd_{16} et (c) représentation de la maille entière avec les deux types de cages.

La longueur de liaison moyenne entre les atomes hôtes et celui de Ce1 dans la cage $Pd_{12}Si_6$ est de l'ordre 3.07 Å avec $d(Ce1-Pd1) = 2.92$ Å qui est plus courte que $d(Ce1-Si) = 3.37$ Å. Entre les atomes hôtes, on trouve les plus courtes distances $d(Pd1-Pd1) = 2.92$ Å, $d(Pd1-Si) = 2.45$ Å et $d(Si-Si) = 4.77$ Å. Par contre dans la cage Pd_{16} , on trouve une longueur de liaison moyenne entre les atomes hôtes et celui de Ce2 de 3.24 Å avec $d(Ce2-Pd1) = 3.38$ Å plus longue $d(Ce2-Pd2) = 2.81$ Å. La distance entre les atomes hôtes dans cette cage est $d(Pd1-Pd2) = 3.06$ Å. Il est important de noter que la plus courte distance entre Pd2 et Si est réduite par rapport aux autres longueurs avec $d(Pd2-Si) = 2.43$ Å. Ces données sont extraites de Takeda *et al.* [15]. Dans le papier de Griбанov *et al.* [14], on trouve des valeurs légèrement différentes. De nombreuses études ont été effectuées pour étudier les propriétés du volume de ce composé. Dans la suite, on résume les principaux résultats issus de ces recherches.

3.2.2 Transitions de phases magnétiques dans le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$

Les phénomènes magnétiques dans le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$ sont dues principalement aux atomes de Ce. Avant d'exposer ces propriétés, une brève explication sera indispensable pour montrer les

niveaux énergétiques Ce^{3+} en symétrie sphérique ainsi que l'effet du champ cristallin sur les niveaux d'énergie. Nous allons aussi avoir des explications concernant les transitions de phases magnétiques dans les solides, ainsi qu'une définition de ce qu'on appelle Quantum Critical Point QCP.

Niveaux d'énergie de Ce^{3+} en symétrie sphérique : L'ion Ce^{3+} possède un seul électron selon la configuration de l'état fondamental $[Xe] 4f^1$. Deux niveaux d'énergie sont donc engendrés par la dégénérescence de spin causée par l'interaction spin-orbite : les multiplets $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ correspondant à l'état fondamental et excité respectivement en appliquant les règles de Hund. La présence du champ électrique cristallin en symétrie tétraédrique T_d vient pour lever la dégénérescence de l'état fondamental pour amener à un doublet Γ_7 (*i.e* deux sous-niveaux) et un quartet Γ_8 (*i.e* quatre sous-niveaux).

Transition de phases magnétiques : Quand les moments magnétiques portés par les atomes d'un solide cristallin sont orientés dans la même direction, on parle d'un ordre ferromagnétique F. L'agitation thermique entraîne une forte diminution de la susceptibilité magnétique χ jusqu'à ce que le solide perde son aimantation macroscopique et devienne paramagnétique. Dans ce cas, χ évolue en fonction de la température selon la loi de Curie-Weiss ($\chi = \frac{C}{T-T_c}$, où C est la constante de Curie et T_c est la température de Curie). Dans le cas où ces moments deviennent colinéaires et anti-colinéaires avec un moment magnétique macroscopique résultant nul, on parlera d'un ordre anti-ferromagnétique AF. En augmentant la température, χ augmente et atteint son maximum à une température de Néel T_N . Au-delà, le solide devient paramagnétique et χ diminue en suivant la loi de Néel ($\chi = \frac{C}{T+T_N}$). On appelle un ordre anti-ferroquadrupolaire lorsque les moments quadrupolaires peuvent interagir d'un site à un autre dans la maille. En effet, l'ordre quadrupolaire est d'origine orbitale c'est-à-dire résultant des degrés de liberté orbitaux et de spin. Les ions de Ce^{3+} présentant dans les différents sites de la maille et ayant un électron sur l'orbital $4f$ déforment collectivement. Autrement dit, c'est l'asphéricité des distributions de charge et d'aimantation de la couche $4f$ qui est à l'origine de l'existence de moments multipolaires. Ces moments peuvent interagir de site à site. Dans le cas où la direction de ces moments alterne de site en site, par analogie avec l'anti-ferromagnétisme, on parle d'un ordre anti-ferroquadrupolaire. Cette distorsion des nuages de charges électroniques se traduit par l'émergence de quadrupoles électriques. Par analogie avec l'anti-ferromagnétisme, la distribution des électrons $4f$ alterne d'un site à l'autre. Cet ordre est détecté par des mesures de χ où un maximum se manifeste à une température T_Q [18].

Point critique quantique QCP : Un point critique quantique (QCP) sépare une transition de phase quantique d'un ordre à un autre mais pour une température nulle 0 K. Alors que les transitions de phase classiques qui se produisent à des températures non nulles sont dues à des fluctuations thermiques, les transitions de phase quantiques sont contrôlées par des fluctuations quantiques avec des agents non thermiques extérieurs tels que la pression P, le dopage ou le champ magnétique B. Les phénomènes critiques quantiques peuvent être détectés autour du QCP où la théorie des liquides de Fermi sera invalide.

Mesure de propriétés magnétiques dans le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$: Les premières mesures des propriétés de ce matériau ont été rapportées par Takeda *et al.* [15]. Les propriétés magnétiques et de transports ont été étudiées jusqu'à 0.035 K. Le profil de $1/\chi$ entre 0 et 300 K, montre un bon accord avec la loi de Curie-Weiss avec un moment magnétique effectif de $\mu_{eff} = 2.62 \mu_B$ qui est proche de $2.54 \mu_B$ c'est-à-dire de celui calculé selon les règles de Hund appliquées à l'ion trivalent Ce^{3+} . La température de Weiss mesurées à des hautes températures au-dessus de 50 K est $\Theta = -21$ K. La figure 3.4a montre le profil de χ en fonction de la température reporté par une étude plus récente effectuée par Custers *et al.* [19] et présentant un moment effectif de $2.35 \mu_B$ similaire mais une température de Weiss plus élevée de -3 K (figure 3.4d). Au-dessous de 1 K, les mesures

montrent que χ augmente au lieu de diminuer jusqu'à 0.15 K révélant ainsi une transition de phase magnétique.

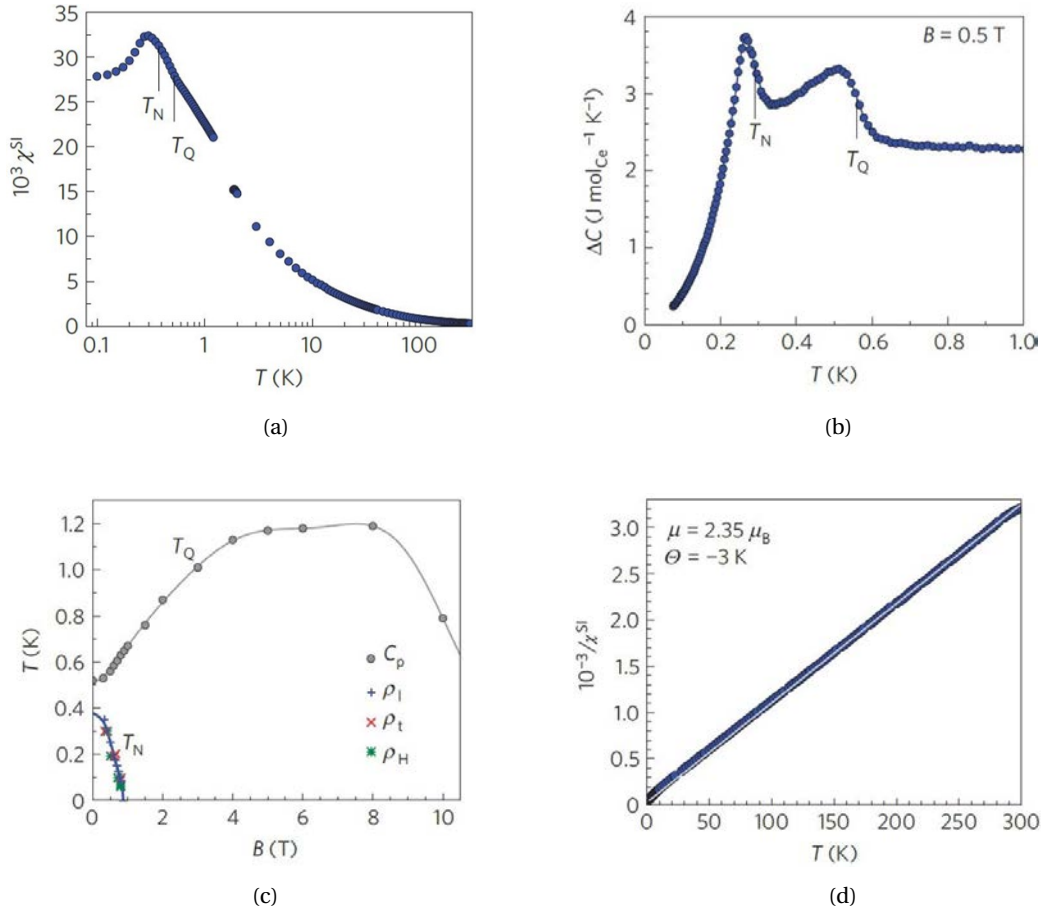


FIGURE 3.4 – Caractéristiques magnétiques mesurées sur le volume du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$: (a) Susceptibilité magnétique χ , en unité du système international, montrant la transition de Néel par le maximum situé légèrement en dessous de T_N , (b) Contribution électronique de la chaleur spécifique ΔC en fonction de T à un champ magnétique de 0.5 T montrant clairement les deux transitions par les deux maximums autour de T_N et T_Q , (c) Variation des températures caractéristiques en fonction du champ magnétique appliqué indiquant la suppression de la transition de Néel et (d) Comportement linéaire de $1/\chi$ selon la loi de Curie-Weiss dans la limite $T \gg 1$. Figures extraites de [19].

Transition de phases magnétiques dans le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$: Cette transition a été également détectée dans le composé isostructural $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ où la chaleur spécifique divisée par T *i.e.* C_p/T mesurée à très basse température révèle un maximum local étroit à $T_N = 0.7$ K suivi d'un autre plus large à $T_Q = 1.2$ K. Le comportement anormal à T_Q est attribué à l'interaction quadripolaire entre le quartet Γ_8 [20], tandis que celui à T_N est dû à un ordre AF [21]. D'une manière analogue, les données issues de mesures de la chaleur spécifique effectuées par Strydom *et al.* [22] sur le composé de siliciure montrent deux transitions de phase magnétiques à $T_N = 0.31$ K et $T_Q = 0.5$ K à un champ magnétique appliqué nul. Cette dernière a été mesurée à $T_Q = 0.52$ K et est ensuite attribuée à un ordre antiferro-quadripolaire au niveau des sites 8c du Ce par Goto *et al.* [23] tandis qu'à T_N qui a été repéré à 0.33 K selon Mitamura *et al.* [24], une transition de Néel a lieu au niveau du Ce 4a. La figure 3.4b montre les deux pics à T_N et T_Q .

QCP-AF induit par un champ magnétique dans le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$: L'application du champ magnétique provoque un changement des températures T_N et T_Q (figure 3.4c). T_N tend vers 0 à

partir d'un champ critique appliqué qui vaut 0.9 T suggérant par suite la présence d'un phénomène critique quantique induit par le champ magnétique. Ce phénomène induit par le champ magnétique a été reporté dans plusieurs publications [19; 25–27] mais aussi la pression hydrostatique à un champ nul bascule les températures caractéristiques T_N et T_Q pour unifier les deux transitions à une pression de 6.2 kbar. Dans ce cas, la suppression de T_N est possible à l'aide d'un champ magnétique plus élevé qu'à une pression nulle [28].

3.2.3 Propriétés électriques : effet Kondo et effet Hall

Comme la susceptibilité magnétique χ , la mesure de la résistivité électrique met en évidence des phénomènes physiques comme l'effet Kondo. Dans cette partie, nous allons montrer que les mesures de la résistivité électrique suggèrent l'existence de l'effet Kondo. On saura d'autre part que cet effet peut être détruit grâce à la mesure des résistivités Hall.

Effet Kondo : L'effet Kondo désigne le comportement particulier de certains conducteurs électriques à basse température. Expérimentalement, il est observé que la résistivité des métaux simples varie en fonction de la température selon la loi quadratique de liquide de Fermi $\rho = \rho_0 + AT^2$ avec ρ_0 est la résistance résiduelle et A une constante. Dans d'autres conducteurs, contenant généralement des impuretés magnétiques, il a été observé qu'en dessous d'une température T_K , pouvant varier de quelques kelvins à plusieurs centaines de degrés selon l'alliage, la résistance du matériau dopé augmente à nouveau. Cette augmentation de la résistance à basse température est attribuée à l'effet Kondo.

Effet Kondo dans le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$: Les mesures de la résistivité électrique ρ en fonction de la température du composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$, reportées par Takeda *et al.* [15], montrent un comportement typique d'un matériau à effet Kondo. Cet effet se manifeste par un minimum situé à 130 K alors qu'à 20 K un maximum existe signalant le début de l'effet Kondo découlant de l'interaction antiferromagnétique entre le moment magnétique localisé porté par les atomes Ce et les électrons de conduction (figure 3.5). En deçà, ρ diminue jusqu'aux températures les plus basses, avec la présence d'un épaulement vers 1 K qui pourrait être attribué à une transition AF ou à un effet du champ cristallin. En dessous de 0.3 K, ρ suit une loi quadratique de liquide de Fermi en T^2 selon $\rho_0 + A.T^2$ avec $\rho_0 = 32.5 \mu\Omega.cm$ et $A = 58.8 \mu\Omega.cm.K^{-2}$. À haute température, une diffusion Kondo incohérente a lieu comme le montre la résistivité $\Delta\rho$ soustrait de la contribution de diffusion de phonon quand elle se comporte en $-\ln(T)$. $\Delta\rho$ est obtenue par $\rho - \rho_{ph}$ où ρ_{ph} est déterminée à partir du composé isostructural $La_3Pd_{20}Si_6$ qui ne contient pas l'orbitale f comme état de valence.

Effet Hall : Un courant électrique I traversant un matériau baignant dans un champ magnétique B , engendre une tension perpendiculaire à ce dernier (tension Hall V_H) à cause de la déviation de trajectoire des porteurs de charge sous l'effet de la force de Lorentz. La valeur de V_H vaut $R_H BI$ où R_H est la constante de Hall par unité de longueur ($R_H = 1/ne$ où n est la densité des porteurs de charges et e est la charge). R_H est reliée donc à la résistivité ρ_H à travers la mobilité des porteurs de charge $\mu = \frac{R_H}{\rho_H}$. Vu que les porteurs de charges n'ont pas tous des vitesses identiques, deux résistances longitudinale ρ_l et transversale ρ_t sont mises en évidence. La mesure d'un tel effet peut remonter une mesure de concentration de porteurs de charges ainsi que des phénomènes physiques comme nous allons voir dans le cas du composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$.

Mesure des coefficients de Hall dans le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$: Les mesures du coefficient Hall font penser à un comportement de type fermions lourds à des températures élevées (figure 3.6a). Pour des températures allant de 50 K à l'ambiante, elle intègre la contribution du coefficient de Hall normal qui est indépendant de la température noté R_0 et une contribution dépendante de la température notée $R_A(T)$ qui décrit un mécanisme de diffusion asymétrique appelé skew-scattering.

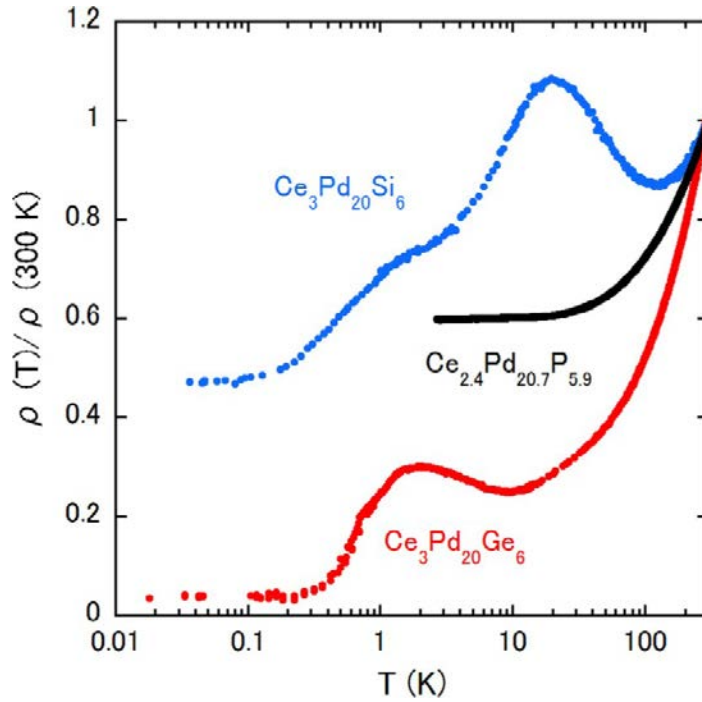


FIGURE 3.5 – Dépendance en température de la résistivité électrique pour le $Ce_3Pd_{20}Si_6$ (en bleu) en comparant avec celle du $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ (en rouge) et $Ce_{2.4}Pd_{20.7}P_{5.9}$ (en noir). Image extraite de [29].

Pour des températures basses, ce mécanisme devient négligeable et l'effet Hall est dominé par la contribution liée à l'effet normal. Parce que l'effet Hall mesure la réponse des excitations électroniques près de la surface de Fermi, le croisement à des températures non nulles et le saut dans la limite de température nulle extrapolée sont très naturellement interprétés en termes d'effondrement de la surface de Fermi à fermions lourds en une surface fortement reconstruite (figure 3.6b). Ce phénomène a été reporté dans plusieurs composés à fermions lourds principalement dans le composé $YbRh_2Si_2$ [30].

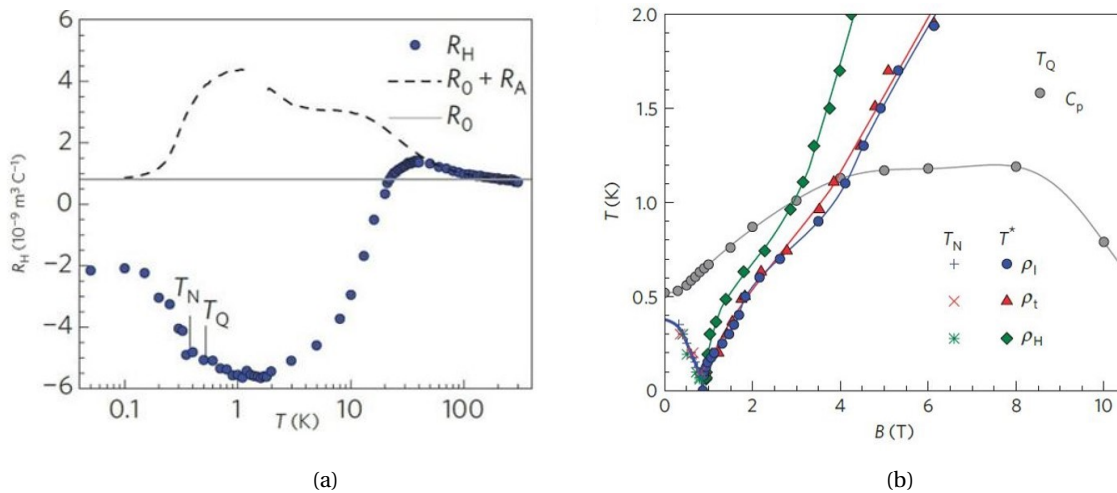


FIGURE 3.6 – Mesure des composants de résistivité Hall sur le volume du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$: (a) Évolution du coefficient Hall en fonction de la température et (b) Diagramme de phase en (B, T) montrant l'évolution des résistivités Hall. Extraites de [19].

3.2.4 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du volume de ce matériau ont été étudiées en particulier dans le papier de Yamaoka *et al.* [31] où des mesures de spectroscopie de photoélectrons (PES) en utilisant des rayons ultraviolets (UV) et X mous (SX) ainsi que des calculs DFTB ont été réalisés. Un autre travail concernant les propriétés électroniques et de phonon a été reporté aussi par Cheng *et al.* [32]. Un résumé de ces propriétés est proposé ci-dessous, issu principalement des travaux de Yamaoka *et al.* [31].

Mesures de photoémission : La figure 3.7a montre la dépendance en température du spectre de la bande de valence pour une énergie de photons fixe de 122 eV. Proche du niveau du Fermi E_F , les deux pics existants sont attribués états $4f^1$ du Ce ($4f^1_{5/2}$ et $4f^1_{7/2}$). Le pic large situé autour de 1.4-1.6 eV est le plus important. Il correspond à l'état $4f^0$ de l'atome Ce^{4+} qui présente un caractère plus localisé d'après les auteurs. D'après les auteurs, les pics f^1 près du niveau de Fermi proviennent d'un pic de résonance Kondo situé à $\sim k_B T_K$ au-dessus du niveau de Fermi. La figure 3.7b montre la variation à $T=8K$ du spectre de la bande de valence en fonction de l'énergie de photon à la résonance 4d-4f du Ce. Le poids spectral de l'état $4f^0$ est plus fort que celui des états $4f^1$ car l'intensité du pic correspondant à l'état $4f^0$ est plus importante que celle des pics $4f^1$. Ceci certifie la nature localisée des électrons 4f. Il est noté que proche du niveau de Fermi, le poids spectral des états $4f^1$ est plus fort dans le composé siliciure que dans le composé à Ge. Ce qui montre que l'hybridation $c-f$ est plus importante dans le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$.

Calculs DFT standards : Les calculs DFT des densités d'état DOS résolues en spin et en site montrent que les états 4d du Pd dominant la bande de valence avec un magnétisme nul (figure 3.7c). Les états p du Si contribuent aux énergies basses. Par contre, les états 4f du Ce contribuent fortement à la bande de conduction proche du niveau de Fermi E_F mais aussi une contribution non négligeable est remarquée au-dessous du niveau de Fermi dans la bande de valence dérivée d'une forte hybridation avec les états 4d du Pd notée hybridation $c-f$. En plus, les atomes Ce de site 8c ont une tendance à être magnétiques et ceux de site 4a sont paramagnétiques et ont un caractère plus localisé (figure 3.7d). La contribution électronique à la chaleur spécifique calculée en DFT, notée Γ_{DFT} , qui est de l'ordre de $0.03 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^2$ pour le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$ est très comparable avec celle du composé $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ avec une valeur de $0.04 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^2$. La valeur expérimentale Γ_{exp} calculée par Takeda *et al.* [15] pour le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$ est de l'ordre de $8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^2$ à presque température nulle (0.2 K) mettant en évidence une incohérence entre les deux valeurs obtenues. Cela est attribué à une forte corrélation électronique sur le site 4f des atomes Ce dans ce composé.

Corrélation électronique importante : Les approches théoriques basées sur la DFT standards prennent en compte les corrélations électroniques de façon incomplète. Néanmoins, ces dernières ont été considérées dans le cadre de la théorie de liquide de Fermi connue également sous le nom de la théorie des liquides de Landau-Fermi, qui est un modèle théorique de Fermions en interaction. Le coefficient de la chaleur spécifique pour des fermions lourds, notée Γ^* , peut être exprimé selon cette approche par deux composantes comme le montre l'équation suivante :

$$\Gamma^* = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 \left[n_c(E_F) + \frac{1}{z} n_f(E_F) \right] \quad (3.1)$$

où k_B la constante de Boltzman, $n_c(E_F)$ et $n_f(E_F)$ correspondent respectivement aux densités d'états au niveau de Fermi des électrons de conduction et des états f. z est un facteur de renormalisation dérivé de la self énergie des électrons et qui mesure l'amplitude des corrélations électroniques. En absence de corrélation, z vaut 1 et qui est à l'origine de la valeur de Γ_{DFT} . Par contre dans notre cas, z est beaucoup plus petit que 1 et peut être estimé par $z^{-1} \sim \Gamma_{exp}/\Gamma_{DFT}$ et qui vaut 550 et 37 pour respectivement les deux composés en Si et en Ge comme Yamaoka [31] l'a montré. Il est

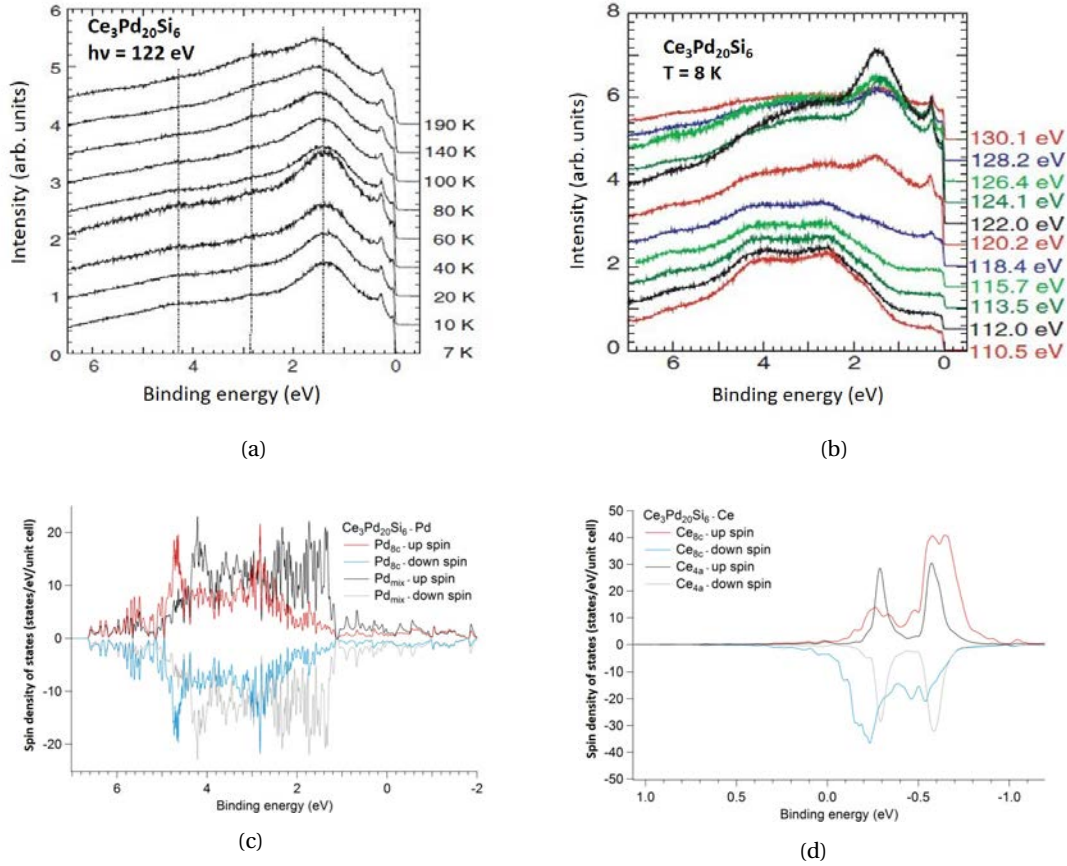


FIGURE 3.7 – Propriétés électroniques d'un polycristal du $Ce_3Pd_{20}Si_6$ mesurées par des radiations synchrotrons : (a) Dépendance en température de la bande de valence pour une énergie de rayon X de 122 eV, (b) Spectres de photoélectrons résonants de la bande de valence à température 8 K dans une gamme d'énergie incidente allant de 110.5 jusqu'à 130.1 eV. Densités d'état DOS résolues en spin et en site calculées en DFT : (c) pour les états 4d des deux sites du Pd, (d) pour les états 4f des deux sites du Ce. Extraites de [31].

noté que les calculs DFT ont été réalisés en utilisant le code *elk* avec un potentiel *FP-LAPW* (all-electron full-potential linear augmented plane-wave) et une fonctionnelle d'échange et de corrélation *LSDA*.

3.2.5 Propriétés thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques de ce matériau ont été étudiées et elles ne permettent pas d'obtenir des facteurs de mérite très élevés. Avant d'exposer leurs propriétés thermoélectriques, nous allons décrire quelques aspects intervenant dans la thermoélectricité.

Effet thermoélectrique : La thermoélectricité a lieu grâce à deux effets fondamentaux, l'effet Seebeck et l'effet Peltier. L'effet Seebeck énonce que si un matériau A en contact avec un autre matériau B est soumis à un gradient de température $\vec{\nabla}T$, les porteurs de charge subissent une diffusion migratoire de la partie la plus énergétique (partie chaude) vers la partie froide, ce qui induit un champ électrique \vec{E} dans la jonction A-B selon l'Eq. 3.2. Dans cette équation, α est connu sous le nom de coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique exprimé en $\mu V.K^{-1}$. Dans le cas où les porteurs de charge sont à majorité des électrons n , α est négatif tandis qu'il est positif si le transport est assuré par les trous p . L'effet Peltier est un phénomène physique de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique. Lorsqu'un courant électrique I traverse dans une jonction A-B-A. Une différence en température est remarquée aux points de contact A-B (température T_1) et B-A (température T_2). Un flux de chaleur ΔQ est donc associé au courant selon l'Eq.

3.3. Ici, π désigne le coefficient Peltier exprimé en V. Si $\pi_A > \pi_B$ alors $T_1 > T_2$. Pour étudier la performance d'un matériau thermoélectrique, on caractérise son coefficient de performance C.O.P qui est une fonction de ce qu'on appelle le facteur de mérite ZT dont l'expression est représentée par l'Eq. 3.4.

$$\vec{E} = \alpha \cdot \vec{\nabla}T \quad (3.2)$$

$$\Delta Q = (\pi_B - \pi_A) \cdot I \quad (3.3)$$

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho \cdot \lambda} \cdot T \quad (3.4)$$

On voit clairement que le facteur de mérite ZT est proportionnel au coefficient de Seebeck et inversement proportionnel à la résistivité électrique et à la conductivité thermique. Le défi de la thermoélectricité réside donc dans la recherche d'un matériau qui a un pouvoir thermoélectrique important mais dont la conductivité thermique λ et la résistivité électrique ρ sont réduites. Cette voie d'optimisation de ZT est compliquée parce que comme nous remarquons d'après la figure 3.8, qui montre l'évolution des grandeurs physiques intervenant dans le facteur de mérite ZT en fonction de la concentration des porteurs de charges, que le pouvoir thermoélectrique α et la résistivité ρ diminuent simultanément avec la concentration des porteurs de charges tandis que la conductivité thermique électronique λ_e est très basse quand α et ρ sont importants. D'autre part, nous remarquons que la conductivité thermique du réseau λ_r est indépendante de la concentration des porteurs de charges, cela est une clé pour améliorer ZT en diminuant λ_r . En effet, cette raison a été derrière la recherche de nouveaux matériaux qui diffusent efficacement les phonons comme les structures PGEC. Généralement, on trouve les meilleurs ZT dans les semiconducteurs dopés de concentration de porteurs comprise entre 10^{19} et 10^{21} cm^{-3} [33].

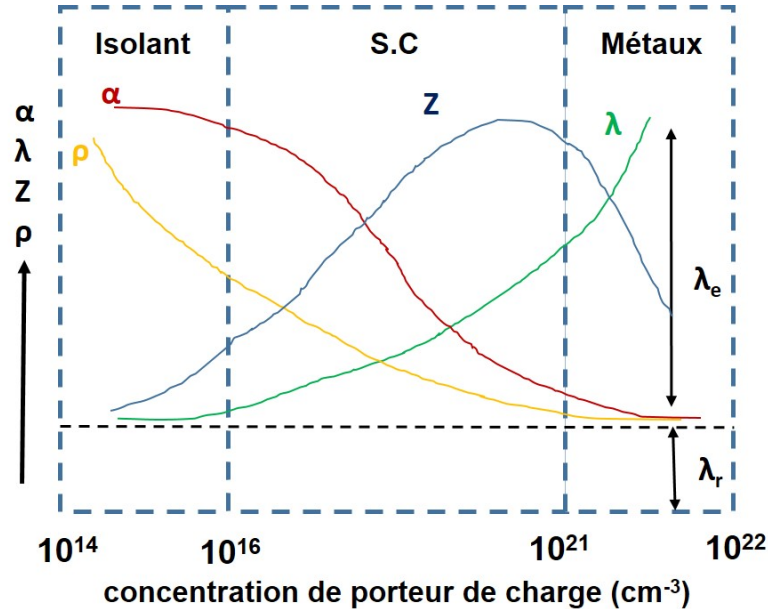


FIGURE 3.8 – Schéma représentatif des caractéristiques thermique, électrique et thermoélectrique en fonction des types des matériaux et de concentration de porteur de charge.

Propriétés thermoélectriques du $Ce_3Pd_{20}Si_6$: Les propriétés thermoélectriques de ce matériau ont été étudiées par Paschen *et al.* [34]. Le pouvoir thermoélectrique maximum est de l'ordre de $45 \mu V.K^{-1}$ à 20 K comme le montre la figure 3.9a. La conductivité thermique est élevée par rapport à un matériau thermoélectrique conventionnel. Déjà à 20 K, la conductivité atteint $3 W.K^{-1}.m^{-1}$ dont le tiers est dû aux porteurs de charge (figure 3.9b). Le profil du facteur de mérite ZT en fonc-

tion de la température montre une valeur maximale atteinte de 0.03 à 25 K (figure 3.9c). À l'ambiante, cette valeur devient de plus en plus réduite et infiniment petite en comparaison à d'autres matériaux thermoélectriques qui peuvent avoir un facteur de mérite de l'ordre de 1 à l'ambiante comme dans les semiconducteurs tels que le tellure de bismuth (III) Bi_2Te_3 par exemple [35].

La figure 3.9d compare les propriétés thermoélectriques de $Ce_3Pd_{20}Si_6$ à celles d'autres matériaux. On constate qu'elles sont bien en-deçà de celles d'autres matériaux comme les composés à base de Bi_2Te_3 qui offrent d'excellentes performances, ce qui fait qu'ils sont utilisés pour réaliser des modules thermoélectriques. En effet ces matériaux fonctionnent très efficacement à l'ambiante jusqu'au-dessous de 500 K. En substituant une fraction Te par sélénium Se, on aura le tellure de bismuth dopé n $Bi_2Te_{3-x}Se_x$. En revanche, on l'aura dopé p lorsqu'on substitue une fraction de Bi par l'antimoine $Bi_{2-y}Sb_yTe_3$. Pour ce genre de matériaux, le dopage p est plus efficace que le dopage n. Par exemple, ZT a enregistré une valeur de 1.86 à 300 K pour le composé type p $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ contre 1.23 à 480 K pour le composé type n $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$. Il est arrivé d'avoir un ZT proche de 2.4 en utilisant une architecture Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 de type p. Les bonnes propriétés thermoélectriques de ces matériaux résultent d'une coïncidence entre les valeurs élevées de α et p d'une part avec une valeur de λ relativement basse d'autre part.

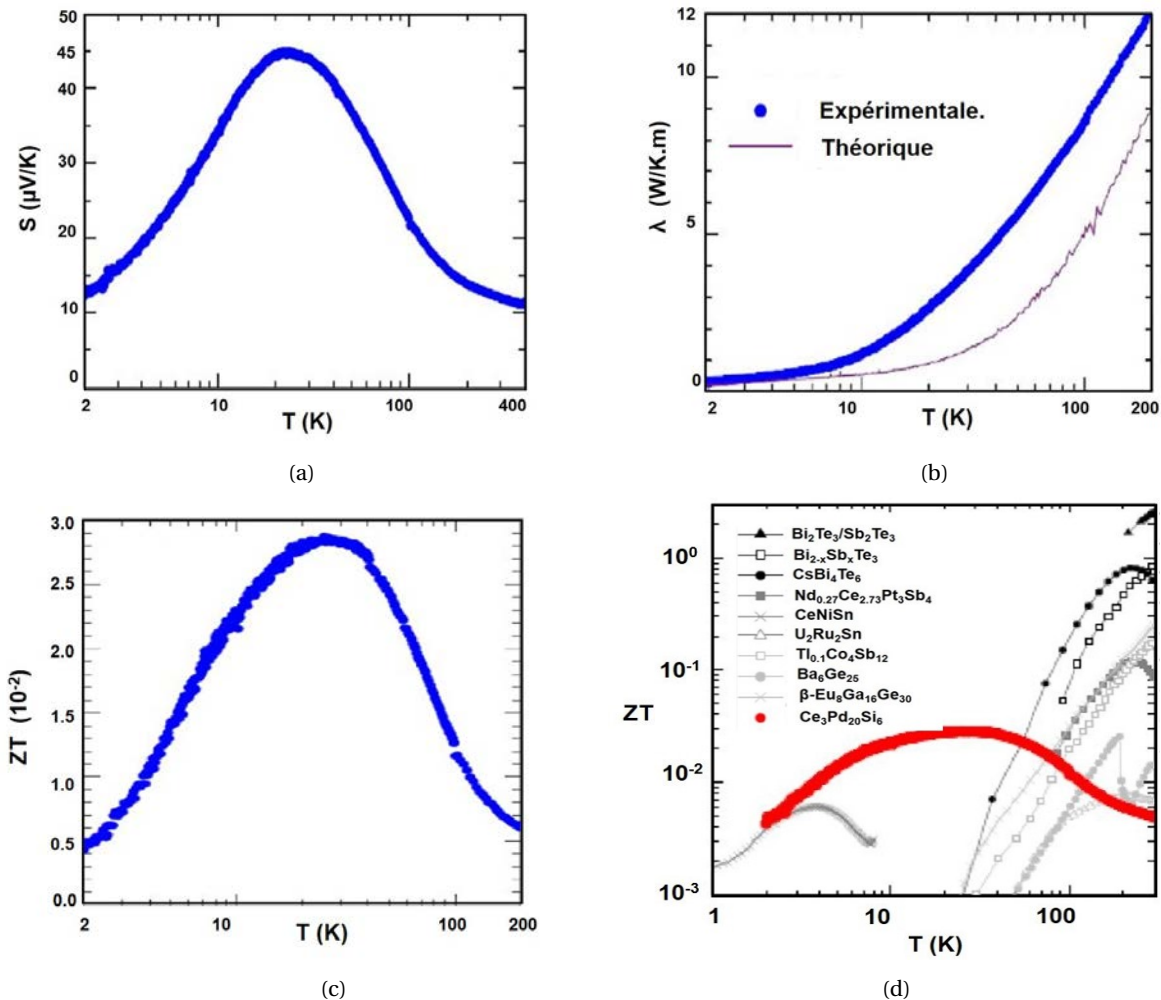


FIGURE 3.9 – Propriétés thermoélectriques du composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$: (a) Évolution du pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck en fonction de la température, (b) Conductivité thermique mesurée expérimentalement et estimée selon la loi de Wiedemann-Franz et (c) Variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température (d) Schéma comparatif en facteur de mérite ZT entre les différents matériaux avec celui du $Ce_3Pd_{20}Si_6$. Figures extraites de [34].

3.3 Calculs DFT effectués sur le système massif $Ce_3Pd_{20}Si_6$

Pour étudier la surface (100) de notre composé, la première chose à effectuer est l'optimisation de la structure atomique et électronique du système massif. Cela permet de calculer certaines propriétés physiques (enthalpie de formation, structure électronique, etc) afin de faire le point sur ce système. Nous avons choisi comme structure de départ celle obtenue par Takeda *et al.* [15] avec un paramètre de maille de 12.28 Å en raison de sa compatibilité avec le paramètre de maille mesuré en DRX sur nos propres poudres comme nous allons le voir dans la suite.

3.3.1 Optimisation géométrique

Le paramètre de maille a été calculé par deux méthodes différentes. Le code exécute automatiquement une relaxation des positions atomiques et un changement du volume de la maille élémentaire qui reste toujours cubique. En optimisant les forces atomiques et le tenseur de contrainte exercé sur la maille, de nouvelles positions atomiques et un nouveau paramètre de maille sont obtenus. Le paramètre de maille relaxé $a_r = 12.39$ Å est plus grand de 0.9 % que le paramètre de départ. Les distances interatomiques d_r obtenues après relaxation sont données et comparées avec les distances de départ d_1 dans le tableau 3.2. La variation relative est calculée par $\Delta_1 = \frac{|d_r - d_1|}{d_r}$. On donne également les distances d_2 déterminées par Gribanov *et al.* [14] pour information. D'après le tableau, la variation relative de Ce1-Si est relativement faible, beaucoup plus que Ce1-Pd1 par exemple. À ce stade, on pourrait également montrer les paramètres de maille calculés à partir des mesures DRX sur un échantillon de poudre de $Ce_3Pd_{20}Si_6$. Le diffractogramme de DRX obtenu est montré dans la figure 3.10 où les pics sont ajustés de la meilleure manière au diffractogramme existant dans la base de données et obtenu par Kitagawa *et al.* [20] dont le paramètre de maille associé est de l'ordre de 12.268 Å. La valeur calculée après l'ajustement est de l'ordre de 12.251 Å. Cette valeur est en bon accord avec la valeur de 12.28 Å à 0.2 %, cela justifie davantage notre choix de paramètre de départ. L'erreur par rapport à la valeur du paramètre de maille relaxé est de l'ordre de 1.1 %.

TABLEAU 3.2 – Comparaison des distances interatomiques dans la maille unitaire obtenues après relaxation à celle obtenues par Takeda dont le paramètre de maille est de 12.28 Å et obtenues par Gribanov dont le paramètre de maille est de 12.16 Å.

Distances	d_r (Å)	d_1 (Å) Takeda [15]	d_2 (Å) Gribanov [14]	Δ_1 (%)
Ce1-Si	3.358	3.377	2.818	0.56
Ce1-Pd1	3.012	2.917	3.076	3.25
Ce2-Pd1	3.388	3.384	3.290	0.13
Ce2-Pd2	2.848	2.807	2.830	1.46
Pd1-Pd2	3.066	3.063	2.986	0.11
Si-Pd1	2.458	2.445	2.253	0.52
Si-Pd2	2.480	2.434	2.726	1.89

3.3.2 Stabilité du système massif

Le tableau 3.3 montre les valeurs des énergies de cohésion $\mu_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk}$ et les enthalpies de formation ΔH en utilisant les trois approximations PBE, DFT-D3 et PBE-SO. Nous remarquons que les valeurs de l'enthalpie de formation sont négatives dans les trois cas avec une variation de moins de 4 % par rapport à PBE. Lorsque le volume est relaxé avec PBE, la valeur de l'enthalpie est -0.802 eV/atome soit une différence de 1.77 %.

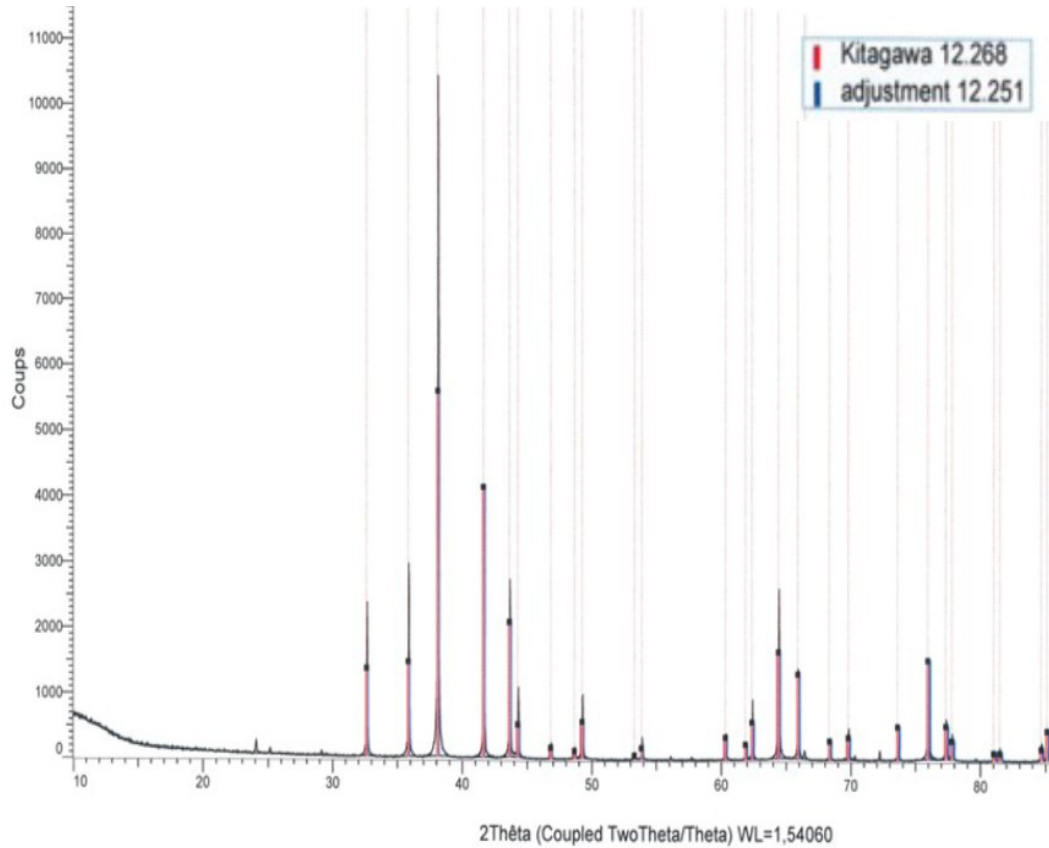


FIGURE 3.10 – Diffractogramme obtenu à partir de DRX sur poudre du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$. Le diffractogramme est ajusté à un autre existant dans la base de données.

TABLEAU 3.3 – Énergie de cohésion $\mu_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk}$ et enthalpie de formation ΔH du système massif $Ce_3Pd_{20}Si_6$ calculées par DFT en utilisant PBE, DFT-D3 et SO. Le paramètre de maille utilisé ici est le paramètre expérimental non relaxé 12.28 Å.

Énergie (eV/atome)	PBE	DFT-D3	PBE-SO
$\mu_{Ce_3Pd_{20}Si_6}^{bulk}$	-4.800	-5.301	-4.790
ΔH	-0.788	-0.816	-0.783

3.3.3 Structure électronique

La structure électronique du système massif $Ce_3Pd_{20}Si_6$ a été évaluée en calculant la densité d'états DOS, la fonction de localisation électronique, les charges de Bader ainsi que les volumes correspondant autour de chaque atome Ce1, Ce2, Pd1, Pd2 et Si comme nous avons décrit dans le chapitre 2.

Densité d'états (DOS) : La figure 3.11a représente la densité d'état totale du système $Ce_3Pd_{20}Si_6$ ainsi que les principales contributions des états Ce f, Pd d and Si p. Les états Ce f contribuent massivement juste au-dessus du niveau de Fermi E_F puis Pd d entre 1 et 5 eV sous E_F avec une faible contribution des états Si p. La densité d'états au niveau de Fermi $n(E_F)$ vaut ~ 53 états/eV/maille unitaire soit une valeur de ~ 13.25 états/eV/maille primitive. Cette valeur est en bon accord avec la valeur 13 états/eV/maille primitive calculée par Yamaoka *et al.* [31]. Par conséquent, notre valeur du coefficient de la chaleur spécifique Γ (~ 0.037 J.mol $^{-1}$.K 2) est similaire à celle calculée étant donné que Γ est proportionnel à $n(E_F)$. L'allure générale des DOS calculées dans ce travail est compatible généralement avec les travaux de Yamaoka. La figure 3.11b montrent (i) une contribution des états f des atomes Ce1 autour de 0.2 eV, quasiment sans décalage en énergie entre les spins up

et down, ce qui est cohérent avec le moment magnétique quasi-nul calculé ($-0.016 \mu_B/Ce1$) et (ii) une contribution des états f des atomes Ce2 proche du niveau de Fermi (à 0.2 eV et 0.5 eV), avec un décalage important en énergie entre les spins up et down, en accord avec le moment magnétique calculé ($0.370 \mu_B/Ce2$). Les états Pd d sont dans la bande de valence comme le montre la figure 3.11c. Le moment magnétique résultant des atomes Pd est considéré nul ($-0.006 \mu_B/Pd1$ et $-0.010 \mu_B/Pd2$). Le moment magnétique total de la maille de $Ce_3Pd_{20}Si_6$ est $2.16 \mu_B$. Nos résultats sont ainsi en bon accord avec ceux publiés dans [31]. Les différences observées pourraient être dues aux différences dans les méthodes de calcul : méthode LSDA-FP-LAPW pour [31], méthode GGA-PAW pour nos calculs.

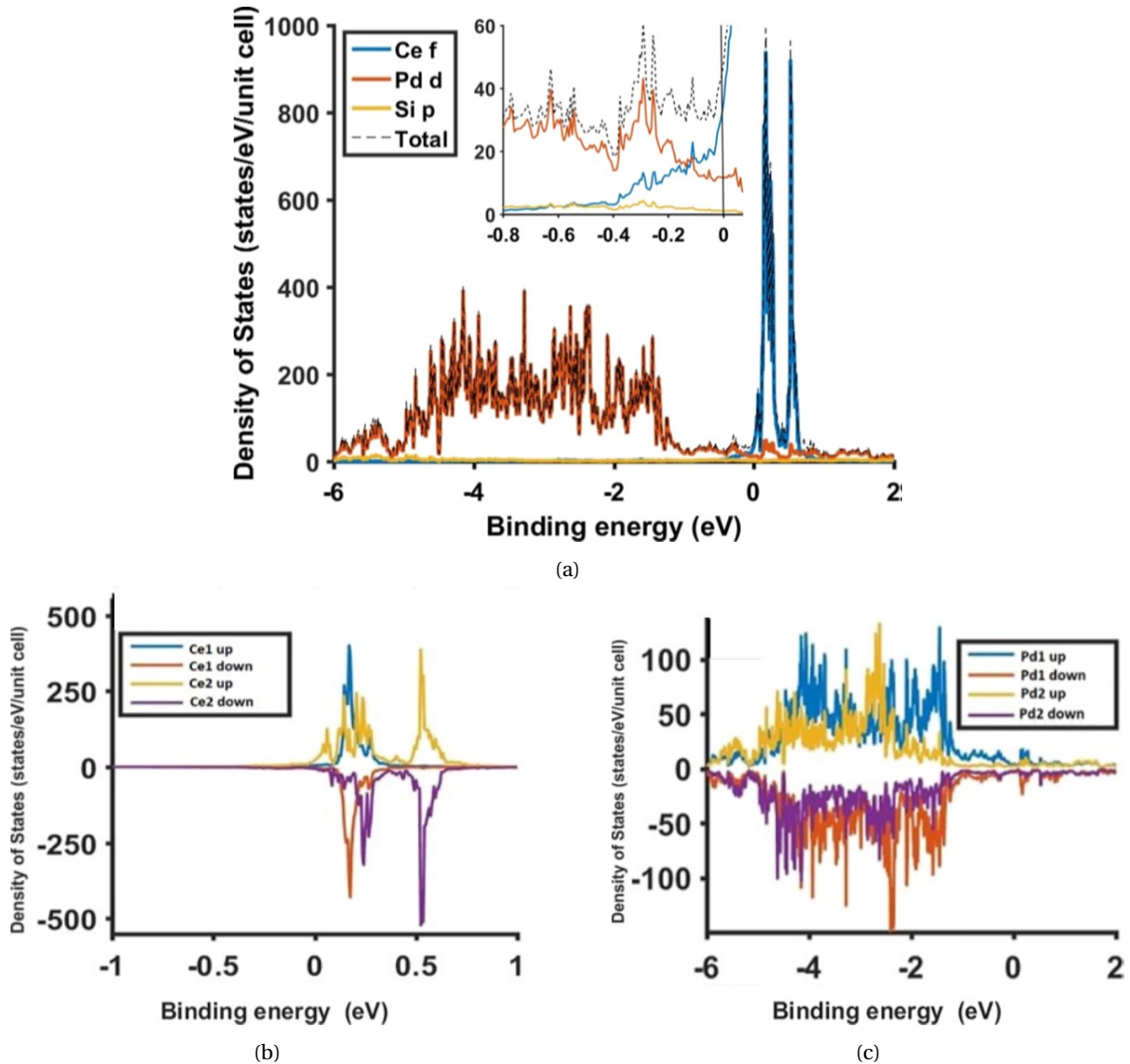


FIGURE 3.11 – Densités d'états (DOS) calculées pour le système massif $Ce_3Pd_{20}Si_6$. : (a) DOS totale en spin intégrée avec les principales contributions des états Ce f, Pd d and Si p, (b) densité d'états partielle PDOS Ce f résolues en spin et en site Ce1 et Ce2, (c) PDOS Pd d résolues en spin et en site Pd1 et Pd2.

Densité électronique et fonction de localisation électronique ELF : La figure 3.12 montre la forme des isosurfaces des densités électroniques tracées à une valeur de $0.38 e/\text{\AA}^3$. Autour des atomes Ce la forme est nettement sphérique, ce qui pourrait indiquer une localisation électronique autour des atomes Ce. Tandis qu'autour des atomes de Si, on voit une forme générique sphérique mais avec une distorsion importante. Autour des atomes Pd, aucune forme ne se présente à cette valeur. Pour étudier la localisation électronique dans ce composé, nous avons calculé

la fonction ELF dans le volume. Les figures 3.13a et 3.13b montrent la représentation d'un plan 2D de ELF passant par les atomes Ce1 et Ce2 respectivement. Pour les deux figures, on voit autour des atomes Ce des zones de forte localisation avec des valeurs très élevées comprises entre 0.7 et 1. Cela est attribué à un artefact connu en raison de la construction des pseudopotentiels PAW dans lesquels les électrons du noyau sont inclus. Cette affirmation a été confirmée dans plusieurs publications sur les intermétalliques à base de Ce [36]. L'analyse de la fonction de localisation électronique et des volumes et charges de Bader montrent que, bien que le système soit clairement métallique, la structure de la surface est influencée par les interactions entre les atomes de Pd et Si formant les cages $Pd_{12}Si_6$.

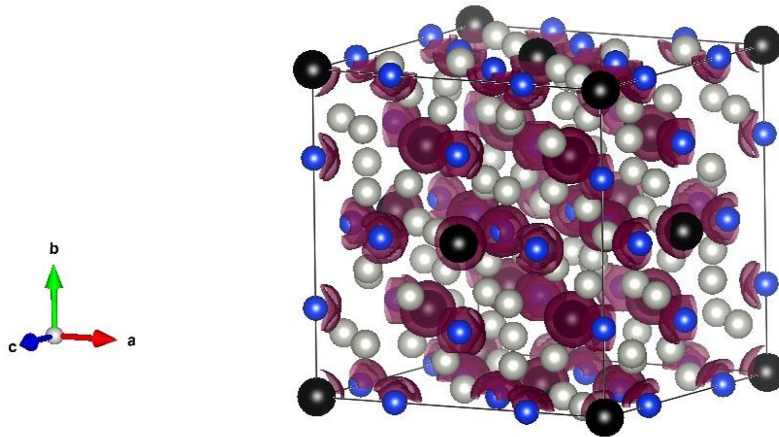


FIGURE 3.12 – Forme des isosurfaces tracées à $0.38 e/\text{Å}^3$ autour des atomes dans la maille unitaire de $Ce_3Pd_{20}Si_6$.

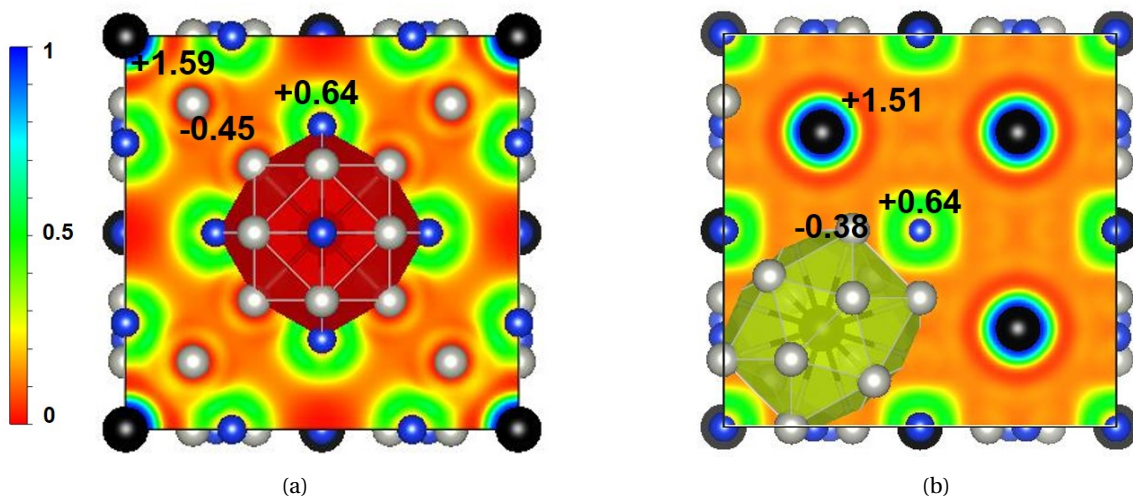


FIGURE 3.13 – Représentation schématique 2D de la fonction de localisation électronique (ELF) : (a) coupe 2D passant par les atomes Ce1 et (b) coupe 2D passant par les atomes Ce2. Les charges de Bader des atomes correspondants sont aussi représentées. Ce en noire, Pd en gris et Si en bleu.

Charge de Bader: La figure 3.14 montre la forme du volume de Bader autour de chaque atome de la maille élémentaire. Les régions de Bader autour des atomes de Ce sont plutôt sphériques, ce qui indique un caractère essentiellement ionique. La forme du volume de Bader autour des atomes de Pd est plus polyédrique avec des faces de contact plates entre les premiers voisins de Pd et de Si. La forme du volume de Bader autour des atomes de Si est encore plus complexe avec des facettes perpendiculaires aux courtes liaisons Si-Pd2 et Si-Pd1. Celles-ci sont caractéristiques des interactions de liaison covalente non polaire. Les valeurs de charges illustrées sur les figures 3.13 sont donc une intégration du nombre de charge existant dans ce volume. Les valeurs montrent que les atomes de Pd gagnent en moyenne environ 0.42 *e/at.* dans le volume, alors que Ce et Si libèrent respectivement 1.54 et 0.64 *e/at.*. Ceci est en accord avec le fait que Pd est l'élément le plus électro-négatif du composé. Les valeurs d'électro-négativité de Pauling pour les atomes Ce, Si et Pd sont respectivement 1.12, 1.9 et 2.2 [37].

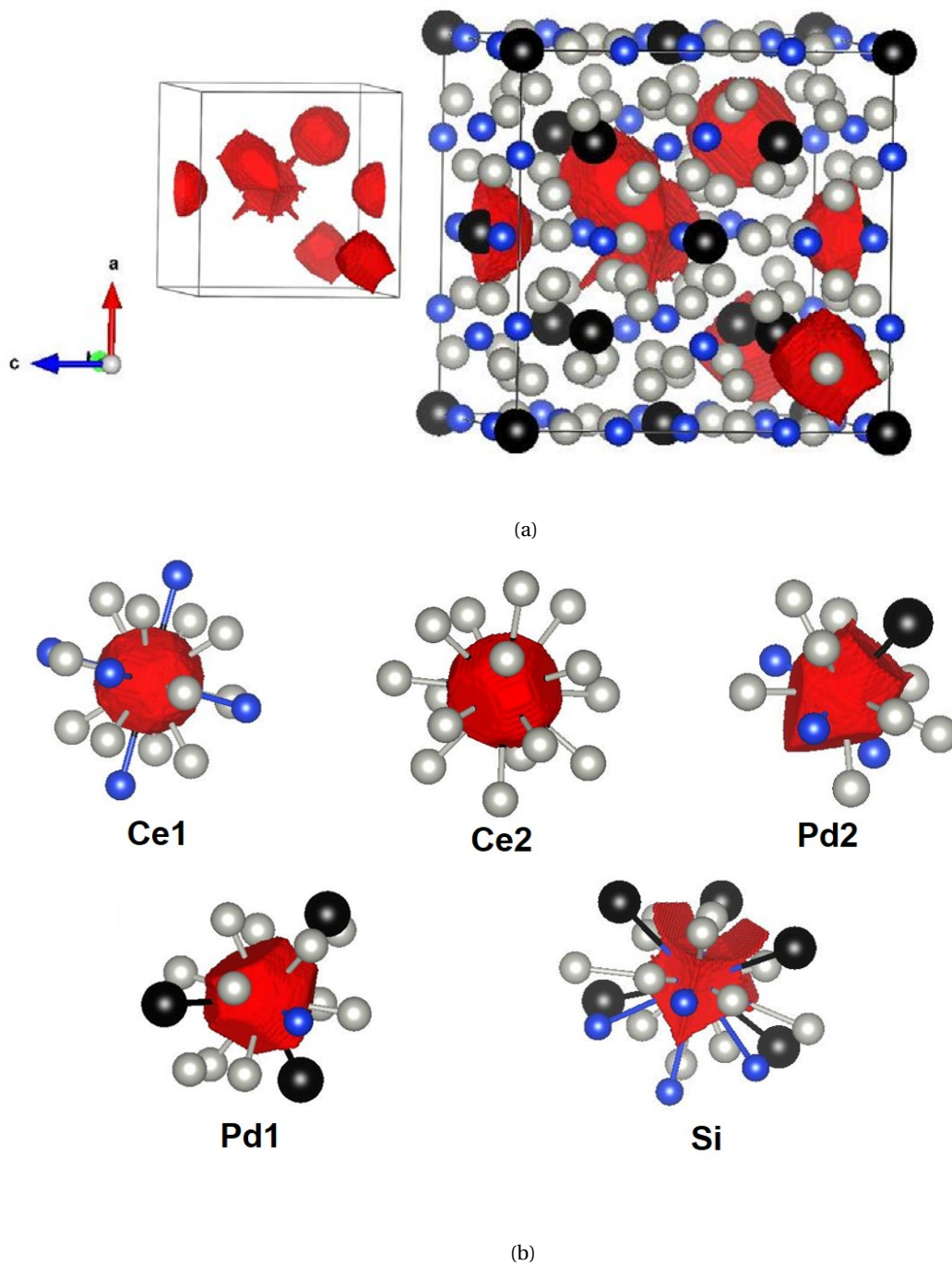


FIGURE 3.14 – Forme des volumes de Bader autour de chaque atome.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit la famille des composés cages appartenant à l'ensemble des CMA. Nous avons discuté la structure cristallographique de deux principaux types de matériaux considérés comme des composés cages : les skuttérodite et les clathrates intermétalliques. Nous avons montré que le composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$ est un composé cage mais qui n'est à proprement parlé un clathrate en raison de la forme des cages différente. Nous avons donc présenté la structure cristallographique de ce composé pour exposer, ensuite, ses propriétés intrinsèques notamment celles magnétiques, électriques, électroniques et thermoélectriques. Une partie dans ce chapitre a été consacrée aux résultats de structure atomique et électronique réalisés dans le cadre

de cette thèse en utilisant la DFT. Le choix de paramètre de maille pour le calcul a été justifié et supporté par le paramètre de maille mesuré à partir de diffractogramme de DRX sur poudre effectué dans notre laboratoire. Les structures électroniques du volume aussi ont été illustrées : les densités d'états DOS, la fonction de localisation électronique ELF ainsi que les charges de Bader. Ces calculs théoriques nous ont permis de mettre en place et de valider les paramètres structuraux et les méthodes de calcul. En particulier, nous avons vu qu'une approche DFT standard, bien que présentant des limites, notamment dans certains détails de la structure électronique, est tout à fait satisfaisante pour une première approche de ce type de composé complexe. Ces calculs constituent, d'autre part, les premiers pas vers l'étude de la surface (100) de ce composé monocristallin qui fait l'objet du chapitre suivant.

3.5 Références

- [1] S. Paschen. *MECHANICAL PROPERTIES OF COMPLEX INTERMETALLICS*, chapter 13, page 425. World Scientific Publishing, 2010. [50](#)
- [2] G. A. Slack. *Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press, 1995. [50](#)
- [3] X. Shi, J. Yang, J. Salvador, M. Chi, J. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen. Multiple-filled skutterudites : High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. *J. Am. Chem. Soc.*, 133 :7837–46, 2011. [51](#)
- [4] I Oftedal. Die kristallstruktur von skutterdit und speiskobalt-chloanthit. *Z. Kristall.*, 66 :517–546, 1927. [51](#)
- [5] A. Kjekshus and T. Rakke. Compounds with the skutterudite type crystal structure. III. structural data for Arsenides and Antimonides. *Acta Chem. Scand.*, 28 :99–103, 1974. [51](#)
- [6] M. Rull, A. Moure, J. Fernández, and M. Martín-González. Skutterudites as thermoelectric materials : Revisited. *RSC Adv.*, 5 :1653–41667, 2015. [51](#)
- [7] H. Davy. On a combination of Oxymuriatic gas and Oxygene gas. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 101 :155–162, 1811. [52](#)
- [8] D. M. Rowe. *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano*. CRC Press, 2005. [52](#), [53](#)
- [9] J. Wang, J.-A. Dolyniuk, and K. Kovnir. Unconventional clathrates with transition metal–phosphorus frameworks. *Acc. Chem. Res.*, 51 :31–39, 2017. [52](#)
- [10] S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, and C. Cros. Clathrate structure of Silicon Na_8Si_{46} and Na_xSi_{136} ($x < 11$). *Science*, 150(3704) :1713–1714, 1965. [52](#)
- [11] G. Nolas, J. Cohn, G. A. Slack, and S. Schujman. Semiconducting ge clathrates : Promising candidates for thermoelectric applications. *Appl. Phys. Lett.*, 73 :178–180, 07 1998. [53](#)
- [12] A. Bentien, S. Paschen, V. Pacheco, Y. Grin, and F. Steglich. High-temperature thermoelectric properties of α - and β - $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$. pages 131 – 133, 2003. [53](#)
- [13] J. Karttunen, F. Fässler, M. Linnolahti, and A. Pakkanen. Structural principles of semiconducting group 14 clathrate frameworks. *Inorg. Chem.*, 50(5) :1733–1742, 2011. [53](#)
- [14] A.V. Gribov, Yu.D. Seropegin, and O.I. Bodak. Crystal structure of the compounds $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ and $Ce_3Pd_{20}Si_6$. *J. Alloys Compd.*, 204(1) :L9 – L11, 1994. [53](#), [54](#), [63](#)
- [15] N. Takeda, J. Kitagawa, and M. Ishikawa. New heavy-electron system $Ce_3Pd_{20}Si_6$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64(2) :387–390, 1995. [53](#), [54](#), [55](#), [57](#), [59](#), [63](#)
- [16] A. Prokofiev, J. Custers, M. Kriegisch, S. Laumann, M. Müller, H. Sassik, R. Svagera, M. Waas, K. Neumaier, A. M. Strydom, and S. Paschen. Crystal growth and composition-property relationship of $Ce_3Pd_{20}Si_6$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 80 :235107, 2009. [53](#)
- [17] J. Kitagawa, N. Takeda, and M. Ishikawa. Low-temperature magnetic properties of $RE_3Pd_{20}Si_6$ ($RE = La$ to Yb). *J. Alloys Compd.*, 256(1) :48 – 56, 1997. [53](#)
- [18] M. Amara and R. Galéra. CeB_6 macroscopically revisited. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :026402, 01 2012. [55](#)
- [19] J. Custers, K.-A. Lorenzer, M. Müller, A. Prokofiev, A. Sidorenko, H. Winkler, A.M. Strydom, Y. Shimura, T. Sakakibara, R. Yu, Q. Si, and S. Paschen. Destruction of the Kondo effect in the cubic heavy-fermion compound $Ce_3Pd_{20}X_6$. *Nat. mater.*, 11 :189–94, 01 2012. [55](#), [56](#), [57](#), [58](#)

- [20] J. Kitagawa, N. Takeda, and M. Ishikawa. Possible quadrupolar ordering in a Kondo-lattice compound $Ce_3Pd_{20}Ge_6$. *Phys. Rev. B*, 53 :5101–5103, 1996. [56](#), [63](#)
- [21] A. Dönni, T. Herrmannsdörfer, P. Fischer, L. Keller, F Fauth, K.A. McEwen, T Goto, and T. Komatsubara. Low-temperature antiferromagnetic moments at the 4a site in $Ce_3Pd_{20}Ge_6$. *J. Phys. Condens. Matter.*, 12(45) :9441–9451, 2000. [56](#)
- [22] A.M. Strydom, A. Pikul, F. Steglich, and S. Paschen. Possible field-induced quantum criticality in $Ce_3Pd_{20}Si_6$. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 51 :239–242, 2006. [56](#)
- [23] T. Goto, T. Watanabe, S. Tsuduku, H. Kobayashi, Y. Nemoto, T. Yanagisawa, M. Akatsu, G. Ano, O. Suzuki, N. Takeda, A. Dönni, and H. Kitazawa. Quadrupole ordering in clathrate compound $Ce_3Pd_{20}Si_6$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78(2) :024716, 2009. [56](#)
- [24] H. Mitamura, T. Tayama, T. Sakakibara, S. Tsuduku, G. Ano, I. Ishii, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, A. Kikkawa, and H. Kitazawa. Low temperature magnetic properties of $Ce_3Pd_{20}Si_6$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 79(7) :074712, 2010. [56](#)
- [25] S. Paschen, M. Müller, J. Custers, M. Kriegisch, A. Prokofiev, G. Hilscher, W. Steiner, A. Pikul, F. Steglich, and A.M. Strydom. Quantum critical behaviour in $Ce_3Pd_{20}Si_6$? *J. Magn. Magn. Mater.*, 316 :90–92, 09 2007. [57](#)
- [26] H. Winkler, S. Laumann, J. Custers, A. Prokofiev, and S. Paschen. Lu and La substituted $Ce_3Pd_{20}Si_6$. *Phys. Status Solidi B*, 247 :516 – 519, 03 2010.
- [27] S. Paschen and J. Larrea. Ordered phases and quantum criticality in cubic heavy fermion compounds. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 83(6) :061004, 2014. [57](#)
- [28] J. Larrea, A.M. Strydom, V. Martelli, A. Prokofiev, K.-A. Lorenzer, H.M. Rønnow, and S. Paschen. Converse effect of pressure on the quadrupolar and magnetic transition in $Ce_3Pd_{20}Si_6$. *Phys. Rev. B*, 93 :125121, 2016. [57](#)
- [29] T. Abe, K. Uenishi, K. Orita, M. Tsubota, Y. Shimada, T. Onimaru, T. Takabatake, and J. Kitagawa. Physical properties of new cerium palladium phosphide with C_6Cr_{23} -type structure. *Results in Physics*, 4 :137–141, 08 2014. [58](#)
- [30] P. Gegenwart, T. Westerkamp, C. Krellner, Y. Tokiwa, S. Paschen, C. Geibel, F. Steglich, E. Abrahams, and Q. Si. Multiple energy scales at a quantum critical point. *Sci.*, 315 :969–71, 03 2007. [58](#)
- [31] H. Yamaoka, E.F. Schwier, M. Arita, K. Shimada, N. Tsujii, I. Jarrige, J. Jiang, H. Hayashi, H. Iwasawa, H. Namatame, M. Taniguchi, and H. Kitazawa. Electronic structure of the heavy-fermion caged compound $Ce_3Pd_{20}X_6$ ($X = Si, Ge$) studied by density functional theory and photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 91 :115139, 2015. [59](#), [60](#), [64](#), [65](#)
- [32] H.-X. Cheng, Y.-W. Hu, X. Wang, G.-H. Zhang, Z.-W. An, Z.-F. Zhang, B. Zhang, T. Zhou, P. Qian, Y. Liu, and N.-X. Chen. The phase stability, magnetic and vibrational properties of $A_2Ni_{21}B_6$ ($A=Th, U$) and $Ce_3Pd_{20}Si_6$. *Comput. Phys. Commun.*, 193 :72–77, 04 2015. [59](#)
- [33] P. Vaquero and A. Powell. Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics. *J. Mater. Chem.*, 20 :9577–9584, 11 2010. [61](#)
- [34] S. Paschen, A. Bentien, S. Budnyk, A. M. Strydom, Y. Grin, and F. Steglich. Strongly correlated cage compounds for thermoelectric applications? In *2006 25th International Conference on Thermoelectrics*, pages 168–171, 2006. [61](#), [62](#)
- [35] O. Yamashita and S. Tomiyoshi. Effect of annealing on thermoelectric properties of Bismuth Telluride compounds. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 :492–500, 02 2003. [62](#)

- [36] S. Matar and R. Pöttgen. Chemical bonding in equiatomic cerium intermetallics - the case of CeMgSn, CePdSn, and CeMgPb. *Solid State Sci.*, 48 :205–211, 10 2015. [66](#)
- [37] L. Pauling. The nature of the chemical bond. IV. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J. Am. Chem. Soc.*, 54 :3570–3582, 11 1931. [67](#)

Chapitre 4

Étude de la surface (100) du monocristal $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$

Sommaire

4.1 Introduction	74
4.2 Résultats expérimentaux	75
4.2.1 Résultats XPS	75
4.2.2 Résultats LEED	75
4.2.3 Résultats STM	75
4.3 Résultats théoriques	80
4.3.1 Modèles de surface	80
4.3.2 Images STM simulées	83
4.3.3 Énergie de surface	85
4.3.4 Structure électronique	86
4.4 Discussion	91
4.5 Conclusion	92
4.6 Références	93

4.1 Introduction

Après la présentation dans le chapitre précédent de la structure et des propriétés volumiques du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$, nous présentons dans ce chapitre une étude complète de la structure de la surface (100) de ce composé en utilisant les deux approches expérimentale et numérique. Pratiquement, ce chapitre fait l'objet de notre première publication [1] qui est reproduite intégralement dans l'annexe A.

Comme nous l'avons vu précédemment, les composés cage peuvent être considérés comme une nouvelle famille de CMA. Contrairement aux phases quasicristallines et leurs approximants, la structure et les propriétés de surface de ces composés cage n'ont pratiquement jamais été regardées. En particulier, il est intéressant d'étudier la relation entre le réseau de cages 3D et la surface 2D. Dans le cas des surfaces des phases icosaédriques base Al ou AgInYb, les terminaisons de surface sont des plans denses du volume qui interceptent les agrégats élémentaires. Dans d'autres cas, comme la surface (010) de l'approximant $Al_{13}Fe_4$ par exemple, la surface est un plan corrugué qui préserve les agrégats élémentaires. La façon dont les surfaces interceptent le réseau d'agrégats dépend de la nature des liaisons chimiques dans le matériaux. Récemment, les premières études de surfaces d'un clathrate intermétallique $Ba_8Au_{5.25}Ge_{40.75}$ ont montré que celle-ci sont nanostructurées, en lien avec la préservation de certains clusters en surface [2; 3]. Une combinaison d'approches théoriques et expérimentales montre que les cages hôtes Ge/Au sont préservées à la surface et sont stabilisées par des atomes de Ba via un transfert de charge vers les atomes de cage Ge et Au, assurant ainsi la saturation des liaisons pendantes des atomes de Ge sp^2 . La situation pourrait être différente dans le système $Ce_3Pd_{20}Si_6$ car ce composé présente un caractère métallique plus marqué que le composé à base de Ge.

La deuxième motivation pour laquelle la surface (100) de notre composé sera étudiée concerne ses propriétés chimiques en raison de potentielles propriétés catalytiques (catalyse hétérogène). Bien que les performances catalytiques d'une surface dépendent à la fois de facteurs électroniques et géométriques, les intermétalliques ayant des structures atomiques et électroniques fondamentalement différentes de celles de leurs éléments constitutifs, leurs propriétés d'adsorption et leurs propriétés catalytiques peuvent présenter une plus grande diversité que celles des éléments métalliques simples ou de leurs alliages de substitution. Un autre avantage des composés intermétalliques est que des interactions de type covalente peuvent avoir lieu, offrant une meilleure stabilité des sites actifs dans les conditions de réaction, limitant ou excluant les phénomènes de ségrégation. Un comportement prometteur a été démontré dans de nombreux CMAs, y compris les approximants à base d'Al [4–7], mais n'a jamais été étudié pour les composés cages intermétalliques. Pour se faire, une bonne connaissance de la structure de la surface est naturellement une condition préalable.

Finalement, nous pouvons voir notre composé comme un matériau à base de Pd vu qu'il contient 69 *at.*% du Pd. Il est couramment connu que les composés intermétalliques à base de Pd peuvent former des hydrures et peuvent être utilisés comme matériaux de stockage de l'hydrogène avec des propriétés d'adsorption d'hydrogène réversibles. Les propriétés d'adsorption d'hydrogène à la surface de $Ce_3Pd_{20}Si_6$ pourraient être intéressantes à étudier, car les cavités formées par les atomes hôtes de Pd/Si peuvent offrir un volume important pour le stockage de l'hydrogène. Cela a été démontré par une étude théorique récente de clathrates à base de silicium réalisée par Chan *et al.* [8], montrant que les grandes cavités interstitielles de la structure hôte peuvent en effet accueillir un grand nombre de molécules d'hydrogène, équivalant à 10 % massique. Dans cette perspective, une bonne connaissance de la structure de surface serait à nouveau nécessaire pour évaluer l'adsorption du dihydrogène moléculaire à la surface, la dissociation du dihydrogène en atomes hydrogène ainsi que la surface spécifique qui mesure le degré d'absorption l'adsorption en sous-surface.

4.2 Résultats expérimentaux

Rappelons que la surface (100) du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$ a été coupée d'un échantillon monocristallin préparé par la méthode de croissance de Czochralski. L'échantillon a été monté et fixé sur une plaque de tantale puis introduit dans le système sous ultra-vide UHV (ultra high vacuum). La surface a été préparée en le bombardant tout d'abord par des ions d'argon Ar^+ avec une énergie de 2 kV et pendant 30 min (procédure du Sputtering). Cette procédure est suivie par un recuit pendant une à deux heures à des températures allant de 723 à 1223 K. La température a été mesurée à l'aide d'un pyromètre optique avec une émissivité de 0.1 pour cette surface.

4.2.1 Résultats XPS

Plusieurs cycles de bombardement ionique-recuit sont nécessaires pour obtenir une surface propre exempte de toute contamination par le carbone ou l'oxygène. La propreté de la surface est vérifiée par XPS. D'autre part, la composition chimique de la surface (100) a été estimée à partir des aires mesurées pour les spectres XPS des états de cœurs $Ce\ 3d_{5/2}$, $Pd\ 3d_{5/2}$ et $Si\ 2s$ (Annexe B). La figure 4.1a montre la variation des concentrations atomiques en fonction de la température de recuit. Avec son augmentation de 673 à 1173 K, il y a une faible diminution de la teneur en Pd (de $71 \pm 5\ at.\%$ à 673 K à $64 \pm 5\ at.\%$ à 1073 K) ainsi qu'une augmentation correspondante de la teneur en Ce (de 5 à $12 \pm 5\ at.\%$). La teneur en Si est presque constante dans cette gamme de température. D'autre part, la figure 4.1b montre la variation des concentrations en fonction de l'angle de détection après préparation à la température 1023 K. La composition chimique mesurée ($9 \pm 5\ at.\%$ pour Ce, $69.5 \pm 5\ at.\%$ pour Pd et $21.5 \pm 5\ at.\%$ pour Si) est très proche à la composition nominale théorique ($10.3\ at.\%$ pour Ce, $69.0\ at.\%$ pour Pd et $20.7\ at.\%$ pour Si). On n'observe aucune variation de la composition chimique en fonction de l'épaisseur sondée, ce qui indique qu'il n'y a pas d'enrichissement d'un élément en surface par rapport au système massif c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effets importants de ségrégation chimique.

4.2.2 Résultats LEED

Le cliché de diffraction LEED effectué sur la surface (100) a été observé après recuit à des températures allant de 723 K jusqu'à la plus haute température atteinte dans notre étude et qui vaut 1223 K et qui correspond à $\sim 0.8 \times T_m$ où T_m est la température de fusion du solide. Deux régimes distincts peuvent être discriminés. Au-delà de 823 K, une structure simple (1×1) de motif carré compatible avec celui du volume a été observée (figure 4.2a). Les dimensions du réseau carré de cette structure ont été mesurées : $\|\vec{c}\| = \|\vec{b}\| = 8.6 \pm 0.1\ \text{Å}$. Cette valeur correspond à $a/\sqrt{2}$ où a est le paramètre de maille. Pour une préparation à des températures entre 723 et 823 K, des spots additionnels assimilables à une reconstruction (2×2) ont été observés (figure 4.2b). Nous avons mesuré effectivement pour la structure reconstruite : $\|\vec{c}_R\| = \|\vec{b}_R\| = 17.0 \pm 0.2\ \text{Å}$.

4.2.3 Résultats STM

La surface (100) du composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$ a été étudiée dans l'espace réel par STM. Elle montre une morphologie de terrasses séparées par des marches. Pour un recuit à des températures jusqu'à 823 K, deux différents types de terrasses sont observées. Elles sont séparées par une hauteur de marche de l'ordre de $3.0 \pm 0.2\ \text{Å}$ correspondant à $a/4$ approximativement où a est le paramètre de maille. Ces deux différentes terrasses, qui sont indexées dans la figure 4.3a, apparaissent successivement le long de la normale à la surface. Après une préparation de la surface à 873 K ou plus, la surface expose un seul type de terrasses correspondant à la structure (1×1) séparées par une hauteur de marche de l'ordre de $6.0 \pm 0.2\ \text{Å}$ correspondant à $a/2$ (figure 4.3b). Les terminaisons de la structure (1×1) sont partiellement couvertes par une couche désordonnée qui se trouve essentiellement en bord de marche. Cette couche est située à environ $1.8 \pm 0.1\ \text{Å}$ au dessus du plan (1×1). Il est important de noter qu'il y a un décalage entre les rangées atomiques pour deux terrasses adjacentes de

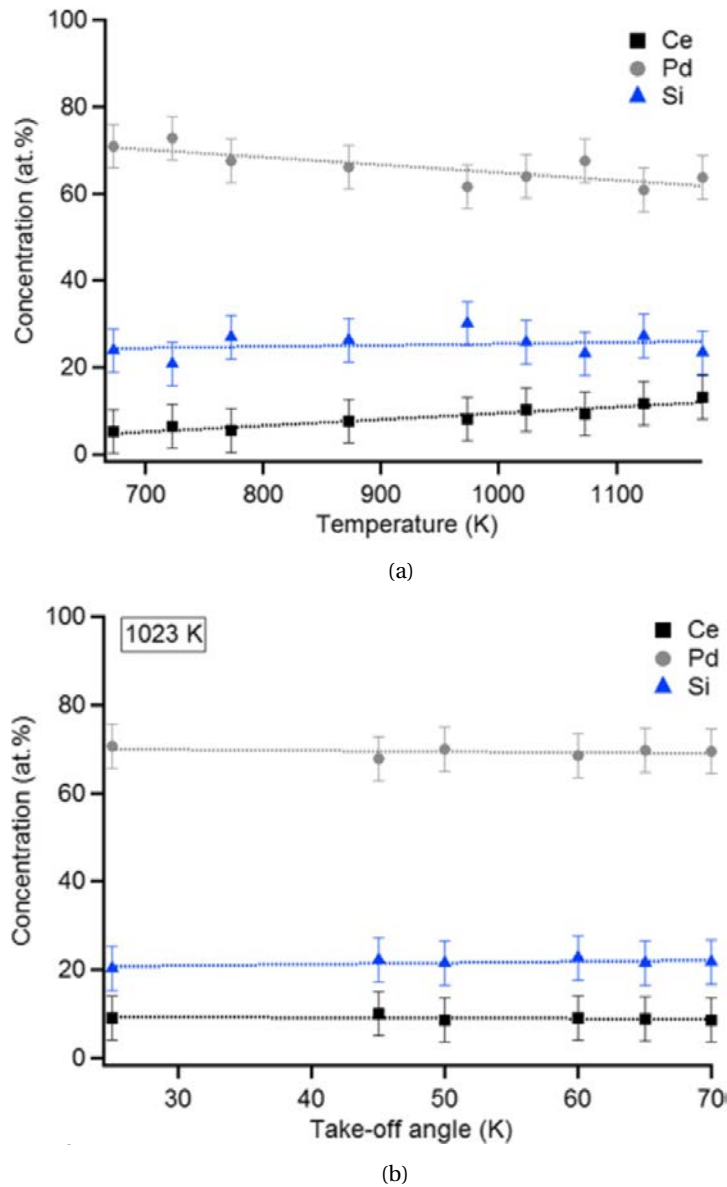


FIGURE 4.1 – Concentrations atomiques des espèces chimiques Ce, Pd et Si calculées à partir des données XPS : (a) Variation des concentrations atomiques en fonction de la température de préparation de surface. Ces mesures ont été faite à un angle de détection de 45° . (b) Profil de la variation des concentrations atomiques en fonction de l'angle de détection (take-off angle). Pour ces angles, la préparation de surface a été faite à une température de recuit de 823 K.

la structure (1×1) . Ce décalage correspond à $a/2\sqrt{2} \sim 4.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$ comme le montre la figure 4.3a. Ce décalage ne se présente pas dans la structure (2×2) .

Les images STM à haute résolution des structures (1×1) et (2×2) sont montrées dans la figure 4.4. Le contraste STM de la structure (1×1) ne montre qu'une seule protubérance de forme circulaire distribuée aux nœuds d'une maille carré de paramètre $8.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$. Cette valeur correspond à $a/\sqrt{2}$. Le profil de hauteur montre une différence de hauteur de l'ordre de 0.6 \AA pic-à-pic entre deux protubérances consécutives et de l'ordre de 1.2 \AA entre deux protubérances le long de la direction diagonale (figure 4.4b). Pour la structure reconstruite (2×2) , le paramètre de maille du réseau carré construit est de l'ordre de $17.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$. Le contraste STM montre trois types de protubérances brillantes. La première est la plus brillante et est située aux nœuds de la cellule reconstruite. La deuxième est à la position médiane avec une brillance inférieure. La dernière est située au centre

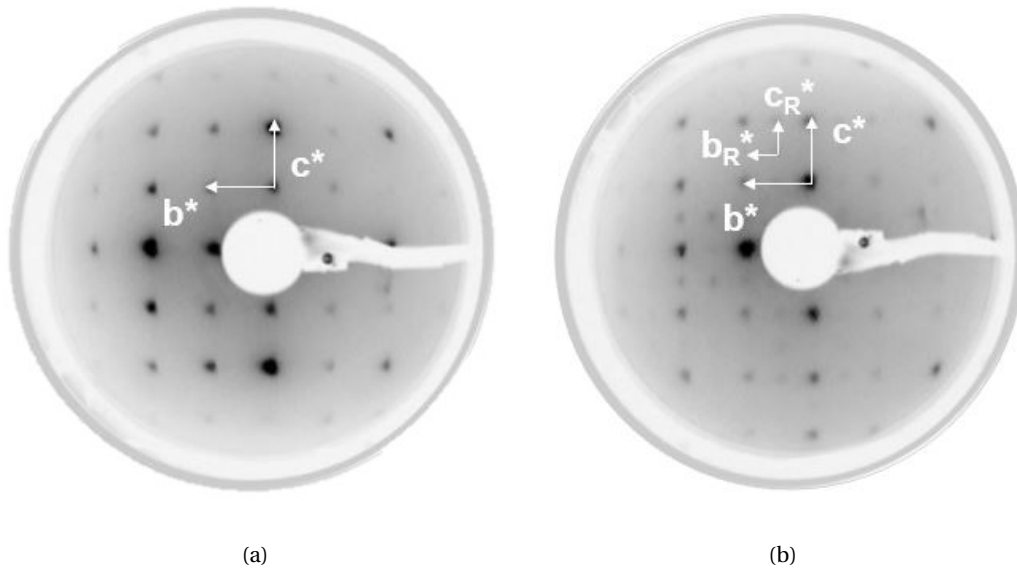


FIGURE 4.2 – Clichés LEED, enregistrés à une énergie de 37 eV, de la surface (100) du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$ indiquant deux structures différentes pour deux régimes de températures différents : (a) La structure (1×1) apparaît à partir 823 K et (b) la structure (2×2) obtenue pour une température de recuit entre 723 et 823 K.

de la maille reconstruite avec une brillance moindre. La différence de hauteur maximale est de 0.8 Å (figure 4.4b).

Des défauts de surface comme les adatoms et les lacunes peuvent être observés. Il est noté que les images STM enregistrées ne montrent aucun changement majeur en fonction de la différence de potentiel appliquée (V_b voltage bias) entre -2 et +2 V. Seulement un faible changement du contraste peut être observé. La structure (2×2) disparaît après un recuit à 873 K ou plus et seulement la structure (1×1) se stabilise. La structure (2×2) semble donc être une structure métastable. Le fait que le réseau de surface carré soit décalé de $a/2\sqrt{2}$ entre deux terrasses adjacentes de structure (1×1) impose que ces terminaisons soient basées sur des plans du volume interceptant les cages $Pd_{12}Si_6$ qui forment un sous-réseau cubique à faces centrées plutôt que sur des couches interceptant les cages Pd_{16} qui forment un sous-réseau cubique simple. En plus, les paramètres de maille de chaque sous-réseau renforcent cette hypothèse par le fait que les mesures STM sont compatibles avec le paramètre de maille du sous-réseau cubique à faces centrées. Par conséquent, les terrasses de la structure (2×2) doivent être interceptées par les cages Pd_{16} . Néanmoins, la reconstruction ne peut être pas expliquée en se basant sur la structure de volume. Dans la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude de la structure (1×1) . L'étude basée sur des calculs DFT nous permet de proposer un modèle de surface construit à partir de la structure du volume.

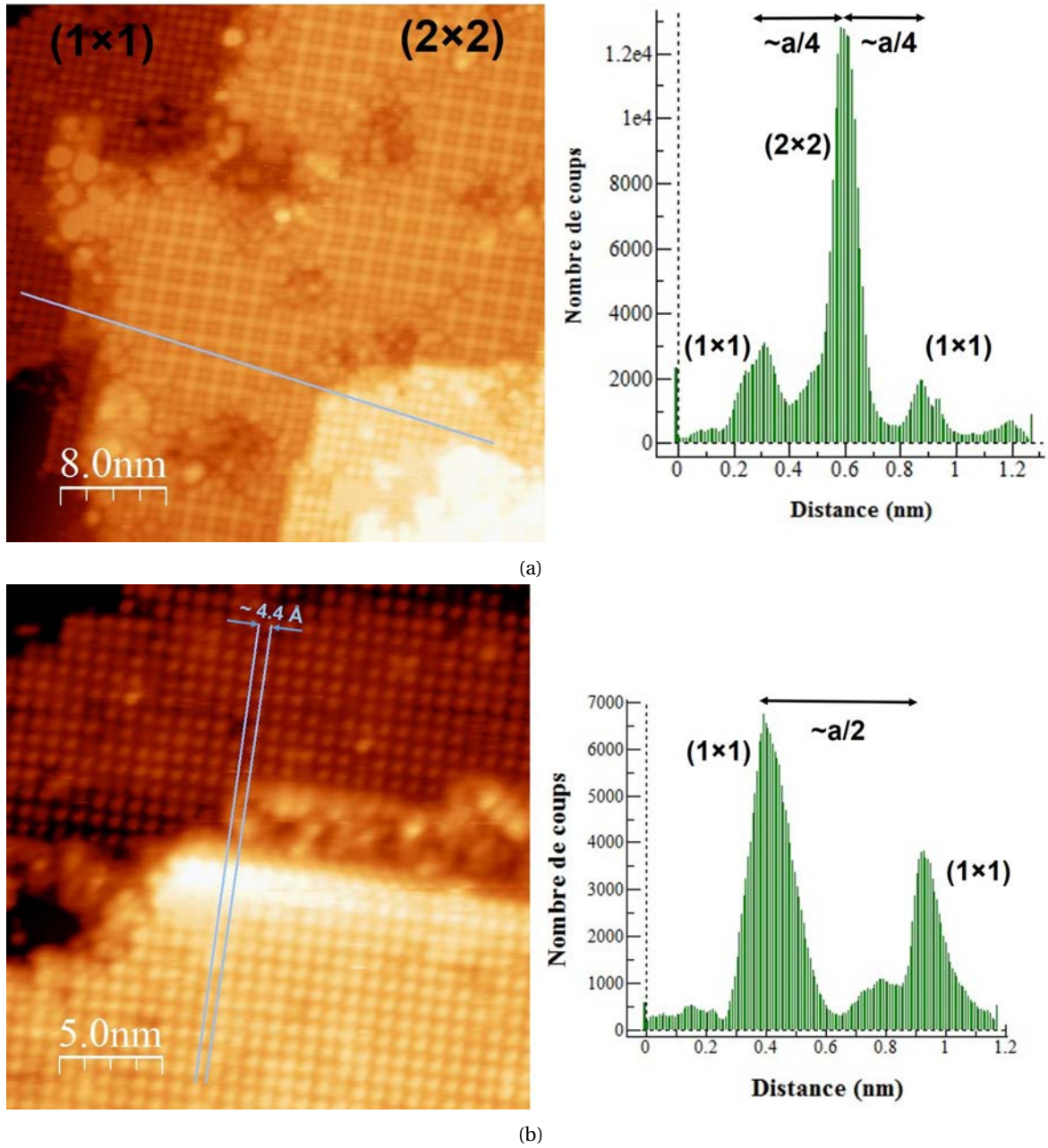


FIGURE 4.3 – (a) Image STM de la surface (100) du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$ préparée à 773 K ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_b = +2 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$). La ligne bleue indiquée dans cette figure débute d'une terrasse inférieure de la structure (1×1) et se termine par une terrasse supérieure de la même structure en passant par la structure (2×2) et (b) image STM de la surface (100) du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$ préparée après un recuit jusqu'à 823 K ($25 \times 25 \text{ nm}^2$, $V_b = +2 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$). Les figures à droites de chaque images STM correspondent à des histogrammes de hauteur.

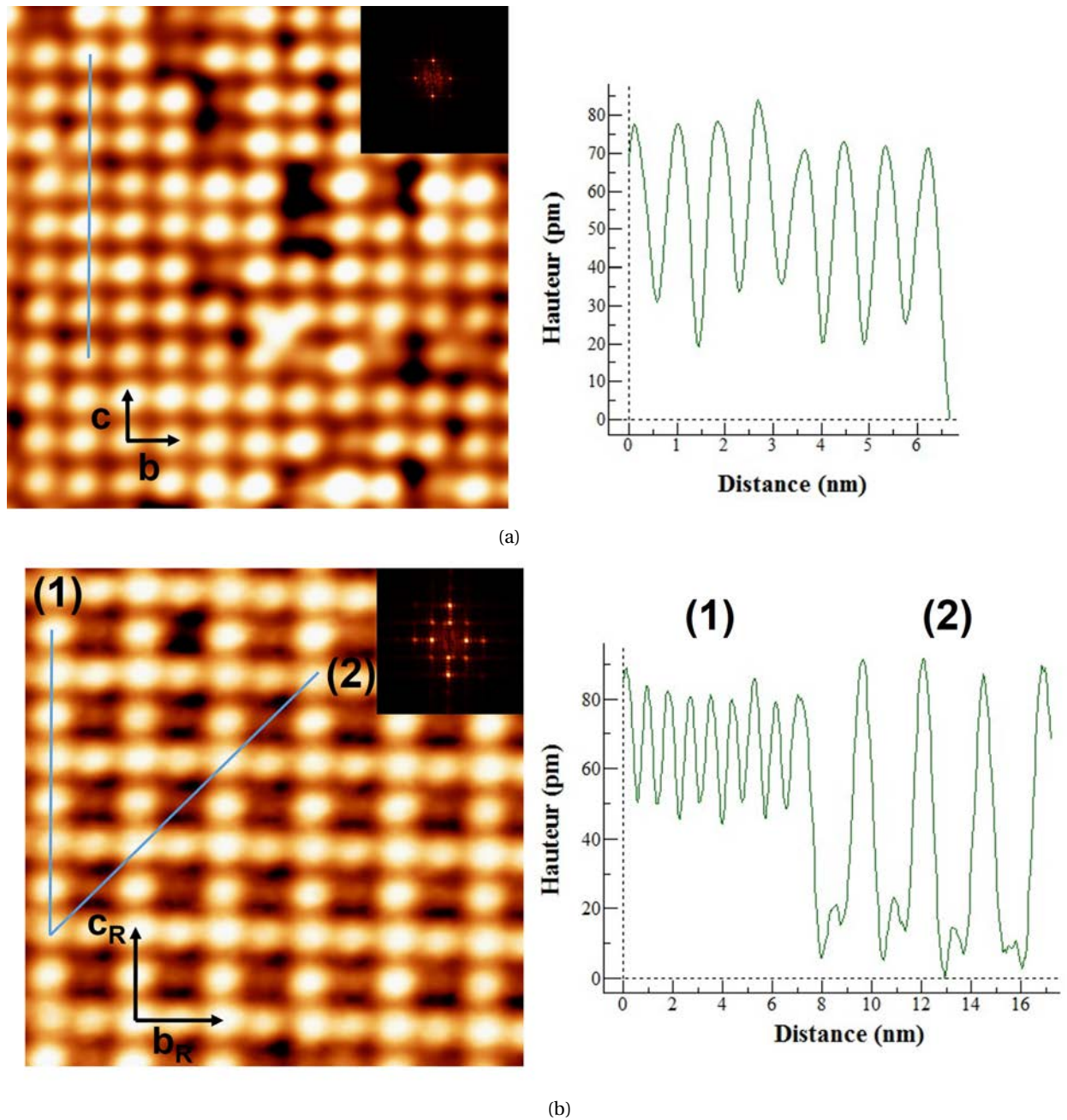


FIGURE 4.4 – Images STM à haute résolution montrant les deux structures (1×1) et (2×2) avec les FFT correspondants situés aux coins de chaque image : (a) La structure (1×1) est obtenue avec les paramètres ($10 \times 10 \text{ nm}^2$, $V_b = +1.2 \text{ V}$, $I_t = 0.2 \text{ nA}$) et (b) La structure (2×2) est obtenue avec les paramètres ($10 \times 10 \text{ nm}^2$, $V_b = +1 \text{ V}$, $I_t = 0.2 \text{ nA}$). Les figures à droite correspondent aux profils des lignes indiquées sur les images STM.

4.3 Résultats théoriques

La structure (1×1) de la surface (100) du monocristal $Ce_3Pd_{20}Si_6$ déjà obtenue en STM n'est pas totalement résolue. Pour proposer un modèle de surface compatible avec les observations expérimentales, nous avons envisagé les douze modèles de surface décrits dans la suite. Les énergies de surface des différents modèles ont été évaluées en utilisant la méthode décrite dans la section 2.3.5 du chapitre 2. Les images STM ont été simulées pour tous les modèles considérés. Ces calculs nous ont permis de converger vers un modèle de surface compatible avec les observations expérimentales. Tous les calculs ont été réalisés en utilisant le potentiel PBE. Pour le modèle de surface retenu, la fonction de localisation électronique (ELF) montre la formation d'une liaison pendante à la surface due à la présence d'un atome Si.

4.3.1 Modèles de surface

Les douze modèles de surface possibles qui ont été considérés dans cette étude sont montrés dans la figure 4.7. Ces modèles ont été construits par troncature du système massif. Les modèles sont abrégés par « M » et numérotés de 1 à 12 comme le montre la figure 4.5. Décrivons maintenant la structure des cages en surface dans chaque modèle.

Les cages $Pd_{12}Si_6$ sont conservées intactes à la surface dans le cas du modèle M1. Le modèle M2 est obtenu en ajoutant à la surface les atomes Pd2 appartenant à la cage Pd_{16} et situés à 1.45 Å au-dessus de l'origine ($X=0$) comme on peut le montre dans la figure 4.5. Il y a 8 atomes Pd2 par maille élémentaire de surfaces. Le modèle M3 (respectivement le modèle M4) est obtenu à partir du modèle M1 (respectivement du modèle M2) en retirant les atomes Si situés à 3.38 Å du plan de référence $X=0$, il y a 2 atomes Si par maille de surface. Le modèle M5 est obtenu en tronquant la cage $Pd_{12}Si_6$ selon son plan équatorial *i. e.* en $X=0$. En ajoutant les mêmes atomes Pd2 situés à 1.45 Å du plan de référence $X=0$, on aura le modèle M6. Le modèle M7 est construit de telle sorte à garder intactes à la surface les cages de type Pd_{16} entièrement. On peut également considérer que le modèle M7 résulte du modèle M5, auquel on a retiré les atomes Ce1 et Si de surface existant dans le plan de référence $X=0$. Le modèle M8 est formé en retirant les atomes Pd1 situés à 6.14 Å du plan de référence $X=0$. Ce modèle présente en surface un plan d'atomes Pd2 situés à 4.69 Å de l'origine. L'absence de ces derniers conduit au modèle M9, présentant en surface un plan d'atomes de types Pd1. Les modèles M10, M11 et M12 présentent en surface des atomes de Ce2 qui sont situés aux centres des cages Pd_{16} . Ils diffèrent par la composition en atomes de Si de surface (figure 4.6).

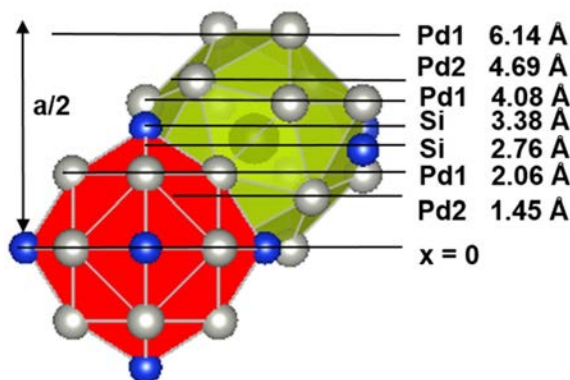


FIGURE 4.5 – Structure cristallographique d'une cage $Pd_{12}Si_6$ et d'une cage Pd_{16} extraite de la maille élémentaire. Les distances entre les plans atomiques sont données en Å.

En résumé, les modèles M1 et M3 sont basés purement sur les cages $Pd_{12}Si_6$. Tandis que, les modèles M7, M8, M9 sont basés purement sur les cages Pd_{16} . Les modèles restants sont basés sur les deux cages : les modèles M2, M4, M5 et M6 sont à majorité $Pd_{12}Si_6$ et les modèles M10, M11 et M12

sont à majorité Pd_{16} . Ces modèles résument tous les modèles possibles qui peuvent être construits à partir d'une troncature du volume. La figure 4.6 résume la relation entre les différents modèles considérés. Ces modèles diffèrent par leur structure atomique de surface, leur composition chimique de surface et leur rugosité. Le tableau 4.1 indique, pour tous les modèles, la valeur de la densité atomique de surface donnée en $at./nm^3$ et calculée en comptant le nombre d'atomes (Ce, Pd et Si) dans une bande plate d'épaisseur 3 Å et interceptant les atomes de surface les plus externes.

TABLEAU 4.1 – Composition atomique des différents modèles de surface et densité atomique correspondante ρ donnée en $at./nm^3$. Le volume correspondant pour mesurer cette densité fait $\sim 3 \times 12.28 \times 12.28 \text{ \AA}^3$. Les lettres P et F indiquent le caractère corrugé ou plan du modèle (P pour puckered et F pour flat).

Modèle	P or F	N_{Ce}	N_{Pd}	N_{Si}	N_{total}	ρ
M1	P	5	20	17	42	82.47
M2	P	5	28	17	50	98.18
M3	P	5	23	12	40	78.54
M4	P	5	29	12	46	90.33
M5	F	9	28	19	56	109.96
M6	P	5	24	14	43	84.43
M7	P	5	28	8	41	80.51
M8	P	5	38	6	49	96.22
M9	P	5	32	6	43	84.43
M10	P	9	20	6	35	68.72
M11	P	9	26	17	52	102.11
M12	P	9	26	21	57	111.93

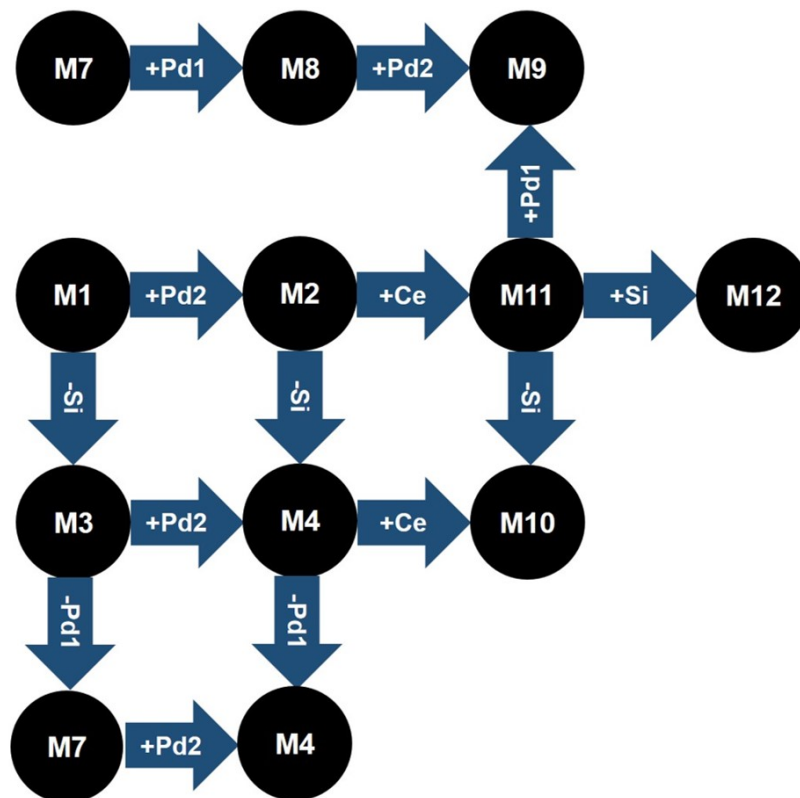


FIGURE 4.6 – Schéma illustrant la relation entre les différents modèles de surface.

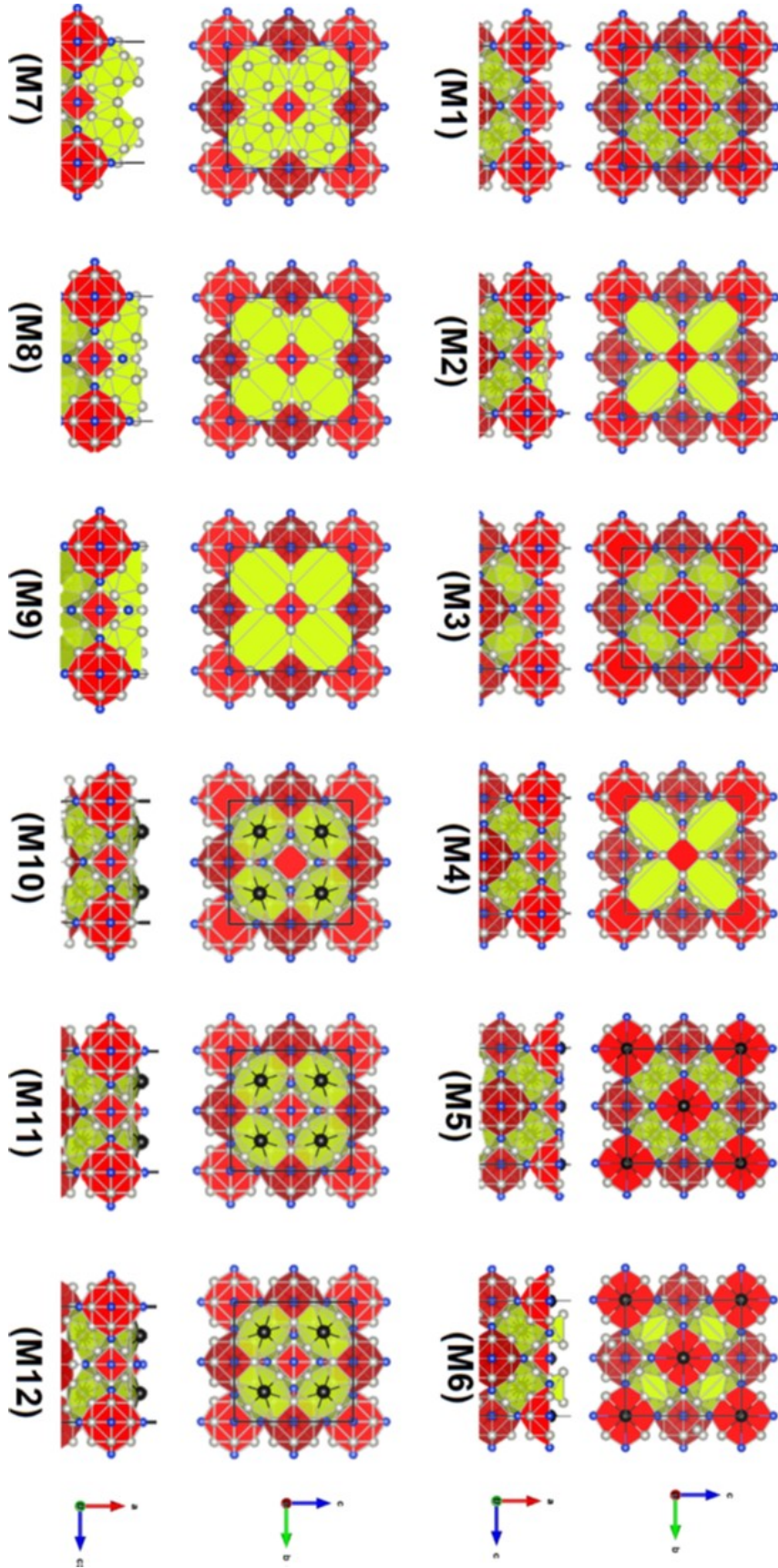


FIGURE 4.7 – Structure cristallographique des terminaisons atomiques des douze modèles de surface qui ont été testés dans cette étude. Pour chaque modèle, la partie supérieure montre la vue du dessus (top view) et la partie inférieure montre la vue de côté (side view). Dans les vues de dessus, les cages supérieures sont illustrées avec une couleur légèrement plus sombre. Rappel : Les atomes Ce, Pd et Si sont représentés en noir, gris et bleu respectivement. Les cages $Pd_{12}Si_6$ et Pd_{16} sont illustrées en rouge et jaune respectivement.

4.3.2 Images STM simulées

Les images STM ont été simulées pour les douze modèles dans le cadre de l'approche de Tersoff-Hamann (voir section 2.3.3). Plusieurs valeurs de tensions V_b ont été utilisées (de -2 à +2 V avec un pas de 0.5 V). Nous montrons ici seulement des images à deux bias ± 1 V. La figure 4.8 montre les images STM simulées pour deux voltages $V_b = \pm 1$ V en utilisant le mode à courant constant où le courant tunnel I_t est proportionnel à la densité d'état locale de la surface à la position de la pointe. Par contre, plusieurs images STM simulées en utilisant le mode à hauteur constante sont illustrées dans l'annexe C permettent de faire le point sur la différence entre les deux modes.

Pour tous les modèles, le contraste STM montre une brillance située au nœud et au centre de la maille de surface. Cette brillance ne provient pas des atomes individuels mais plutôt des groupes d'atomes (sauf les modèles M10 et M7 où la brillance provient respectivement des atomes Ce et Pd existant à la surface).

La dépendance en bias est diverse entre les différents modèles. Pour le modèle M1, M4 et M5, les images sont invariantes pour $V_b = \pm 1$ V. Tandis que pour les modèles restants, la dépendance varie entre faible et importante selon le modèle. Les spots brillants vus dans les images du modèle M1 prennent une forme circulaire et proviennent des atomes Pd et Si formant la partie supérieure de la cage $Pd_{12}Si_6$ protubérante à la surface. La luminosité maximale au centre des spots correspond aux atomes de Si les plus élevés. On remarque aussi l'existence d'une certaine intensité reliant les cages séparées par une distance de $a/2$, résultant d'atomes de type Pd1 appartenant à des cages adjacentes. Pour le modèle M2, on observe un motif similaire avec une faible dépendance en bias et une variation de contraste importante. Lorsque les atomes de Si supérieurs sont retirés des cages $Pd_{12}Si_6$, comme dans les modèles M3 et M4 par exemple, les tâches brillantes arrondies deviennent plus rectangulaires et ont une forme plus carrée inclinée de 45° par rapport à l'axe c et provenant de 4 atomes Pd1 formant un motif carré de côté 2.92 Å. La lacune laissée par les atomes de Si manquants peut être vue à $V_b = 1$ V comme une petite dépression au centre des motifs carrés. Plusieurs modèles présentent une caractéristique similaire, avec une dépression plus ou moins prononcée au centre des spots brillants (Modèles M3, M5, M8, M9 et M11).

Certains autres modèles présentent un motif qui ne correspond pas à la structure obtenue expérimentalement. Ces modèles sont M7, M10 et M12 pour lesquels un contraste sombre est observé aux nœuds et au centre de la cellule unitaire de surface. Pour le modèle M7, les spots proviennent des atomes Pd appartenant à la cage Pd_{16} protubérante à la surface. Le modèle M12 présente une forte dépendance en bias. Cela montre que la structure de la surface ne peut pas être décrite par un plan corrugué déduit de la sélection des plans préservant les cages Pd_{16} à la surface.

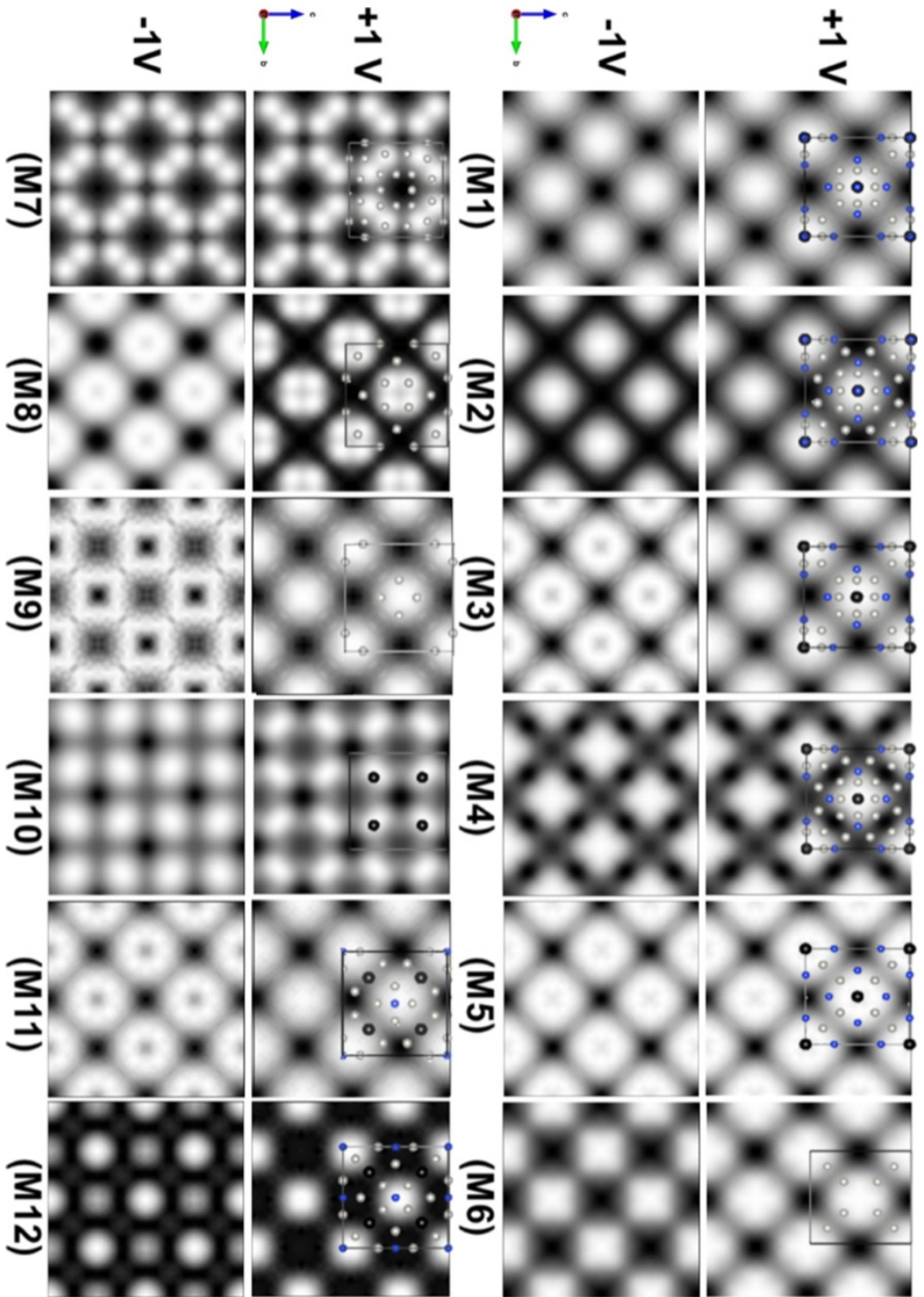


FIGURE 4.8 – Images STM simulées en utilisant le mode à courant constant pour tous les modèles de surface considérés pour deux voltages $V_b = \pm 1$ V. Une maille de surface est superposée avec le contraste des images pour $V_b = +1$ V. Rappel : Les atomes Ce, Pd et Si sont représentés en noir, gris et bleu respectivement. Ces images sont enregistrées avec une isodensité de $2 \times 10^{-4} e/\text{\AA}^3$.

4.3.3 Énergie de surface

L'énergie de surface pour chaque modèle a été évaluée, en adoptant l'approche décrite dans la section 2.58 du chapitre 2, en fonction des deux potentiels chimiques $\Delta\mu_{Si}$ et $\Delta\mu_{Pd}$ ($\Delta\mu_{Pd} \in [0; -1.14]$ et $\Delta\mu_{Si} \in [0; -3.80]$ eV). Nous rappelons que l'expression analytique de l'énergie de surface est donnée par l'Eq. 2.62 :

$$\gamma = a + b\Delta\mu_{Si} + c\Delta\mu_{Pd} \quad (4.1)$$

avec a, b et c sont définis dans la section 2.3.5 et ses valeurs sont données dans le tableau 4.2.

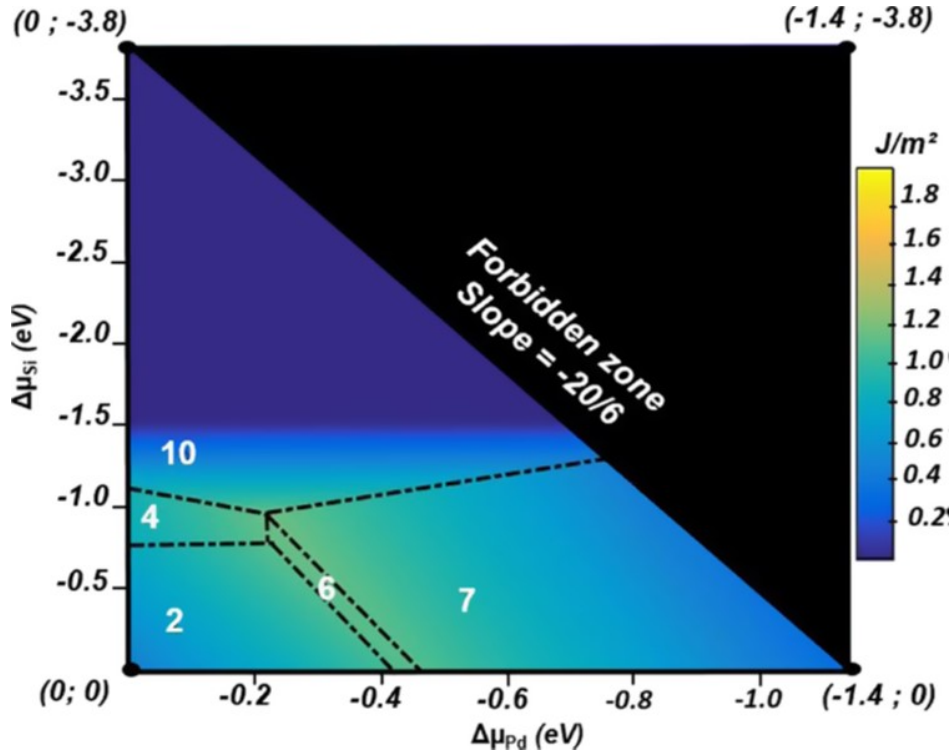


FIGURE 4.9 – Diagramme de phase en énergie de surface calculée pour la surface (100). Les modèles de surface les plus stables sont numérotés en blanc. Les lignes en pointillés indiquent la limite entre les modèles les plus stables de la carte du potentiel chimique.

Pour chaque modèle, nous obtenons un plan dans l'espace 3D ($\Delta\mu_{Pd}$, $\Delta\mu_{Si}$, γ). La méthode détaillée dans la section 2.3.5 nous amène à construire un diagramme de phase en énergie de surface (figure 4.9). Les modèles les plus stables sont le modèle M2 dans les limites des potentiels chimiques riches en Pd et en Si, le modèle M10 dans la limite pauvre en Si et le modèle M7 dans la limite pauvre en Pd. Les modèles M4 et M6 apparaissent également aux limites du domaine d'existence du modèle M2. Les minima de l'énergie de surface se situent entre 0.2 et 1.4 J/m^2 dans l'espace du potentiel chimique autorisé. Le modèle M10 possède le minimum d'énergie dans la limite du potentiel chimique pauvre en Si (0.2 J/m^2). Pour le modèle M7, le minimum est trouvé dans la limite pauvre en Pd avec des valeurs situées entre 0.2 et 0.4 J/m^2 . De même, le modèle M2 possède son minimum d'énergie dans les limites riches en Pd et Si (environ 0.4 J/m^2). Des valeurs légèrement supérieures sont trouvées pour les modèles M4 et M6 aux limites du domaine d'existence du modèle M2. Il est important de noter à ce stade que les terminaisons de surface des deux modèles M10 et M7 sont basés sur les cages Pd_{16} tandis que les autres modèles existant dans ce diagramme sont basés sur les cages $Pd_{12}Si_6$ (*i. e.* M2, M4 et M6).

Les valeurs des énergies de surface calculées dans ce travail dépendent sensiblement des approximations liées au calcul. Comme nous l'avons décrit dans la section 2.3.1 du chapitre 2, le choix

entre les deux approximations LDA et PBE conduit à des valeurs sensiblement différentes. Mais aussi le choix des autres potentiels modifie les résultats comme le montrent les travaux de Chen *et al.* [9]. Les valeurs ici sont utilisées juste pour faire une comparaison entre les modèles. Dans le cas où les interactions de vdW sont considérées, les énergies de surfaces de tous les modèles décalent de la même valeur (0.7 J/m^2). Les énergies de surface des éléments sont respectivement de 1.09, 1.33 et 1.43 J/m^2 pour Ce, Si et Pd [10].

À ce stade, en combinant les résultats issus du digramme de phase en énergie de surface et les images STM simulées, nous pouvons conclure dans un premier temps que le bon accord avec les observations expérimentales pour la structure (1×1) a lieu avec le modèle M2. Pour cela, dans la section qui suit nous allons exposer les résultats de structure électronique pour tous les modèles avec une spécification pour le modèle M2.

TABLEAU 4.2 – Tableau montrant les valeurs de a données en J/m^2 , b et c données en m^{-2} .

Modèle	a (J/m^2)	b (m^{-2})	c (m^{-2})
M1	1.144	-0.424	-0.565
M2	0.467	-0.424	-1.414
M3	1.269	-0.212	-0.565
M4	0.643	-0.212	-1.414
M5	1.338	-0.212	+0.282
M6	0.840	-0.212	-0.565
M7	1.634	+0.212	-1.131
M8	1.686	+0.212	-0.282
M9	2.176	+0.212	+0.565
M10	3.153	+0.636	+1.414
M11	2.580	+0.424	+1.414
M12	2.432	+0.212	+1.414

4.3.4 Structure électronique

La structure électronique des différents modèles de surface a été caractérisée en calculant la fonction de localisation électronique et les charges de Bader. La densité d'états de surface a été évaluée dans le cas du modèle M2.

Fonction de localisation électronique ELF et charge de Bader : La fonction de localisation électronique a été calculée pour tous les modèles de surface ainsi que pour le système massif (Annexe D). Pour le modèle M2, la figure 4.10 montre les valeurs prises par cette fonction dans le plan passant par les cages $Pd_{12}Si_6$ et perpendiculaire à la surface. Le plan passe par les atomes qui sont représentés à côté de la figure. Les valeurs numériques placées sur la figure indiquent les charges de Bader associées aux volumes de Bader des atomes considérés. Cette figure met en évidence la présence d'une liaison pendante associée à la présence d'atomes de Si de surface, dans le cas du modèle M2. Les calculs effectués sur les modèles M1, M5, M11 et M12 identifient également une liaison pendante associée à l'atome de Si qui protrude à la surface. Le tableau 4.3 montre les valeurs des charges de Bader des atomes de surface pour chaque modèle de surface en comparaison avec celles calculées dans le système massif pour les atomes correspondants. Rappelons que les atomes de Pd sont les plus électro-négatifs et gagnent en moyenne environ 0.42 e/at dans le volume, alors que Ce et Si sont électro-positifs et libèrent respectivement 1.54 et 0.64 e/at . Nous allons voir comment ces valeurs de charge évoluent quand les atomes sont en surface en les comparant avec les valeurs calculées dans chaque modèle à part :

- Dans le modèle M1 où les cages $Pd_{12}Si_6$ sont préservées à la surface sans aucune contribution des cages Pd_{16} , on remarque que les charges de Bader des atomes en surface Si ($+0.68$

e/at) et Ce1 (+1.52 e/at) restent inchangées par rapport aux valeurs calculées dans le volume. Par contre, on remarque une légère variation de charge de Bader des atomes Pd1 (-0.38 e/at) en surface par rapport à celle trouvée en volume pour le même type d'atome (-0.45 e/at).

- Dans le modèle M2 où les cages $Pd_{12}Si_6$ sont préservées à la surface avec une contribution d'atomes Pd2 provenant des cages Pd_{16} , la charge de Bader pour les atomes Ce1 (+1.56 e/at) reste toujours inchangée par rapport à la valeur trouvée dans le volume, celle des atomes Si (+0.56 e/at) en surface diminue de 0.12 e/at , celle des atomes Pd1 (-0.41 e/at) est conservée tandis que celle des atomes Pd2 (-0.28 e/at) augmente de 0.1 e/at par rapport à sa valeur dans le volume.
- Dans le modèle M3 où les atomes Si en surface sont retirés par rapport au modèle M1, on remarque aussi que la charge de Bader des atomes Ce1 (+1.51 e/at) reste toujours constante tandis que celles des atomes Pd1 et Si subissent une énorme variation : la charge de Bader des atomes Pd1 (-0.93 e/at) et des atomes Si (+1.25 e/at) en surface a doublé par rapport aux valeurs dans le volume (-0.45 et +0.64 e/at respectivement). Rappelons que pour ce modèle, les atomes Si sont ceux qui sont les plus proches de la surface donc qui sont situés dans le plan équatorial des cages $Pd_{12}Si_6$.
- Dans le modèle M4 où les atomes Si en surface sont retirés par rapport au modèle M2, la charge de Bader des atomes Ce1 (+1.52 e/at) est conservée alors que les charges de Bader des atomes Pd1, Pd2 et Si (les mêmes Si du modèle M3) sont modifiées : les charges de Bader des atomes Pd1 et Pd2 (respectivement -0.75 et -1.22 e/at) ont diminué de l'ordre de 0.3 et 0.84 e/at respectivement, tandis que la charge des atomes Si (+2.19 e/at) a massivement augmenté par rapport aux valeurs trouvées dans le système massif.
- Dans le modèle M5 qui représente le plan équatorial des cages $Pd_{12}Si_6$ et le toit des cages Pd_{16} à la fois, la charge de Bader des atomes Ce1 (+1.60 e/at) reste conservée avec un timide changement des charges de Bader des atomes Pd1 (-0.55 e/at) et Si (+0.50 e/at) : une diminution de l'ordre de 0.1 et 0.14 e/at respectivement par rapport aux valeurs trouvées dans le système massif.
- Dans le modèle M6 où les atomes Pd2 sont rajoutés à la surface du modèle M5, les charges de Bader pour tous les atomes de surface semblent assimilables à la configuration trouvée dans le volume : les charges de Bader des atomes Pd2, Si et Ce1 restent inchangées avec des valeurs -0.32, +0.66 et +1.55 e/at respectivement alors que celle des atomes Pd1 (-0.53 e/at) a diminué légèrement de l'ordre de 0.08 e/at .
- Dans le modèle M7 dont la surface correspond au toit des cages Pd_{16} uniquement, la charge de Bader des atomes Ce2 (+1.55 e/at) garde sa valeur tandis que celles des atomes Pd1, Pd2 et Si changent : les charges des atomes Pd1 (-0.21 e/at) et Pd2 (-0.28 e/at) augmentent cette fois, au contraire des cas précédents où ils ont diminué, de l'ordre de 0.24 et 0.1 e/at respectivement. Celle des atomes Si (+0.51 e/at) diminue de 0.13 e/at .
- Dans le modèle M8 où les atomes Pd1 les plus externes sont retirés du modèle M7, les charges de Bader des atomes Ce2 (+1.53 e/at) et Pd2 (-0.38 e/at) reste la même. La charge des atomes Pd1 (-0.31 e/at) augmente de l'ordre de 0.13 e/at . Dans ce modèle, deux types de Si existent : le premier type, dont la charge a augmenté à +0.76 e/at , est attaché à une cage $Pd_{12}Si_6$ située en dessus mais qui est tronquée lors de la formation du modèle M8 et le deuxième type, dont la charge a diminué à +0.59 e/at , est attaché à une autre cage $Pd_{12}Si_6$ existant dans le volume.
- Dans le modèle M9, que l'on peut déduire du modèle M8 en retirant les atomes Pd1 de surface, la charge de Bader des atomes Ce2 (+1.52 e/at) est la même que celle du volume. Les atomes Pd2 de surface voient leur charge de Bader diminuer légèrement par rapport à celle du volume (-0.09 e/at). Les atomes de Si de surface portent des charges égales à +0.88 et +0.47 e/at , comme dans le modèle M8.

- Dans le modèle M10 où les atomes Ce2 sont rajoutés à la surface du modèle M4, on remarque une diminution de l'ordre de $0.1 e/at$ et $0.17 e/at$ des charges de Bader des atomes Ce2 ($+1.41 e/at$) et Pd1 ($-0.62 e/at$) respectivement tandis que celles des atomes Pd2 ($-0.36 e/at$) et Si ($+0.62 e/at$) restent inchangées. Ici, les atomes Si sont situés dans le plan équatorial des cages $Pd_{12}Si_6$.
- Dans le modèle M11 qui peut être déduit du modèle M2 en rajoutant des atomes Ce2 à la surface, ou bien du modèle M10 en rajoutant les atomes de Si à la surface, on remarque que les charges de Bader des atomes Ce2 ($+1.43 e/at$) et Pd1 ($-0.60 e/at$) ont diminué du même ordre de grandeur que le modèle M10 tandis que celle des atomes Si ($+0.25 e/at$) ont diminué de $0.34 e/at$ par rapport aux valeurs trouvées dans le système massif. La charge de Bader des atomes Pd2 est inchangée ($-0.37 e/at$) dans ce modèle.
- Dans le modèle M12 où des atomes Si appartenant aux cages situées en dessus de la surface sont rajoutés à la surface du modèle M11, les charges de Bader des atomes Ce2 ($+1.49 e/at$) ne sont pas modifiées tandis que celles des atomes Pd1 ($-0.61 e/at$), Pd2 ($-0.61 e/at$) et Si ($+0.25 e/at$) le sont : une diminution de charge de Bader a lieu de l'ordre 0.16 , 0.23 et $0.40 e/at$ respectivement.

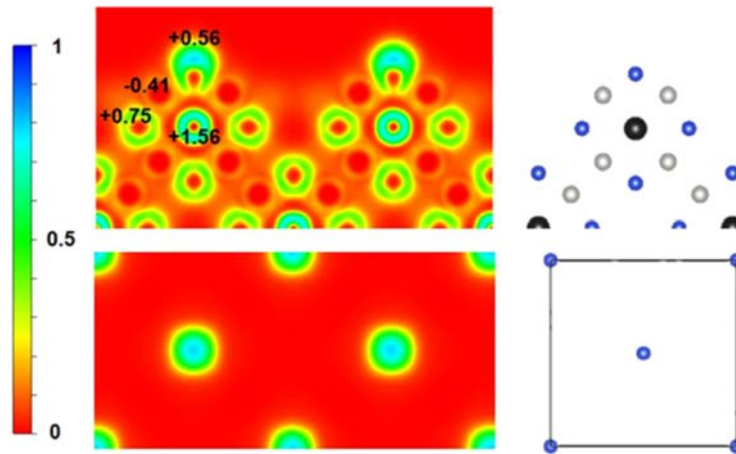


FIGURE 4.10 – Schéma représentatif de la fonction de localisation électronique ELF pour le modèle M2 avec les charges de Bader des atomes de surface correspondants.

À ce stade, nous pouvons constater d'une manière générale que la charge des atomes de Ce est similaire pour tous les modèles de surface, avec une valeur similaire à celle calculée dans le système massif. En particulier, la charge sur les atomes de Si situés au sommet des cages $Pd_{12}Si_6$ dans les modèles M1 et M2 est similaire à la valeur trouvée dans le cas du système massif et il en va de même pour les atomes de Pd voisins. Pour le modèle M2, la charge de l'atome Pd2 diminue légèrement par rapport à la valeur du système massif. Cependant, lorsque ces atomes de Si qui protrudent en surface sont supprimés des modèles M1 et M2 conduisant aux modèles M3 et M4 respectivement, les charges de Bader augmentent considérablement. Elles atteignent $-0.93 e/at$ et $+1.25 e/at$ pour le modèle M3 pour les atomes Pd et Si respectivement et $-0.75 e/at$, $-1.22 e/at$ et $+2.19 e/at$ pour le modèle M4 pour les atomes Pd1, Pd2 et les atomes Si proches de surface respectivement. Cette augmentation peut contribuer à la déstabilisation de surface. On voit massivement cette augmentation aussi dans les atomes Pd1 des modèles M12, M11, M10 où la charge atteint environ $0.6 e/at$ contre une diminution de charge d'atome Si dans les modèles M11 et M12 (environ $+0.23 e/at$). Dans les modèles dont la terminaison de surface est basée sur les cages Pd_{16} , l'augmentation a lieu pour les atomes Si où la charge atteint environ $+0.8 e/at$ (modèle M9 et M8).

Densité d'état DOS : La densité d'états de surface a été calculée uniquement pour le modèle M2. La figure 4.11 illustre la contribution des atomes de type Pd1, Pd2 et Si à la DOS, dans le cas du mo-

TABLEAU 4.3 – Les charges de Bader des atomes de surface pour les différents modèles. Rappel : la charge de Bader correspond à $\Delta Q_X = Q_X^{isol} - Q_X^{slab}$ avec Q_X^{isol} est le nombre d'électrons pour un atome isolé X et Q_X^{slab} est le nombre d'électrons de cet atome à la surface du slab. La première ligne du tableau correspond aux charges de Bader des atomes correspondants en volume.

Model	Pd1	Pd2	Si	Ce1	Ce2
Volume	-0.45	-0.38	+0.64	+1.59	+1.51
M1	-0.38	-	+0.68	+1.52	-
M2	-0.41	-0.28	+0.56	+1.56	-
M3	-0.93	-	+1.25	+1.51	-
M4	-0.75	-1.22	+2.19	+1.52	-
M5	-0.55	-	+0.50	+1.60	-
M6	-0.53	-0.32	+0.66	+1.55	-
M7	-0.21	-0.28	+0.51	-	+1.55
M8	-0.31	-0.38	+0.76/+0.59 ¹	-	+1.53
M9	-	-0.47	+0.88/+0.47	-	+1.52
M10	-0.62	-0.36	+0.62	-	+1.41
M11	-0.60	-0.37	+0.25	-	+1.43
M12	-0.61	-0.61	+0.23/+0.28	-	+1.49

dèle M2. Pour chaque type d'atomes, on observe trois lignes correspondant à la (DOS) des mêmes atomes dans (i) le volume calculée dans la section 3.3.3 du chapitre 3, (ii) le volume du slab ainsi que (iii) à la surface. En comparant les DOS des atomes en volume de la maille et en volume du slab, on constate une faible différence due à l'épaisseur du slab. Dans la suite, on compare donc les DOS partielles en surface et à l'intérieur du slab et on ne se réfère pas aux (DOS) du bulk. Comparons maintenant les contribution DOS de chaque type d'atomes en volume du slab et en surface. Pour les atomes Pd1 en volume du slab, la largeur de la bande d est de l'ordre de 6 eV. Cette largeur diminue légèrement du côté de la bande de valence quand les atomes sont en surface. Cette diminution est assimilée à la diminution du nombre de proches voisins des atomes en surface. Dans la bande d des atomes Pd2, les variations sont plus importantes. Quand ces atomes sont en volume, on remarque que cette bande est formée de deux sous-bandes dont les pics sont situés autour de 4 eV et 2.5 eV dans la bande de valence avec une dépression située à 3.5 eV. On peut mesurer une largeur de bande globale de l'ordre de 6 eV. En surface, la première sous-bande disparaît totalement et on voit plutôt une seule bande plus importante située autour de 1.5 eV au dessous du niveau de Fermi. On mesure donc un décalage de l'ordre de 2 eV par rapport à la dépression existant dans la DOS du volume du slab. La largeur globale de cette bande a diminué de l'ordre de 1.5 eV. Pour les atomes Si, on observe principalement deux bandes très étendues (états p) dans deux bandes de valence et de conduction. Dans le cas où ces atomes sont dans le volume du slab, les deux bandes sont situées autour de 5.5 et 3.5 eV dans les bandes de valence et de conduction respectivement. Lorsque ces atomes de Si protrudent à la surface, ces deux s'approchent vers le niveau de Fermi autour de 3.5 et 1 eV dans les bandes de valence et de conduction respectivement. Cela est aussi dû à la perte de proches voisins qui entourent les atomes Si (principalement les atomes des cages $Pd_{12}Si_6$).

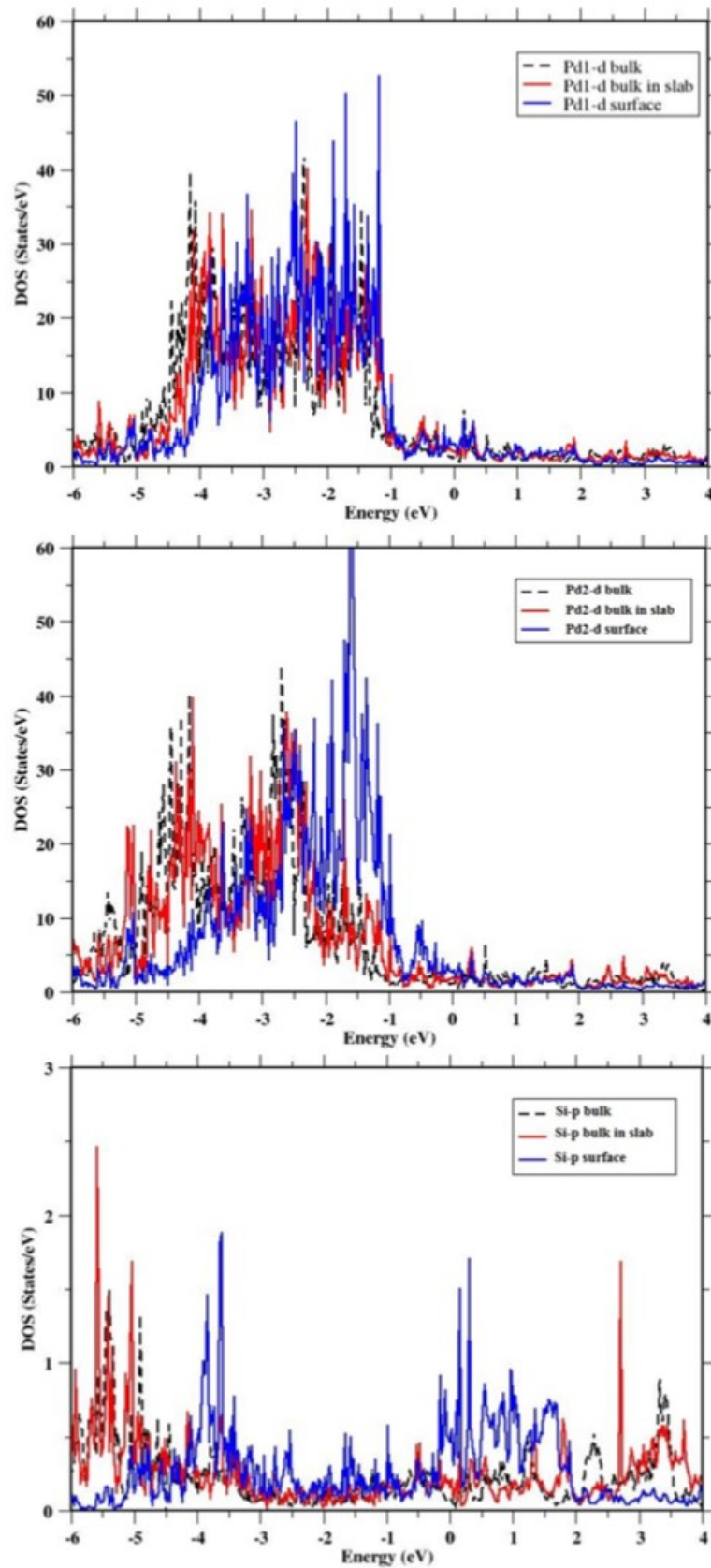


FIGURE 4.11 – Densité d'états de la terminaison du modèle M2 résolue en atome (Pd1, Pd2 et Si) en comparaison avec celles des mêmes atomes en volume du slab et en volume de la maille élémentaire.

4.4 Discussion

D'après les résultats expérimentaux, nous avons conclu que les plans de la surface (1×1) sont séparés par une seule hauteur de marche de $6.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ correspondant à $a/2$ où a est le paramètre de maille, ce qui suggère que la terminaison de surface consiste en un seul type de plans spécifiques existant dans la structure du volume. Nous avons remarqué aussi qu'il existe un décalage de $a/2\sqrt{2} \sim 4.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$ entre deux rangées atomiques appartenant à deux terrasses adjacentes de structure (1×1). Ce qui montre que la terminaison de ces surfaces est formée par des plans existant dans le volume et intercepte les cages $Pd_{12}Si_6$ qui forment un sous-réseau *fcc*. La résolution atomique n'est pas atteinte par les images STM. On voit plutôt des agrégats atomiques apparaissant comme une seule protubérance brillante dans les images STM distribués selon un réseau carré de paramètre $8.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$ correspondant à $a/\sqrt{2}$.

Pour déterminer la structure atomique plus précisément, des calculs DFT ont été effectués en testant 12 modèles de surface possibles construits par troncature du volume. Parmi ces modèles, il y a ceux qui préservent les cages et d'autres qui laissent des cages tronquées en surface. Les images STM simulées ont été calculées pour chaque modèle de surface avec les deux bias positifs et négatifs ($\pm 1 \text{ V}$). En comparant ces images simulées avec les images obtenues expérimentalement qui ne présentent aucune dépendance en bias importante, nous avons conclu que certains modèles de surface peuvent être exclus parce que leurs motifs géométriques sont complètement différents de ceux observés expérimentalement en STM. Ces modèles sont les modèles M7, M9, M10 et M12 qui sont basées sur les cages Pd_{16} . Les modèles M3, M5, M8 et M11 montrent une certaine dépendance en bias avec une dépression plus ou moins prononcée au centre de la protubérance brillante en bias négatif. Cette caractéristique est absente au niveau des images expérimentales. Les protubérances brillantes ont une forme plus carrée dans les modèles M4, M5 et M6 en comparaison avec la protubérance expérimentale qui a une forme circulaire. En plus, le modèle M6 montre une forte dépendance en bias.

Rappelons que la maille du réseau carré de surface est décalée de la moitié de la maille élémentaire de surface entre deux surfaces adjacentes de structure (1×1). Ceci ne peut être expliqué que si la surface se forme au niveau des couches atomiques en préservant ou en interceptant les cages $Pd_{12}Si_6$ qui forment un sous-réseau *fcc*, mais serait incohérente si la surface apparaissait au niveau des couches atomiques en préservant ou en interceptant les cages Pd_{16} qui forment un sous-réseau cubique simple. Par conséquent, les modèles M7, M8 et M9 sont certainement exclus. En résumant toutes ces informations, le bon accord obtenu pour les modèles M1 et M2, mais nous ne pouvons pas exclure totalement les modèles M3, M4, M6 et M11 sur cette base.

Pour compléter l'étude précédente, les énergies de surface des terminaisons des différents modèles ont été calculées en fonction des potentiels chimiques de deux des éléments constitutifs Si et Pd. Les modèles les plus stables sont le modèle M2 dans les limites de potentiel chimique riches en Pd et en Si, le modèle M10 dans la limite pauvre en Si et le modèle M7 dans la limite pauvre en Pd. Les modèles M4 et M6 apparaissent également à la limite du domaine d'existence du modèle M2 et ont des énergies de surface plus élevées. Cela concorde avec le fait que ces modèles sont des dérivés du modèle M2, obtenus en retirant les atomes de Si supérieurs (modèle M4) puis les atomes Pd1 supérieurs (modèle M6). Les valeurs d'énergie de surface les plus basses sont trouvées pour le modèle M10. Cependant, le modèle M10 ainsi que le modèle M7 peuvent être exclus en toute sûreté en se basant sur l'analyse des images STM simulées.

La combinaison de données expérimentales, d'images STM simulées et d'énergies de surface calculées permet de converger vers le modèle M2 en tant que meilleur modèle parmi tous les modèles considérés ici, décrivant la terminaison de surface (1×1). Les cages $Pd_{12}Si_6$ sont conservées dans ce modèle et les atomes de Si qui protrudent à la surface ont une charge de Bader non modifiée par rapport aux atomes en volume correspondants. La surface est davantage stabilisée par des atomes supplémentaires de Pd2, ce qui la rend plus compacte. Ces atomes supplémentaires de Pd2 ont les distances interatomiques les plus courtes avec les atomes de Si (2.43 \AA) et doivent donc être

fortement liés. Le fait que la surface préserve les cages de $Pd_{12}Si_6$ plutôt que celles de Pd_{16} peut également être lié à une liaison plus forte entre les atomes de Si et de Pd, comme le révèle la fonction ELF, stabilisant la cage.

Comme nous avons dit dans l'introduction (section 4.1), une récente étude a été effectuée concernant la surface du clathrate type I $Ba_8Au_6Ge_{40}$. Bien qu'ils s'agissent de composés à cage, les deux systèmes sont très différents d'un point de vue chimique, l'un étant un composé à base de Ge (système à liaison covalente), tandis que l'autre est à base de Pd (système à liaison métallique). Dans le cas de $Ba_8Au_6Ge_{40}$, les cages hôtes en Ge dopé Au sont également conservées à la surface, mais des atomes de surface de Ba supplémentaires doivent également être présents pour stabiliser la surface. Des simulations numériques ont montré que la surface est effectivement stabilisée électroniquement par ces atomes Ba protubérant à travers un transfert de charge vers les atomes de Ge et de Au, saturant les liaisons pendantes formées à la surface. Le mécanisme de transfert de charge est différent dans $Ce_3Pd_{20}Si_6$, se produisant des atomes de Si (et Ce) vers des atomes de Pd plus électronégatifs. Les cages sont aussi préservées à la surface mais sans la nécessité d'atomes de surface supplémentaires invités, ici les atomes de Ce. Une certaine localisation des électrons existe à la position des atomes de surface de Si, mais leur charge de Bader est quasiment similaire à celle des atomes de volume correspondants. Par conséquent, le mécanisme de stabilisation est légèrement différent dans les deux systèmes. Nos résultats montrent que, malgré le fait que le composé cage à base de Pd soit clairement métallique, les interactions entre les atomes Pd et Si sur la structure de la cage semblent influencer la structure de surface. Cela conduit à une surface fortement corrugée avec une périodicité subnanométrique de $a/\sqrt{2} \sim 8.8 \text{ \AA}$ entre des protubérances constituées d'ensembles atomiques de Pd/Si.

4.5 Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons présenté une étude détaillée pour déterminer la structure atomique et électronique de la surface (100) du composé à cage $Ce_3Pd_{20}Si_6$ monocristallin. Expérimentalement la structure et la chimie de cette surface ont été étudiées par STM, LEED et XPS. Deux types de terrasses ont été trouvées définissant deux structures de surface : la structure simple (1×1) obtenue après un recuit à partir de 823 K et la structure reconstruite (2×2) obtenue après un recuit entre 723 et 823 K. Cette dernière est donc métastable. Les images STM obtenues montrent une parfaite cristallisation de la surface pour les deux structures. La résolution atomique n'a pas été atteinte. Les images STM montrent plutôt une distribution périodique d'agrégats atomiques.

Des calculs DFT ont été effectués pour déterminer la structure de la surface (1×1). Douze modèles de surface ont été construits par troncature du volume. Les terminaisons de surface de ces modèles sont basées sur les deux cages $Pd_{12}Si_6$ et Pd_{16} . Certains préservent les cages tandis que d'autres exposent des cages tronquées. En combinant les résultats expérimentaux avec les résultats numériques, notamment les images STM simulées et les énergies de surface, la meilleure correspondance est obtenue pour un modèle qui préserve les cages $Pd_{12}Si_6$, des atomes supplémentaires de Pd (Pd_2) étant présents à la surface de telle sorte à augmenter la densité atomique à la surface. Malgré le caractère métallique du composé, les interactions entre les atomes Pd et Si influencent la structure de surface.

Nous avons obtenu donc une nanostructuration périodique de la surface avec une corrugation élevée. Cette caractéristique peut être exploitée pour utiliser la surface comme un patron afin d'élaborer des couches minces en fonctionnalisant sa surface par des molécules organiques. Le chapitre suivant contient une étude dédiée à la fabrication de nanostructures sur des substrats métalliques simples et complexes y compris la surface (100) du $Ce_3Pd_{20}Si_6$.

4.6 Références

- [1] F. Abdel-Hamid, M.-C. de Weerd, J. Ledieu, É. Gaudry, and V. Fournée. Investigation of the (100) surface of the $Ce_3Pd_{20}Si_6$ intermetallic cage compound. *J. Phys. Chem. C*, 123(19) :12355–12366, 2019. [74](#)
- [2] K. Anand, C. Allio, C. Krellner, H. D. Nguyen, M. Baitinger, Y. Grin, J. Ledieu, V. Fournée, and É. Gaudry. Charge balance controls the (100) surface structure of the $Ba_8Au_{5.25}Ge_{40.75}$ clathrate. *J. Phys. Chem. C*, 122(4) :2215–2220, 2018. [74](#)
- [3] K. Anand, H. D. Nguyen, M. Baitinger, C. Allio, C. Krellner, Yu. Grin, J. Ledieu, V. Fournée, and É. Gaudry. $Ba_8Au_{5.25}Ge_{40.75}$ (110) : A nano-caged surface electronically controlled by Barium and Gold adatoms. *J. Phys. Chem. C*, 122(51) :29298–29306, 2018. [74](#)
- [4] M. Armbrüster, R. Schlögl, and Y. Grin. Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis—a quickly developing field. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 15(3) :034803, 2014. [74](#)
- [5] A. P. Tsai, S. Kameoka, K. Nozawa, M. Shimoda, and Y. Ishii. Intermetallic : A pseudoelement for catalysis. *Acc. Chem. Res.*, 50 :2879–2885, 2017.
- [6] T. Kojima, S. Kameoka, S. Fujii, S. Ueda, and A. P. Tsai. Catalysis-tunable heusler alloys in selective hydrogenation of alkynes : A new potential for old materials. *Sci. Adv.*, 4 :eaat6063, 2018.
- [7] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl, and Y. Grin. $Al_{13}Fe_4$ as a low-cost alternative for palladium in heterogeneous hydrogenation. *Nat. Mater.*, 11 :690–693, 2012. [74](#)
- [8] K. Chan, M. Miller, and X. Peng. First-principles computational study of hydrogen storage in silicon clathrates. *Mater. Res. Lett.*, 6 :72–78, 2018. [74](#)
- [9] M. Chen, H.-Y. Ko, R. Remsing, M. Calegari Andrade, B. Santra, Z. Sun, R. Selloni, A. nd Car, M. Klein, J. Perdew, and W. Xifan. Ab initio theory and modeling of water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 114 :10846–10851, 2017. [86](#)
- [10] R. Tran, Z. Xu, B. Radhakrishnan, D. Winston, W. Sun, K.A. Persson, and S.P. Ong. Surface energies of elemental crystals. *Sci. Data*, 3 :160080, 2016. [86](#)

Chapitre 5

Étude de la croissance moléculaire sur des surfaces complexes

Sommaire

5.1 Introduction	96
5.2 Le fullerène C₆₀ et son dérivé (PTBC)	96
5.3 Auto-assemblage sur des substrats simples	97
5.3.1 Monocouche de PTBC auto-assemblée sur Cu(111)	97
5.3.2 Monocouche de PTBC auto-assemblée sur Au(111)	103
5.4 Auto-assemblage sur des substrats complexes	107
5.4.1 Dépôt moléculaire sur la surface (100) du monocristal Ce ₃ Pd ₂₀ Si ₆	107
5.4.2 Dépôt moléculaire sur des surface 5f quasicristallines	112
5.5 Conclusion	123
5.6 Références	126

5.1 Introduction

Après l'étude dans le chapitre précédent de la structure atomique et électronique de la surface (100) du monocristal $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$, l'objectif du présent chapitre est d'étudier la possibilité d'utiliser cette surface comme patron pour l'auto-assemblage moléculaire. En effet, la nanostructuration de la surface obtenue avec une corrugation élevée pourrait favoriser l'adsorption des molécules selon un arrangement spécifique au substrat.

L'étude est ensuite étendue pour utiliser des substrats cristallins complexes notamment les phases icosaédriques $i\text{-AlCuFe}$ et $i\text{-AgInYb}$. On rappelle que l'étude de la croissance des films minces sur les surfaces quasicristallines n'est pas une chose nouvelle. L'épitaxie sur des Qcs a été largement étudiée en déposant des molécules ou des atomes afin d'obtenir des couches minces aperiodiques.

Dans un premier temps, sont exposés les résultats concernant le dépôt de molécules sur des substrats cristallins simples, spécifiquement les surfaces $\text{Cu}(111)$ et $\text{Au}(111)$. Nous montrons dans une seconde partie les résultats issus de dépôts des molécules PTBC et C_{60} sur la surface (100) du $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$. Les dépôts réalisés sur les surfaces quasicristallines $i\text{-AlCuFe}$ et $i\text{-AgInYb}$ sont ensuite montrés, dans une troisième partie, en utilisant la molécule PTBC. Une discussion et une conclusion sont énoncées à la fin de ce chapitre. Nous commençons donc par une introduction des systèmes moléculaires utilisés dans cette étude et qui sont : fullerène C_{60} et (PTBC).

5.2 Le fullerène C_{60} et son dérivé (PTBC)

Les fullerènes sont une famille de molécules qui a été découverte lors d'expériences visant à comprendre les mécanismes par lesquels les molécules de carbone à longue chaîne se forment dans l'espace interstellaire et les enveloppes circumstellaires. De formule empirique $\text{C}_{2(10+n)}$, ces molécules existent sous forme de cluster basé sur un pavage de pentagones et d'hexagones. Pour $n=20$, on aura le fullerène C_{60} le plus stable qui a été découvert par Kroto *et al.* [1] en 1985. Le prix Nobel de chimie leur a été attribué en 1996 pour souligner l'importance de cette découverte. Cette molécule a été préparée en vaporisant du graphite par irradiation laser. La molécule est constituée de 12 pentagones et 20 hexagones. Elle est nommée aussi buckminsterfullène en raison de sa ressemblance aux dômes géodésiques créés par Buckminster Fuller (figure 5.1a).

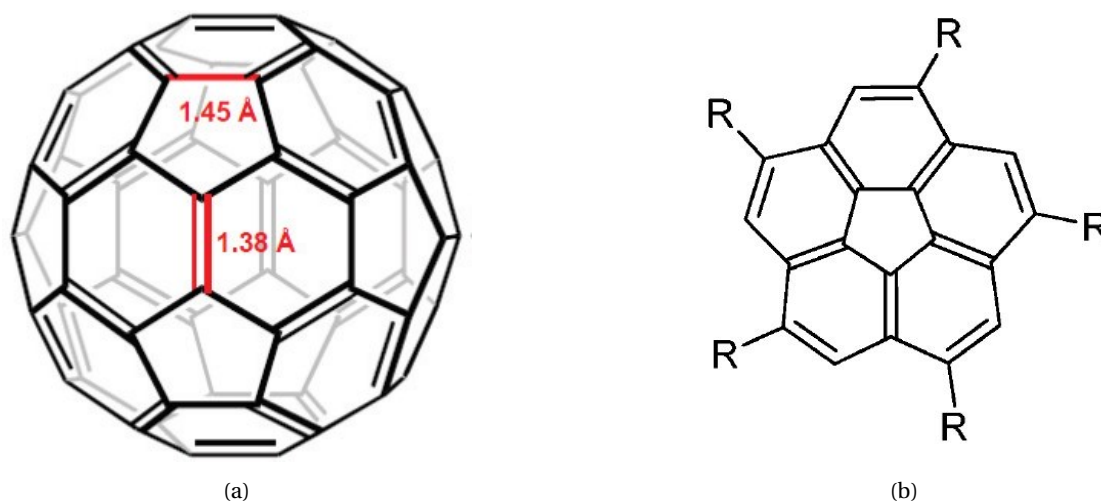


FIGURE 5.1 – Représentation schématique des molécules utilisées dans notre étude : (a) molécule fullerène C_{60} , d'après [2] et (b) les deux dérivés de la molécule C_{60} corannulène $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$ et 1, 3, 5, 7, 9 penta-tert-butyl-corannulène (PTBC) si le groupe fonctionnel R correspond aux groupes —H et tert-butyle de formule $\text{—C}(\text{CH}_3)_3$ respectivement, d'après [3].

Deux distances caractéristiques C—C peuvent être trouvées dans cette molécule, la longueur des côtés des pentagones et celle existant entre deux hexagones adjacents étant différente. De nombreuses études expérimentales et théoriques montrent que ces deux liaisons sont légèrement différentes [4–6]. La structure électronique révélée par R. C. Haddon *et al.* [7] dépend fortement de la courbure entre trois atomes de carbone dans la molécule. Lorsque l'angle pyramidal entre trois atomes varie, une réhybridation des orbitales électroniques π et σ se déroule. Dans le graphite, le caractère π existe. Quand la courbure augmente, le nombre d'atomes de carbone diminue et par suite le caractère σ s'accroît. Par conséquent, les fullerènes présentent une hybridation intermédiaire entre l'hybridation du graphite sp^2 et celle du diamant sp^3 [8].

Dans la figure 5.1b, nous pouvons visualiser la forme géométrique de la molécule corannulène lorsque R correspond à un groupe —H. Cette molécule polycyclique et aromatique est donc un dérivé de la molécule C_{60} où on extrait 20 atomes de carbone consistant en une face pentagonale entourée par 5 hexagones. Les atomes de carbone situés en périphérie de chaque hexagone sont donc liés à un groupe —H. Contrairement aux hydrocarbures aromatiques polycycliques plans, la molécule de corannulène est courbe et possède un moment dipolaire aussi élevé que 2.1 Debye, résultant des différentes densités électroniques sur ses surfaces concaves et convexes [9]. Dans le cas où le groupe R correspondrait à tert-butyle de formule $—C(CH_3)_3$, on aura la molécule 1, 3, 5, 7, 9 penta-tert-butyl-corannulène abrégée (PTBC)¹. La taille de cette molécule est de l'ordre de 12.5 Å selon l'équipe qui a synthétisé cette molécule [10].

5.3 Auto-assemblage sur des substrats simples

La procédure du dépôt de molécules a été initiée sur des substrats cristallins simples afin de déterminer les paramètres de dépôt. Rappelons que le dépôt est réalisé à l'aide de creusets en tantale fabriqués manuellement qui sont chauffés par effet joule pour évaporer les molécules. Le contrôle de la quantité de molécules déposées s'effectue donc en surveillant leur température et la durée du dépôt. Les surfaces Cu(111) et Au(111) ont été préparées après une courte durée de sputtering (environ 15 min) suivie d'un recuit à des températures 773 K durant environ 20 min. Les clichés LEED montrent une bonne cristallisation de la surface sous un réseau hexagonal et les images STM montrent une morphologie en marches et terrasses avec une FFT compatible avec les clichés LEED.

5.3.1 Monocouche de PTBC auto-assemblée sur Cu(111)

Dans cette partie, nous allons faire une comparaison entre le travail déjà publié et les résultats LEED et STM que nous avons obtenu dans cette thèse concernant le dépôt de PTBC sur Cu(111). Regardons d'abord le PTBC sur Cu(111) dans la littérature.

PTBC sur Cu(111) dans la littérature : L'auto-assemblage de la molécule PTBC a été étudiée sur la surface hexagonale Cu(111) par Guillermet *et. al* [11]. Le dépôt de PTBC sur Cu(111) à température ambiante suivi d'un recuit à 373 K durant une heure conduit à la formation de deux types d'assemblages différents observés par STM à une température de 77 K. Le premier domaine supra-moléculaire est constitué de trimères de PTBC dans lesquels les molécules sont imagées sous une forme pentagonale, partageant une arête commune deux à deux (figure 5.2a). La formation de ces trimères est interprétée par les auteurs comme un moyen de lever la frustration liée à l'incompatibilité de symétrie entre les molécules pentagonales et le substrat hexagonal. Six de ces trimères forment un motif hexagonal autour d'une molécule isolée. Ces monomères apparaissent sous une forme soit pentagonale soit hexagonale, selon la position exacte de la molécule à l'intérieur de la cavité formée par les six trimères. Cette apparence hexagonale de la molécule PTBC est expliquée par une situation dans laquelle la molécule oscille entre deux orientations particulières par

1. Cette molécule a été synthétisée au sein du laboratoire Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales CEMES CNRS UPR 8011.

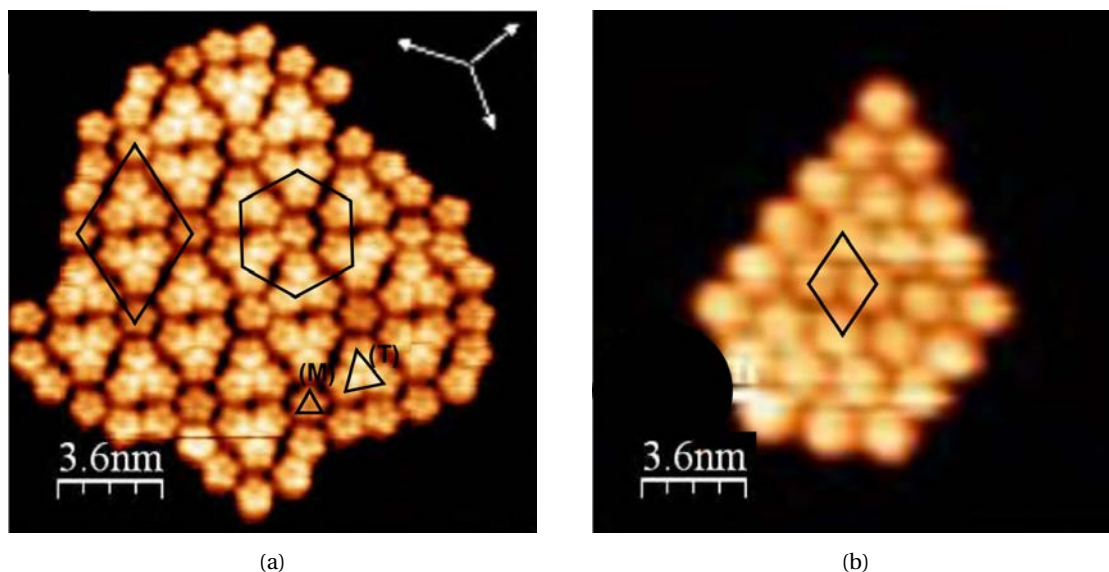


FIGURE 5.2 – Images STM expérimentales ($18 \times 18 \text{ nm}^2$, $V_b = -1.1 \text{ V}$, $I_t = 0.175 \text{ nA}$) extraites des travaux de Guillermet *et al.* [11] et montrant deux types d'assemblage différents de la molécule PTBC sur la surface Cu(111) : (a) Image STM d'un domaine d'assemblage de la molécule PTBC sur la surface Cu(111) enregistrée à 5 K et montrant une répartition des monomères et des trimères (b) La structure en nid d'abeilles obtenue dans notre étude en dosant une monocouche de la molécule PTBC sur la surface Cu(111) à une température ambiante de recuit.

rapport au substrat, tournées de $\pi/5$ et translattées d'une distance interatomique du substrat. Le deuxième domaine supramoléculaire est une structure hexagonale en nid d'abeilles de paramètre de maille $12.3 \pm 0.6 \text{ \AA}$ (figure 5.2b). Dans cette structure, chaque molécule a une apparence circulaire, ce qui suggère que les molécules n'ont pas d'orientation particulière par rapport au substrat et peuvent tourner sur elles-mêmes avec un temps caractéristique très court par rapport au temps de balayage de la pointe STM au-dessus de la molécule dans les conditions d'observation, c'est-à-dire à 77 K. Dans les deux types de domaine, la hauteur apparente des PTBC vaut $2.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Nous allons maintenant voir la différence avec nos résultats.

PTBC sur Cu(111) dans notre travail : Dans notre travail, nous avons effectué le dépôt de PTBC sur Cu(111) dans plusieurs conditions. D'abord, nous avons effectué un dépôt à l'ambiante c'est-à-dire sans chauffer le substrat. Le cliché de diffraction LEED montre, dans un premier temps, l'existence de 12 spots à basses énergies (entre 5 et 8 eV) et qui sont très diffus jusqu'à 30 eV. À très haute énergie, on voit les spots correspondant au substrat. Les 12 spots correspondent donc à deux domaines supramoléculaires rotationnels, nommés (D1) et (D4), de structures hexagonales dont l'angle entre les vecteurs de base est de l'ordre de $30 \pm 3^\circ$ comme nous avons mesuré en LEED (figure 5.3a). Les clichés de diffraction varient lorsqu'on déplace l'échantillon par rapport au canon d'électron du LEED, très certainement parce que le flux de la source moléculaire (et donc taux de couverture résultant de l'exposition) n'est pas homogène sur la surface de l'échantillon. On voit plutôt des clichés LEED qui montrent l'existence de 24 tâches de diffraction, soit 4 domaines rotationnels hexagonaux, notés (D1) à (D4) comme les montrent les figures 5.3b et 5.3c. Ces observations sont assimilées à l'existence de 2 domaines supramoléculaires rotationnels de structures hexagonales, à part les deux domaines (D1) et (D4), qui sont (D2) et (D3). La figure 5.3b montre les vecteurs de base de l'espace réciproque de tous ces domaines. La constante des réseaux calculée à partir de ces clichés LEED est de l'ordre de 15 Å. En revanche, cette valeur porte une certaine incertitude due au fait que les clichés obtenus sont fortement distordus à très basse énergie et ne sont pas centrés. De même pour les angles mesurés à partir de ces mêmes clichés. En effet, les angles mesurés entre les vecteurs de base du substrat et ceux du domaine (D1), (D2), (D3) et (D4) sont de l'ordre de 18, 30, 39 et 50° respectivement avec une erreur de l'ordre de $\pm 3^\circ$. Les figures

5.3b et 5.3c ont été enregistrées à deux endroits différents sur la surface, ce qui met en évidence un flux moléculaire non homogène. Les tâches de diffraction associées aux domaines D2 et D3 sont plus intenses par exemple sur le cliché LEED de la figure 5.3b alors que sont les domaines D1 et D4 qui sont plus intense sur le cliché LEED de la figure 5.3c.

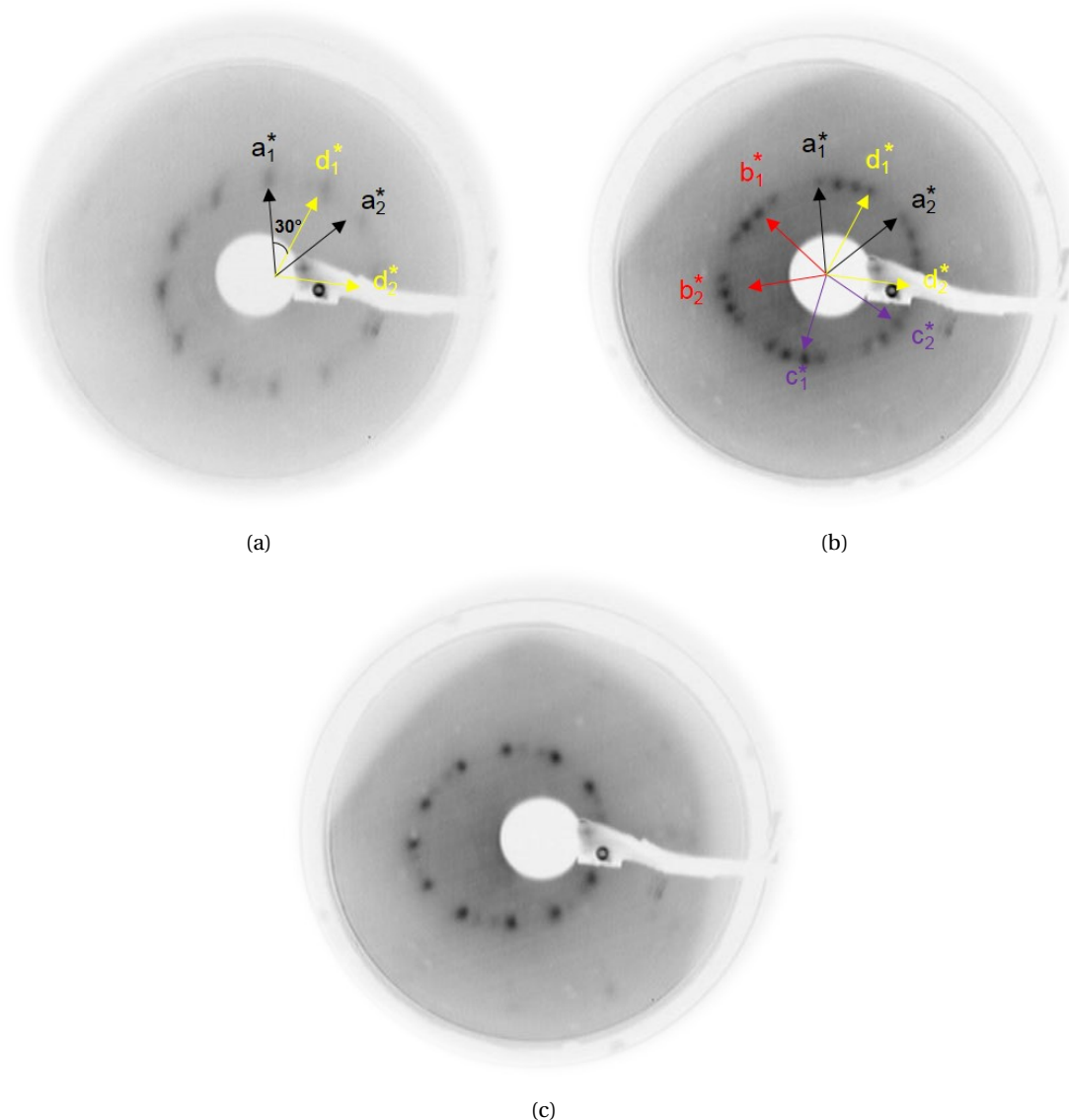


FIGURE 5.3 – Clichés de diffraction LEED enregistrés à 6 eV montrant les différents domaines supramoléculaires de PTBC sur Cu(111) en fonction des conditions de dépôt : (a) Cliché LEED obtenu après un dépôt de PTBC sur Cu(111) sans chauffer le substrat et montrant essentiellement deux domaines supramoléculaires et clichés LEED enregistrés après un recuit du système PTBC/Cu(111) à 323 K durant 1 min (b) à un endroit donné sur la surface (c) à un autre endroit sur la surface. Les lettres a, b, c et d correspondent respectivement aux vecteurs de base des domaines (D1), (D2), (D3) et (D4).

La structure de ces domaines a été imagée par STM à la température ambiante. La figure 5.4a montre une morphologie de terrasses contenant les deux domaines (D1) et (D4). La structure est donc hexagonale en nid d'abeilles pour les deux domaines avec une constante de réseaux mesurée de l'ordre de 13.8 ± 0.2 Å. Cette mesure est plus fiable que celle obtenue par LEED. Les deux domaines existants dans cette figure ont été identifiés par une FFT qui montre 12 spots brillants dont

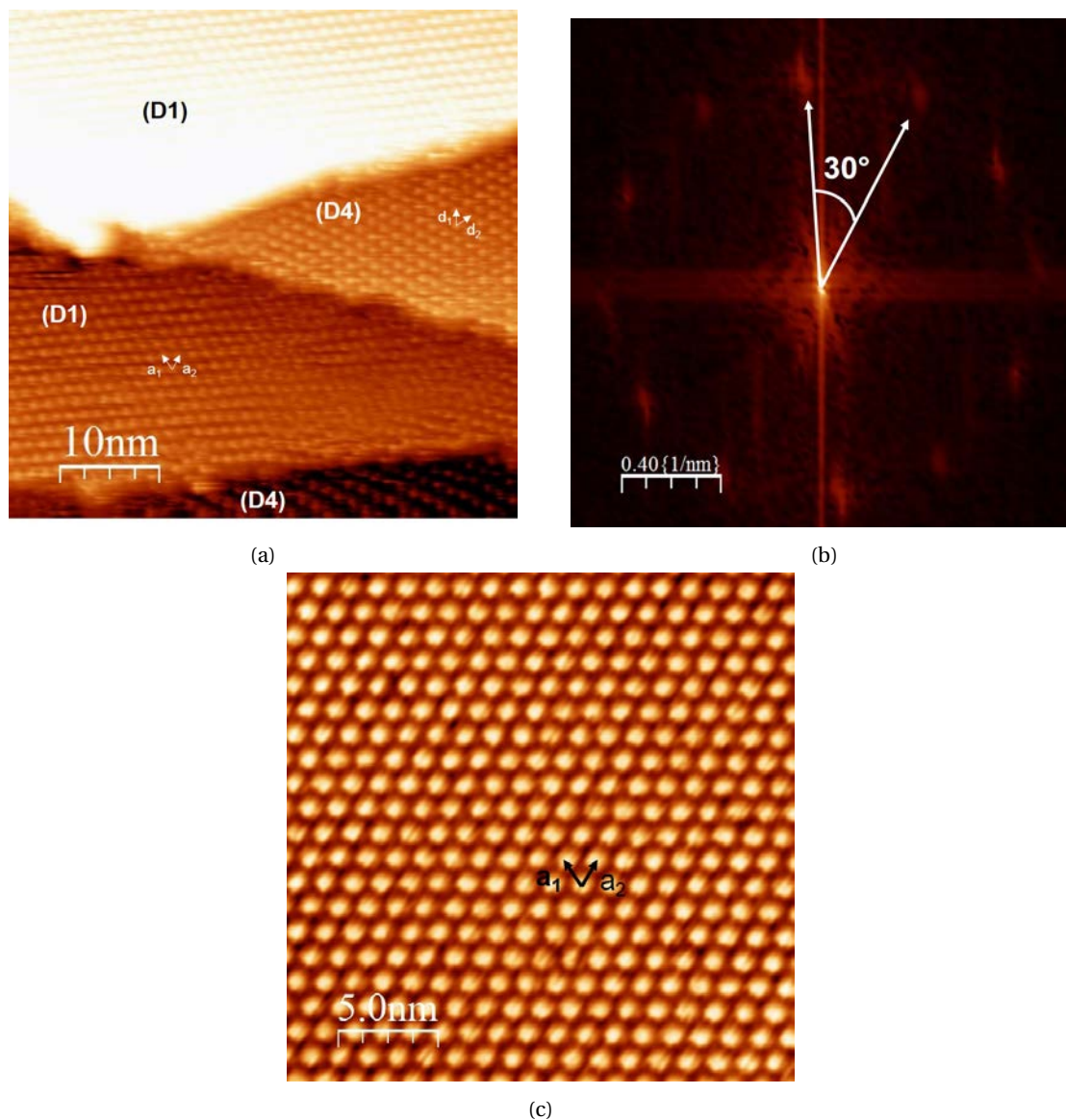


FIGURE 5.4 – (a) Image STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_b = +1.5 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$) montrant les deux domaines (D1) et (D4), (b) FFT correspondant à cette image et montrant 12 spots brillants et (c) Image STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_b = +1.5 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$) de haute résolution montrant le domaine (D1).

l'angle entre deux consécutifs vaut 30° , ce qui correspond bien à ce qu'on observe en LEED (figure 5.4b). Les deux domaines obtenus correspondent donc à la structure simple rapportée dans les travaux de Guillermet *et. al* [11] sans aucune observation ni de la forme de la molécule ni de son orientation (figure 5.2b). Les molécules sont associées plutôt à des tâches brillantes de forme circulaire comme la figure 5.4c le montre. La structure décrite par des monomères et trimères n'a pas été visualisée dans notre étude. Bien qu'elles ne sont pas résolues selon ces conditions de préparation, la forme pentagonale des molécules PTBC peut être imagée en STM à la température ambiante sous certaines conditions de préparation spécifiques mais dans une structure hexagonale en nid d'abeilles. En effet, nous avons effectué un dépôt des molécules sur le substrat à l'ambiante, ensuite nous avons attendu une dizaine d'heures, puis nous avons effectué un recuit à température variant entre 363 et 383 K du système PTBC/Cu(111) durant une heure environ. Le cliché de diffraction LEED est semblable à celui de la figure 5.3a avec une amélioration importante au niveau de la qualité. La figure 5.5 montre une monocouche de PTBC de structure hexagonale où les molécules PTBC apparaissent sous forme de pentagones avec une dépression au centre. On n'observe pas une distribution angulaire bien déterminée des molécules mais la distribution est plutôt aléatoire d'un site à un autre. La rugosité de ce film est de l'ordre de 20 pÅ et la distance intermo-

lécule est très proche à celle déjà mesurée sur le film précédent ($13.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$). À ce stade, nous pouvons expliquer la visualisation des molécules sous leur forme pentagonale par l'inhibition de rotation de la molécule sur elle-même par un effet stérique lorsque la monocouche est totalement saturée. Nous proposons maintenant un modèle géométrique qui peut expliquer la formation des 4 domaines supramoléculaires. En effet, le rapport d/a_h entre la distance intermoléculaire d déjà mesurée ($13.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$) et le paramètre de maille du réseau hexagonal de la surface Cu(111) a_h qui vaut 2.55 \AA ($13.8/2.55 \sim 5.45$), ainsi que les angles mesurés entre les domaines moléculaires et substrat nous permettent de conclure que les superstructures obtenues sont des structures commensurées d'ordre élevé décrites par les matrices suivantes :

$$\begin{bmatrix} 2 & 4 \\ -4 & 6 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 3 & 3 \\ -3 & 6 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 4 & 2 \\ -2 & 6 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 6 \end{bmatrix}$$

La figure 5.6 montre le modèle illustrant, dans l'espace réel, les positions des vecteurs de base des 4 domaines par rapport au substrat représenté en réseau hexagonal vert. Les angles théoriques, calculés à partir de ce modèle géométrique que les vecteurs a_1 , b_1 , c_1 et d_1 font avec le vecteur de base a_{h1} du substrat sont respectivement de l'ordre de 19.11, 30, 40.89 et 51.04° (modulo 60°). Ces valeurs, qui sont exactes, sont en bon accord avec les mesures obtenues à partir des clichés LEED (Rappel : les valeurs sont 18, 30, 39 et 50° respectivement). Dans la section suivante, nous allons montrer l'étude de l'auto-assemblage de la même molécule mais sur la surface Au(111).

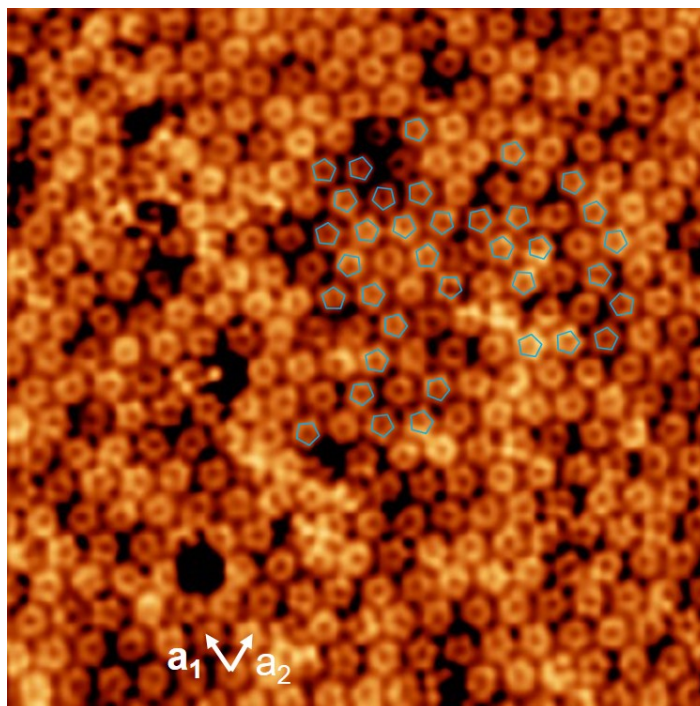


FIGURE 5.5 – Image STM ($25 \times 25 \text{ nm}^2$, $V_b = +1 \text{ V}$, $I_t = 0.07 \text{ nA}$) d'une monocouche de PTBC auto-assemblée sur Cu(111) et montrant la forme pentagonale des molécules.

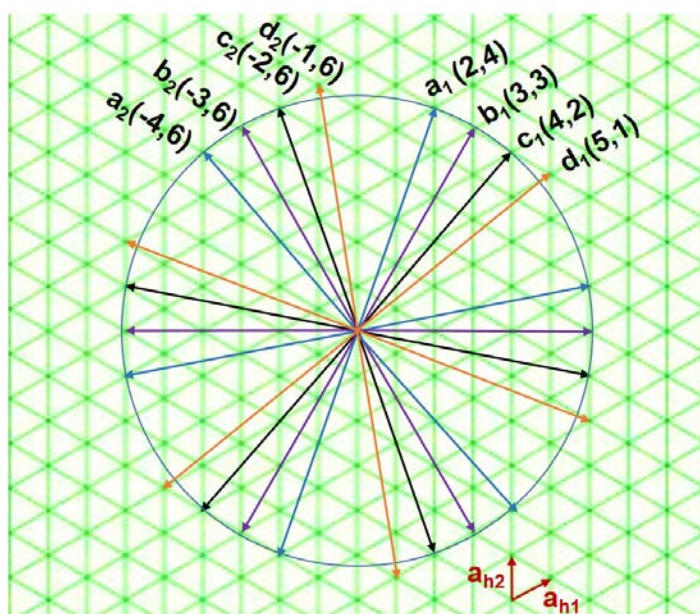


FIGURE 5.6 – Modèle expliquant les relations d'orientation des 4 domaines obtenus en LEED

5.3.2 Monocouche de PTBC auto-assemblée sur Au(111)

Nous avons également étudié l'auto-assemblage de PTBC sur la surface Au(111). Les mesures STM et de diffraction qui ont été déjà faites pour caractériser cette surface indiquent que les régions avec un empilement normal de type *fcc* et un empilement de type *hcp* s'alternent pour conduire à la formation d'un motif caractéristique en chevron avec une reconstruction de surface de $22\sqrt{3}$ (figure 5.7).

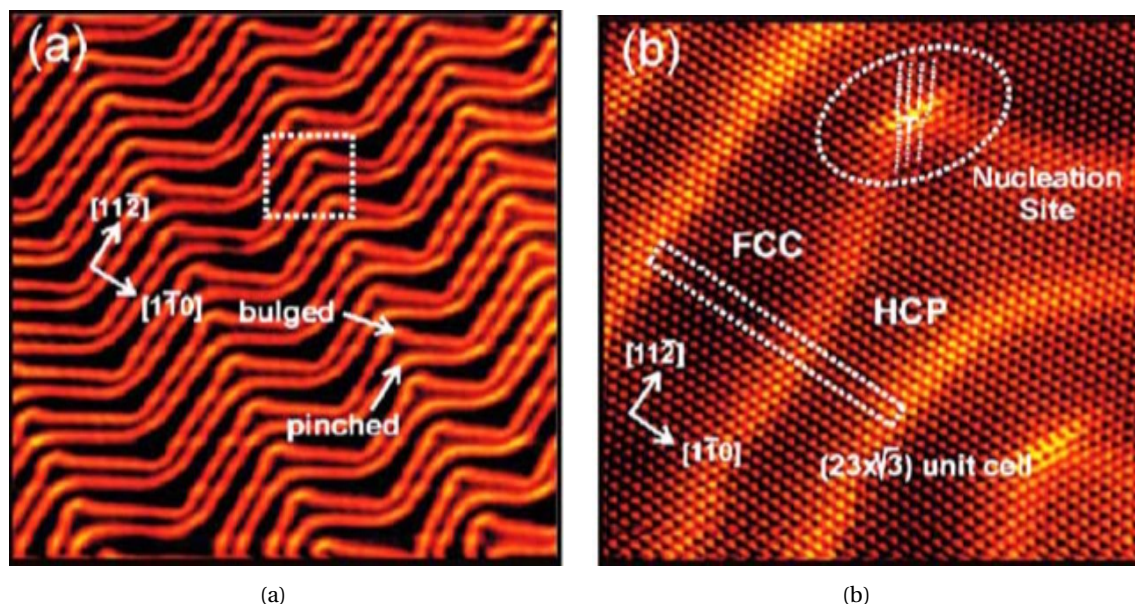


FIGURE 5.7 – (a) Image STM montrant la structure en chevron de la surface Au(111) (b) Image STM montrant la reconstruction $22\sqrt{3}$ ainsi que l'empilement des structures *fcc* et *hcp* sur la surface. Ces images sont extraites de [12].

Les dépôts ont été réalisés sur le substrat maintenu à température ambiante. Les résultats du LEED sont résumés de la façon suivante : lorsqu'on s'approche de la monocouche, on observe un anneau diffus à basse énergie en LEED comme celui de la figure 5.8b ainsi que 6 tâches de diffraction de même vecteur k définissant un réseau hexagonal comme le montre la figure 5.8a. L'anneau diffus disparaît lorsque la couche se compactionne et un deuxième réseau hexagonal apparaît transitoirement, tourné de 30° par rapport au premier (figure 5.8c). Lorsque la couche est compacte, on n'observe plus qu'un seul réseau hexagonal aligné avec celui de l'Au comme le cliché de la figure 5.8d le montre. En STM, à température ambiante, on n'observe qu'une phase gazeuse lorsque la couche n'est pas complète. Les molécules diffusent donc à la surface et la monocouche par conséquent n'a été pas imagée. Par contre, lorsque la monocouche est plus compacte, les images STM montrent l'existence de deux domaines supramoléculaires de structure hexagonale sur la surface Au(111) comme le montre la figure 5.9a. Sa FFT le confirme par l'existence de 12 spots brillants dont l'angle entre deux spots consécutifs vaut 30° (figure 5.9b). On peut également constater que lorsque la monocouche est complète, la reconstruction $22\sqrt{3}$ n'est pas levée par le film moléculaire et on peut l'imager même si le film existe comme cela est montré dans la figure 5.9c. De même lorsque la monocouche est compacte, les molécules apparaissent avec une forme pentagonale, avec une dépression au centre de profondeur apparente moyenne de l'ordre de 35 pm. Les lobes sont clairement définis. On peut voir que le long d'une rangée, les molécules sont orientées les unes par rapport aux autres de façon tête-bêche comme cela est illustré sur la figure 5.10. Le paramètre de maille de la structure en nid d'abeilles obtenue est de l'ordre de $13.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Comme nous l'avons fait pour le système PTBC/Cu(111), on peut considérer un modèle d'orientation de la couche par rapport au substrat. En effet, le paramètre de maille de l'Au est de l'ordre de 4.08 \AA . La distance entre proche voisin dans un plan (111) est donc 2.89 \AA . Du fait de la reconstruction,

on a 23 atomes au lieu de 22 dans la direction $(1\bar{1}0)$, donc la distance entre proche voisin diminue à $2.89 \times 22/23$ soit 2.76 \AA . Le rapport entre ce paramètre et la distance intermoléculaire calculée est de l'ordre de $13.9/2.76 \sim 5$. La structure est donc commensurable c'est-à-dire les vecteurs de base du substrat sont colinéaires avec ceux du film moléculaire. Le film moléculaire réalise donc une structure (5×5) avec le substrat c'est-à-dire $a_1 = 5a_{1h}$ et $a_2 = -5a_{1h} + 5a_{2h}$. Lorsqu'on est dans le régime où l'on voit un deuxième domaine tourné de 30° , celui-ci a les vecteurs de base $b_1 = 3a_{1h} + 3a_{2h}$ et $b_2 = -3a_{1h} + 6a_{2h}$ comme le montre la figure 5.11.

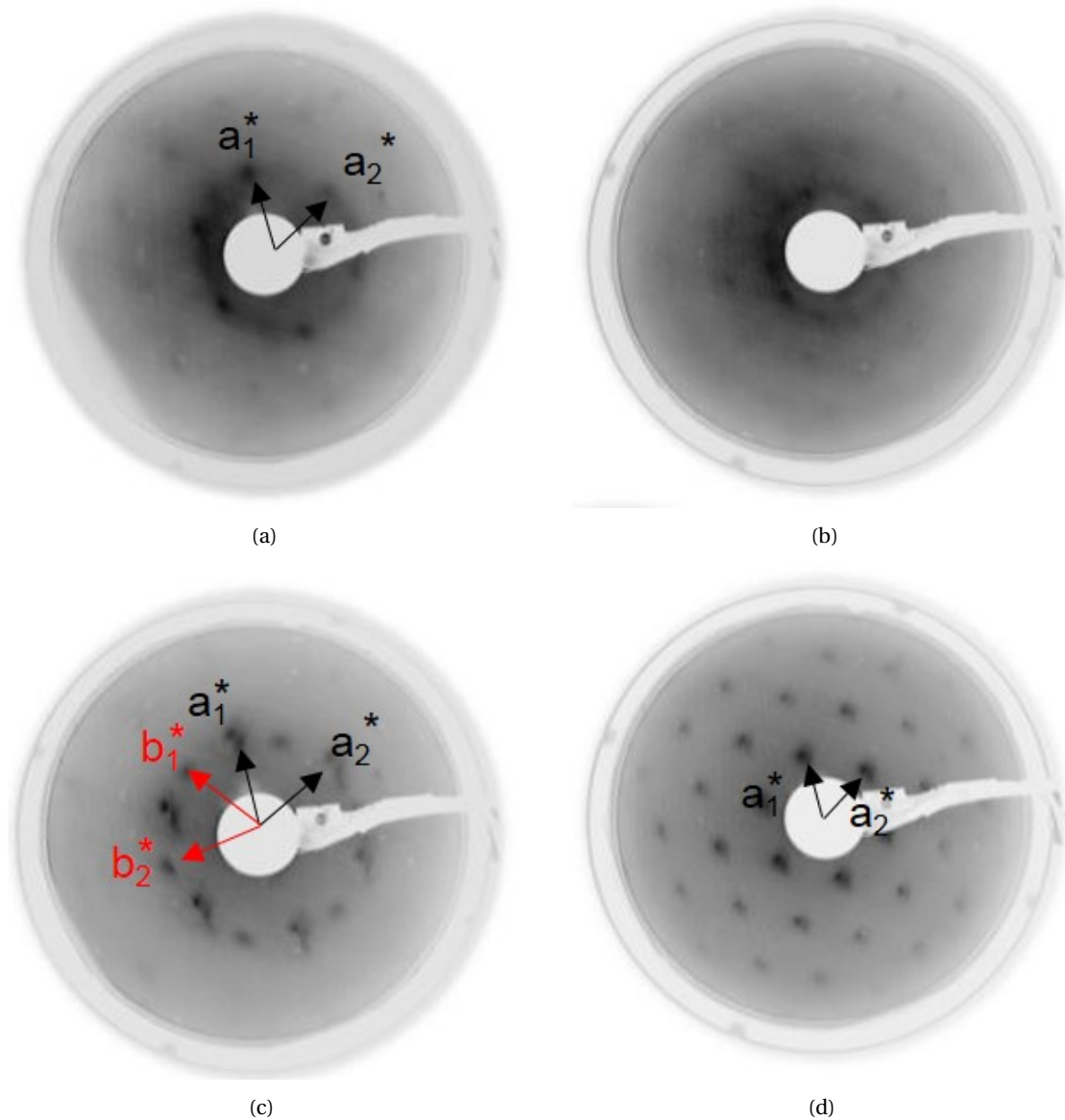


FIGURE 5.8 – Clichés de diffraction LEED réalisés sur le système PTBC/Au(111) lorsque le taux de couverture est proche de la monocouche et lorsque la monocouche est plus compacte :
 (a) et (b) Clichés LEED enregistrés à 11 et 19 eV respectivement pour un taux de couverture proche de la monocouche, (c) et (d) Clichés LEED enregistrés à 7 et 18 eV respectivement lorsque la monocouche est atteinte.

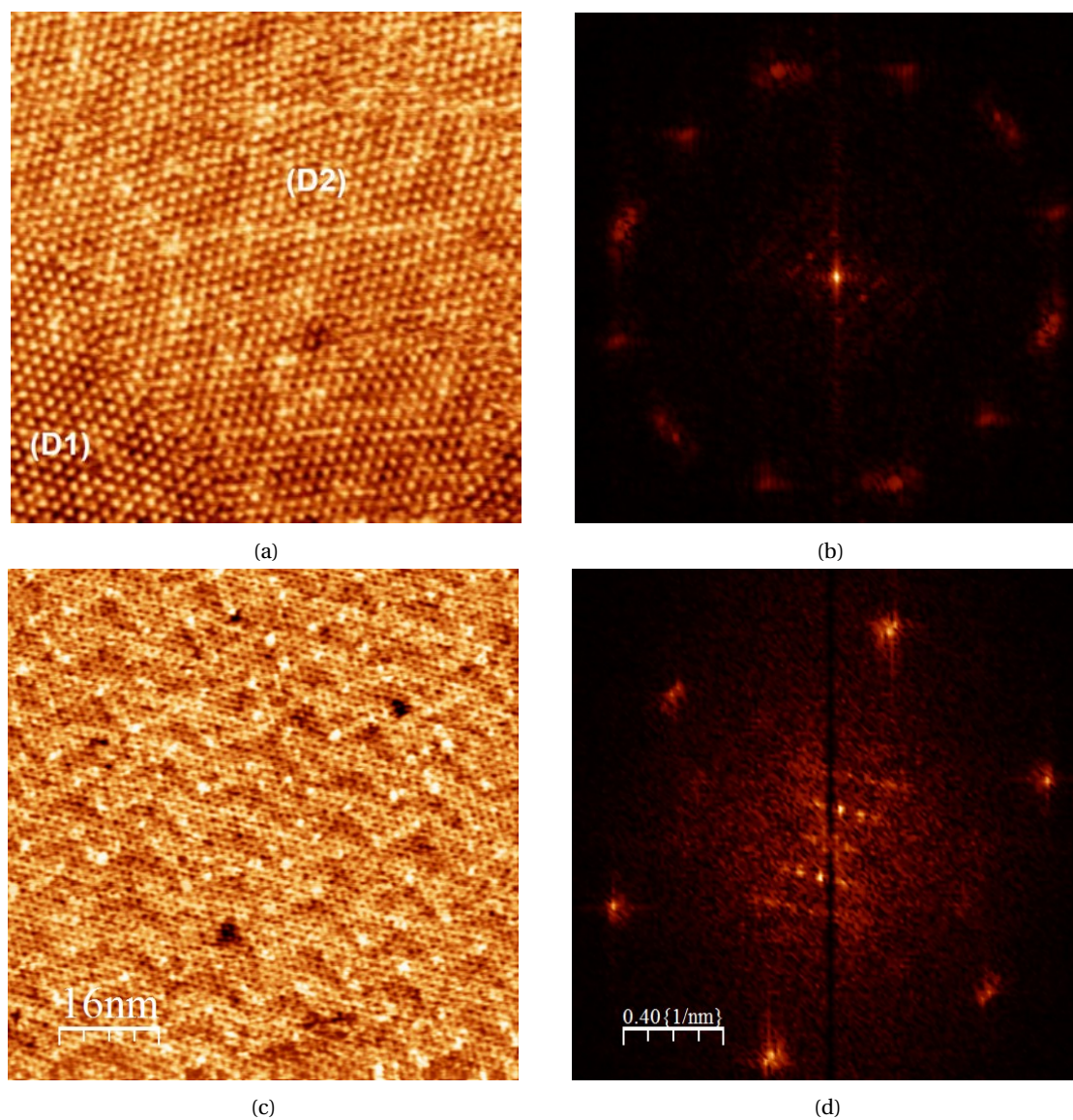


FIGURE 5.9 – (a) Image STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_b = +1.2 \text{ V}$, $I_t = 0.05 \text{ nA}$) montrant les deux domaines supramoléculaires (b) FFT de l'image STM correspondante révélant deux structures hexagonales orientées de 30° l'une par rapport à l'autre (c) Image STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_b = +1.8 \text{ V}$, $I_t = 0.11 \text{ nA}$) montrant la structure en chevron au-dessus du film moléculaire (d) FFT de l'image STM montrant une structure hexagonale.

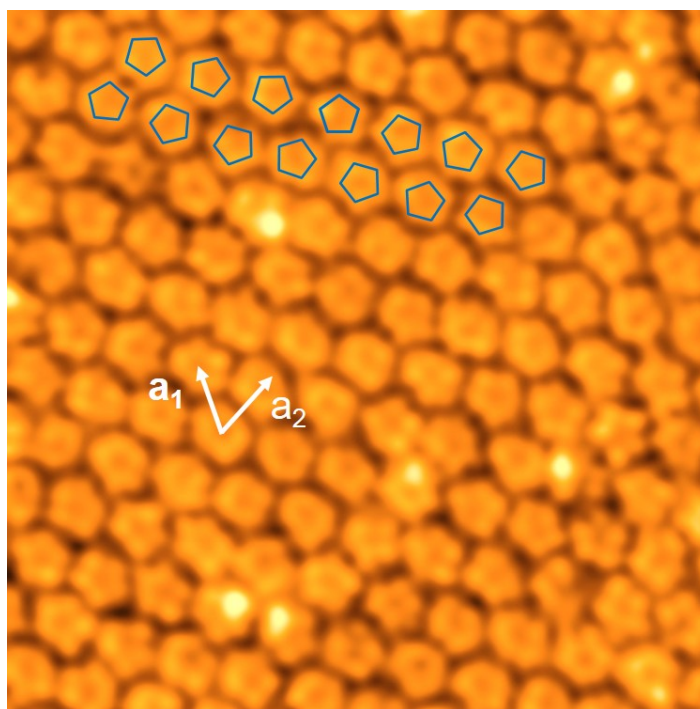


FIGURE 5.10 – Image STM ($15 \times 15 \text{ nm}^2$, $V_b = +1.7 \text{ V}$, $I_t = 0.03 \text{ nA}$) de haute résolution montrant la structure hexagonale d'une monocouche de PTBC sous leur forme pentagonale sur la surface Au(111).

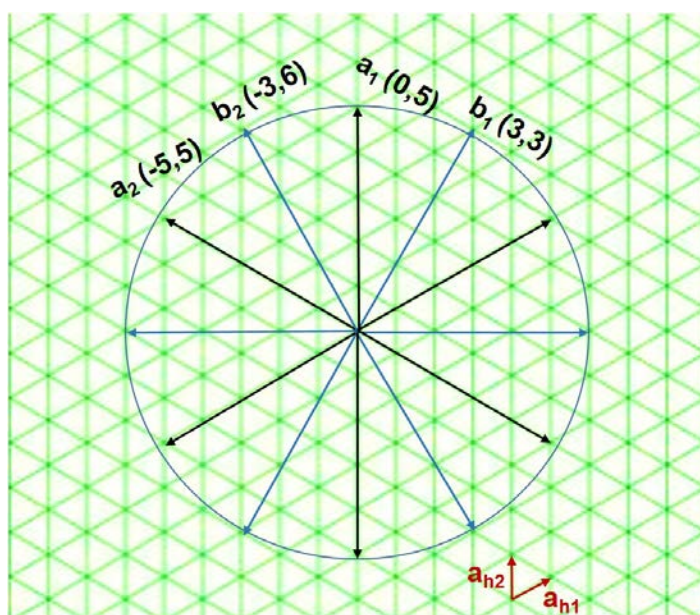


FIGURE 5.11 – Modèle montrant les orientations des vecteurs de base de deux domaines obtenus dans le système PTBC/Au(111) par rapport aux vecteurs de base du substrat.

5.4 Auto-assemblage sur des substrats complexes

Dans cette section, nous allons exposer les principaux résultats expérimentaux issus de dépôts moléculaires sur des surfaces complexes. Les surfaces impliquées dans cette section sont la surface (100) du monocristal $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ qui a déjà été présentée dans le chapitre 4 sur laquelle nous avons déposé des molécules de C_{60} ou de PTBC. Cette dernière molécule a été utilisée ensuite pour fabriquer des films minces sur les deux surfaces quasicristallines des phases icosaédriques $i\text{-AgInYb}$ et $i\text{-AlCuFe}$ pour lesquelles un résumé des caractéristiques de la surface propre sera proposé avant de présenter les résultats de dépôts.

5.4.1 Dépôt moléculaire sur la surface (100) du monocristal $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$

Les molécules C_{60} déposées sur la surface (100) du $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ forment selon les conditions de dépôt soit un film amorphe soit un film faiblement ordonné de structure hexagonale. D'autre part, la structure du film obtenu avec les molécules PTBC est complètement amorphe.

Dépôt de C_{60}

Plusieurs conditions de dépôt ont été testées. Dans tous les cas, la température de la source est comprise entre 483 et 490 K. Lorsqu'on dépose une monocouche de C_{60} sur le substrat à température ambiante, on observe que le LEED disparaît sans qu'apparaissent de nouvelles tâches de diffraction. Pour des taux de couverture supérieurs à la monocouche, on voit apparaître un anneau diffus comprenant 12 tâches de diffraction, correspondant à deux réseaux hexagonaux tournés de 30° l'un par rapport à l'autre (figure 5.12). Les images STM montrent effectivement une multicouche de C_{60} avec 2 réseaux hexagonaux (D1) et (D2) tournés de 30° (figure 5.13a). La figure 5.13b est une image STM de haute résolution, avec la FFT correspondante, du domaine (D1) où la distance intermoléculaire mesurée, comme dans le domaine (D2), est de l'ordre de $10 \pm 0.1 \text{ \AA}$, ce qui correspond exactement à la distance intermoléculaire dans un cristal de C_{60} [13].

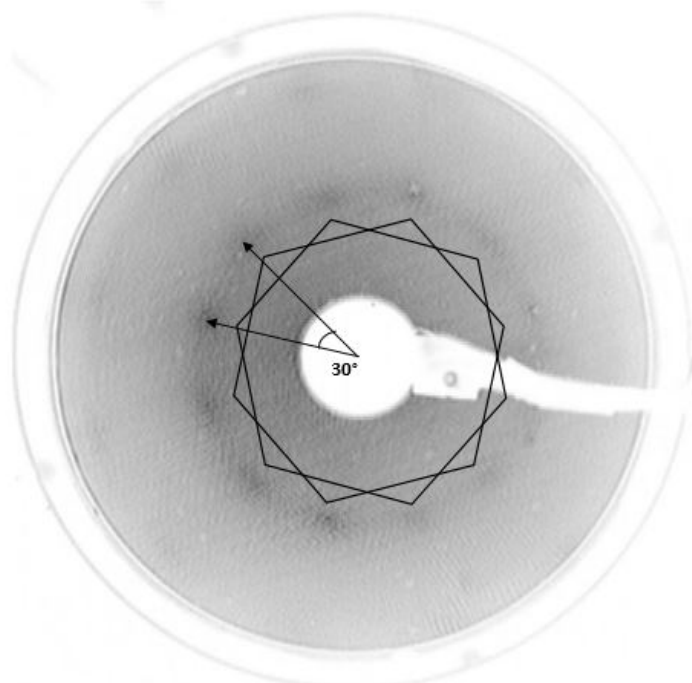


FIGURE 5.12 – Cliché de diffraction LEED enregistré à 14 eV pour une multicouche de C_{60} déposée sur la surface (100) du $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ avec une température de molécules estimée à 495 K et en chauffant le substrat jusqu'à 565 K.

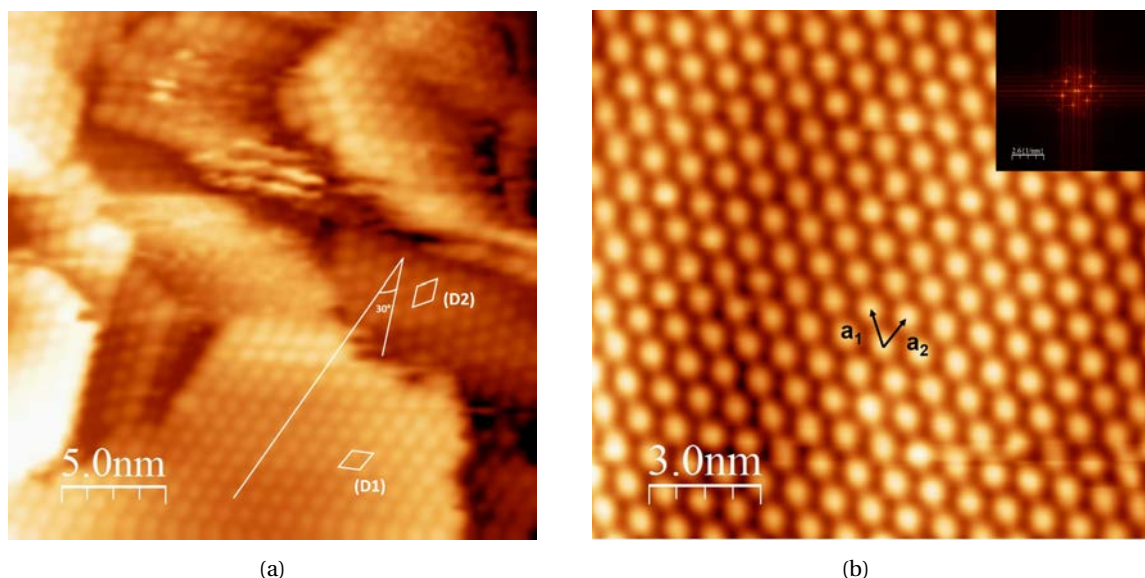


FIGURE 5.13 – (a) Image STM d'une multicouche de $C_{60}/Ce_3Pd_{20}Si_6(100)$ montrant l'existence de deux domaines (D1) et (D2) de structure hexagonale orientés de 30° l'un par rapport à l'autre ($25 \times 25 \text{ nm}^2$, $V_b = +2 \text{ V}$, $I_t = 0.2 \text{ nA}$) (b) Image STM de haute résolution de la structure hexagonale du domaine (D1) ($15 \times 15 \text{ nm}^2$, $V_b = +2 \text{ V}$, $I_t = 0.2 \text{ nA}$) avec la FFT correspondante.

Si l'on recuit cette multicouche à une température suffisante pour faire désorber toutes les couches au-delà de la monocouche (température $\sim 573 \text{ K}$), on retrouve alors en LEED les tâches de diffraction du substrat et on observe toujours les 12 tâches de diffraction diffuses des 2 réseaux hexagonaux. On voit que les deux réseaux hexagonaux sont alignés sur les axes du substrat. Les images STM montrent qu'on a bien une monocouche saturée (avec quelques molécules adsorbées en deuxième couche). Le film moléculaire a l'air globalement désordonné (figure 5.14a). Les transformées de Fourier des images STM montrent simplement un faible anneau diffus sur lequel on devine les 12 tâches de diffraction correspondant aux domaines hexagonaux (figure 5.14b). Les images de bonne résolution montrent bien l'existence de petits domaines hexagonaux, tournés de 30° les uns par rapport aux autres, et alignés sur les axes du substrat comme le montre la figure 5.15. La longueur de cohérence de ces domaines est de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui explique pourquoi les tâches de diffraction sont très diffuses. Les distances intermoléculaires sont de l'ordre de 10 \AA dans ces domaines. Les distances intermoléculaires moyennes estimées à partir du diamètre de l'anneau diffus observé sur les FFT des images STM varient entre 9.4 et $10.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$. À noter qu'une distance de 9.4 \AA correspond à un film très contraint. On ne peut pas observer de distances intermoléculaires plus courtes pour le C_{60} , dû aux forces de répulsion qui seraient trop importantes. Nous avons également réalisé des dépôts à chaud, c'est-à-dire sur le substrat porté à une température de 673 K . Cette température est au-delà de la température de désorption des multicouches et on ne peut donc que former une monocouche saturée. L'idée est de faciliter la diffusion des molécules sur la surface d'énergie potentielle, ce qui peut permettre d'obtenir des films plus ordonnés. Cependant les clichés de LEED obtenus après saturation de la monocouche ne montrent pas de nouvelles tâches de diffraction dues à une organisation supramoléculaire ordonnée. Les images STM sont similaires à celles obtenus pour la monocouche déposée à froid suivi d'un recuit, avec des petits domaines hexagonaux présentant une très faible longueur de cohérence.

La figure 5.16 montre un modèle simple de la structure de ces nanodomains hexagonaux et leur orientation par rapport au substrat. Le plan de surface du substrat présente une maille carrée de paramètre $a = 8.8 \text{ \AA}$, ce qui est trop court par rapport à la distance intermoléculaire des C_{60} qui est de l'ordre de 10 \AA . La hauteur des motifs hexagonaux observés expérimentalement est de $17.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$, soit $2 \times a$, ce qui permet un accord paramétrique avec le substrat. Le côté d'un hexagone

de hauteur égale à 17.6 \AA vaut $17.6/(2 \times \cos 30) = 10.1 \text{ \AA}$, soit la distance intermoléculaire préférée pour des C_{60} . On peut donc supposer un mécanisme de nucléation dans lequel 2 molécules de C_{60} s'adsorbent sur 2 mailles séparées de $2a$, par adsorption préférentielle (par exemple en position hollow). Les nanodomains hexagonaux se forment à partir de cet ancrage par agrégation des C_{60} pour former une structure en nid d'abeilles dont le paramètre est dicté par les forces intramoléculaires. Ces molécules ne peuvent occuper les mêmes sites d'adsorption que les molécules germes car cela induirait soit un défaut de compacité soit des distances intermoléculaires trop courte (forte répulsion). Donc seul un petit nombre de molécules à l'intérieur d'un nanodomaine satisfait à la fois le fait d'être adsorbé sur un site préférentiel et d'avoir ses voisines situées à bonne distance. C'est probablement l'origine de la faible taille de ces domaines. Cet ancrage des nanodomains par rapport au substrat peut se faire selon les 2 directions denses du substrat, ce qui permet d'expliquer les 2 domaines rotationnels observés. On remarque en conclusion que même si ces monocouches sont faiblement ordonnées, elles influencent tout de même la structure des multicouches qui présentent des domaines rotationnels identiques mais de taille beaucoup plus importante pour des films plus épais.

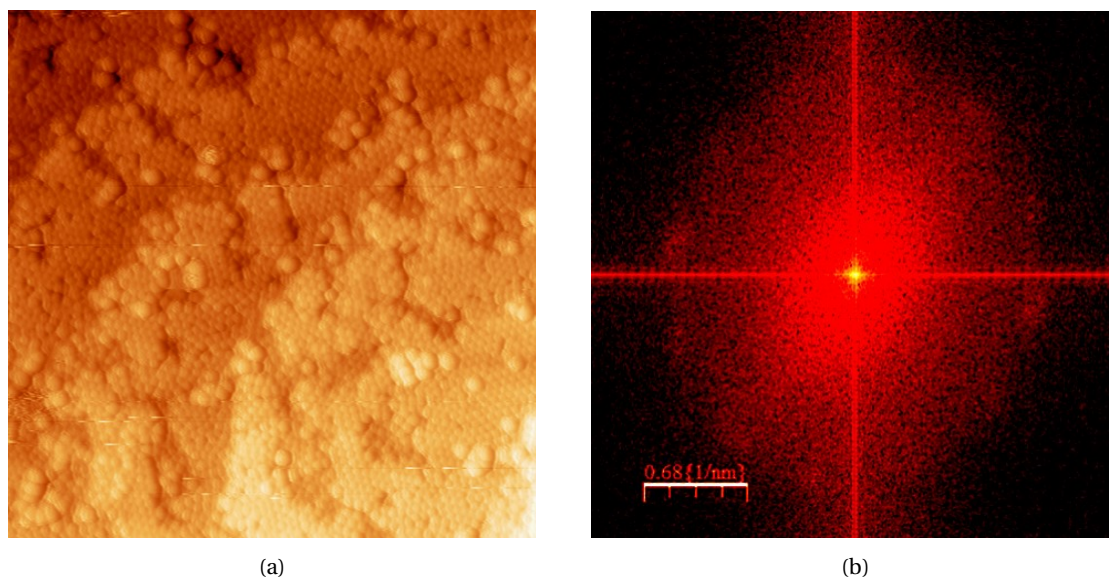


FIGURE 5.14 – (a) Image STM de haute résolution ($60 \times 60 \text{ nm}^2$, $V_b = +1 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$) d'une monocouche de $C_{60}/Ce_3Pd_{20}Si_6$ (100) (b) sa correspondante FFT montrant un faible anneau diffus.

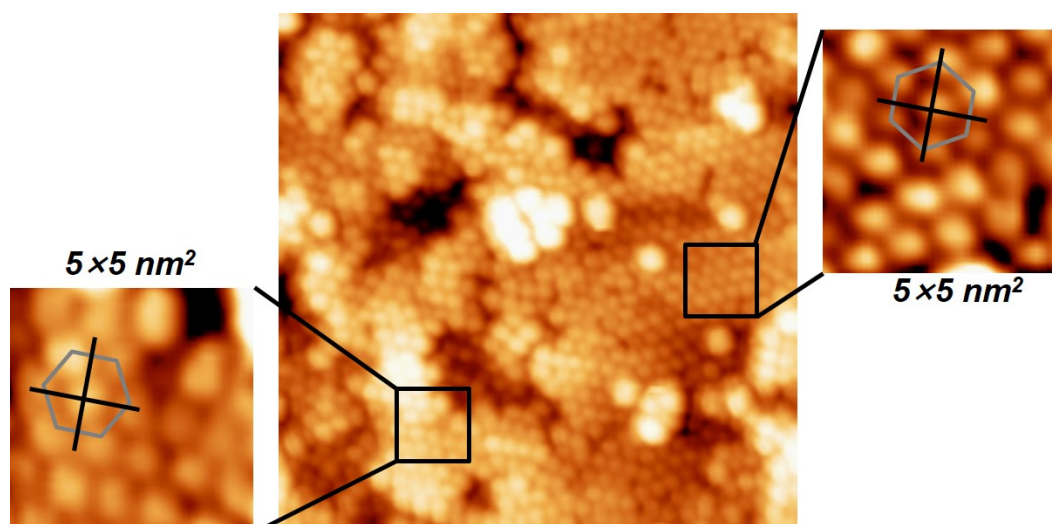


FIGURE 5.15 – Image STM de haute résolution ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $V_b = +1 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$) montrant l'existence de deux nanodomains tournés d'environ 30° l'un par rapport à l'autre. Les axes noirs et les hexagones bleus correspondent respectivement aux vecteurs de base du substrat et à la structure hexagonale du film moléculaire.

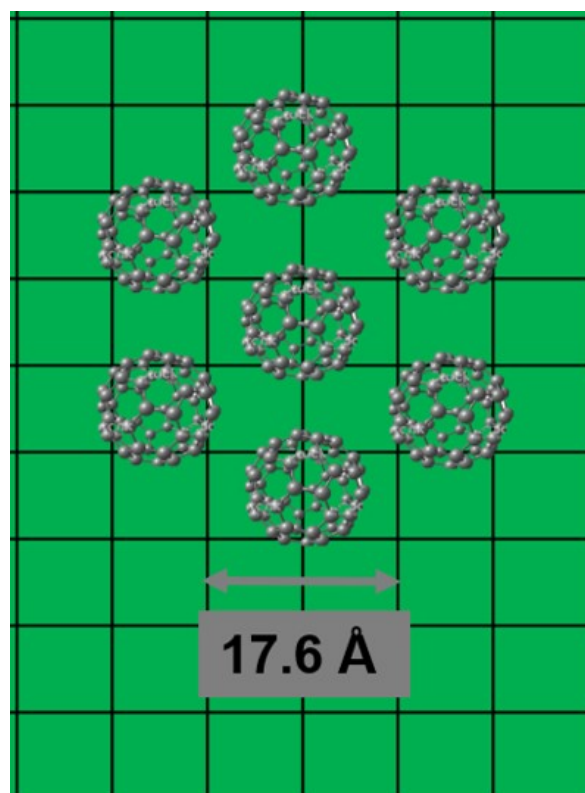


FIGURE 5.16 – Modèle simple de la structure de deux nanodomains hexagonaux formés par $\text{C}_{60}/\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6 (100)$ et leur orientation par rapport au substrat.

Dépôt de PTBC

Des dépôts de PTBC ont été réalisés sur la surface $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ (100) soit à température ambiante soit à environ 373 K. Dans les deux cas, on observe que le LEED du substrat se dégrade quand le taux de couverture augmente. Les tâches de diffraction du substrat sont toujours visibles lorsque la couche est saturée, mais le fond continu est plus important et on n'observe pas de nouvelles tâches de diffraction qui pourraient correspondre à une structure supramoléculaire ordonnée. Les images STM pour un taux de couverture estimé à ~ 0.5 ML montrent des molécules isolées présentant une forme pentagonale. Certaines molécules sont « coupées » dans les images, ce qui est habituellement dû au fait que ces molécules qui sont adsorbées à un endroit particulier de la surface vont diffuser avant qu'elles aient été complètement imagées par la pointe du STM. Cette diffusion peut être aussi induite par la pointe elle-même. C'est pourquoi les conditions tunnel choisies correspondent à un faible courant (quelques dizaines de pA) et une tension élevée (± 2 eV par exemple), de façon à avoir une distance pointe-échantillon la plus grande et donc minimiser ces possibles interactions. Le fait que les molécules de PTBC puissent être quand même imagées à température ambiante sur $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ (100) montre que les interactions PTBC-substrat sont beaucoup plus fortes que dans le cas des surfaces Au(111) et Cu(111) pour lesquelles il est nécessaire d'avoir une monocouche compacte pour stabiliser le gaz moléculaire et imager les PTBC dans les mêmes conditions d'observation. Les images STM qui montrent à la fois la géométrie d'adsorption des molécules et le réseau carré du substrat semblent indiquer qu'il n'existe pas une seule (ou un nombre limité de) configuration d'adsorption : les PTBC sont parfois « on top » mais pas toujours, leur orientation varie également. Les images de monocouches complètes ne montrent pas d'ordre à longue distance, en accord avec les résultats du LEED. Les FFT de ces images montrent les 4 premières tâches du réseau carré du substrat sur un fond diffus. Nous avons essayé de réaliser des dépôts à plus haute température en espérant améliorer la qualité structurale des films, mais le coefficient de collage devient tel qu'il n'est pas possible de former des couches denses. C'est pourquoi nous nous sommes par la suite intéressés à d'autres systèmes.

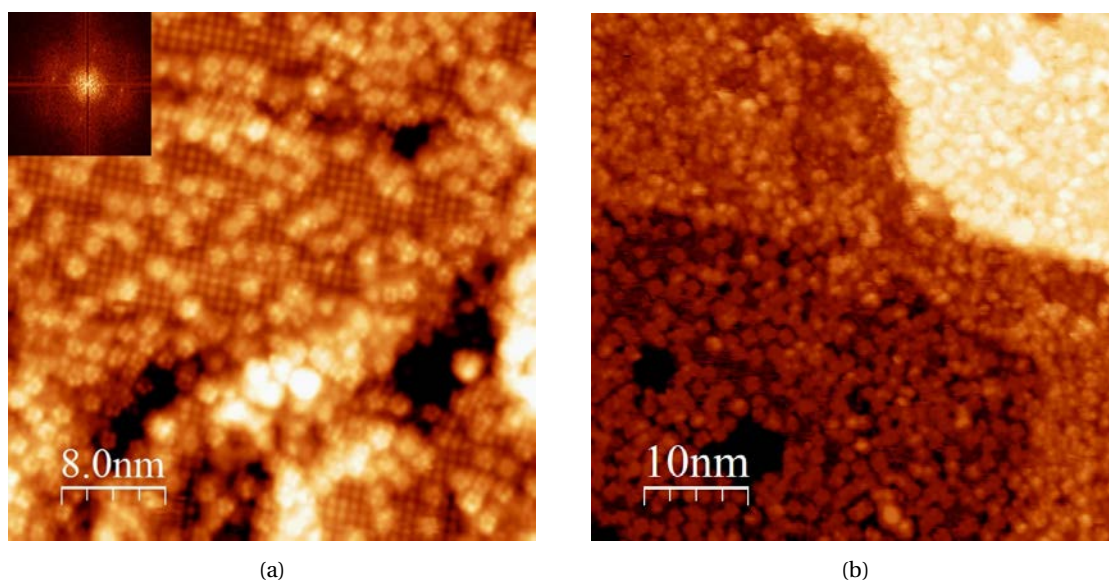


FIGURE 5.17 – Images STM montrant le dépôt de PTBC/ $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ (100) : (a) une fraction d'une monocouche environ 0.5 MC ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_b = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$) avec sa FFT (b) approximativement une monocouche de PTBC qui apparaît trois niveaux de terrasses ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_b = +1 \text{ V}$, $I_t = 0.07 \text{ nA}$).

5.4.2 Dépôt moléculaire sur des surface 5f quasicristallines

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus concernant la croissance de films de PTBC sur des surfaces quasicristallines. Les surfaces concernées dans cette étude sont les surfaces d'ordre 5 des phases icosaédriques *i*-AgInYb et *i*-AlCuFe. Un bref résumé des caractéristiques structurales de ces deux substrats est proposé avant de montrer les résultats.

La surface propre de la phase *i*-AlCuFe

La surface de la phase *i*-AlCuFe a été aussi largement étudiée [14–17]. Cette phase qui est considérée isostructurale à la phase *i*-AlPdMn présente le même modèle de surface mais une décoration chimique différente. Les terminaisons de surface correspondent à certains plans du volume qui sont denses et riches en Al. Des motifs caractéristiques sont les « white flowers » (WF) et les « dark stars » (DS). Les motifs (WF) correspondent à des clusters de Mackay tronqués dans leur plan équatorial ou suspendus au plan de la surface et les motifs (DS) correspondent à des clusters de Bergman tronqués ou à des clusters de Mackay tronqués avec une lacune centrale. Le pavage reliant le centre des (WF) s'appelle τP_1 et est construit à partir de trois tuiles élémentaires d'arête égale à 1.26 nm. Les tuiles sont : une étoile (S), un pentagone (P) et un losange (R) (figure 5.18b). La figure 5.18a montre un exemple d'une surface propre de la phase *i*-AlPdMn imagée en STM avec une résolution très élevée où les motifs de base (WF) et (DS) sont clairement représentés [18]. La surface de la phase *i*-AlCuFe montre une structure similaire.

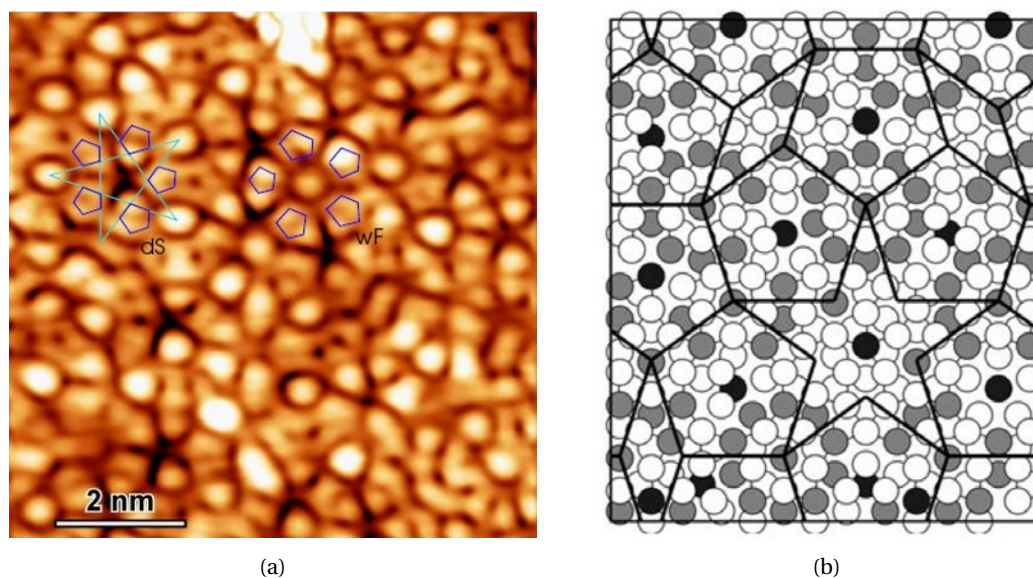


FIGURE 5.18 – (a) Image STM de haute résolution de la surface *i*-AlPdMn (équivalente à la surface *i*-AlCuFe) où les motifs (DS) et (WF) sont présentés (extraite de [18]) et (b) un modèle de la surface correspondante montrant les trois tuiles élémentaires du pavage P_1 : une étoile (S), un pentagone (P) et un losange (R). Cette image est extraite du modèle de la surface isostructurale *i*-AlPdMn [19].

Dépôt de PTBC sur la surface de la phase *i*-AlCuFe

Les molécules de PTBC ont été déposées sur le substrat à température ambiante. On observe la disparition progressive du LEED du substrat lorsque le taux de couverture augmente. Le LEED a complètement disparu lorsque la couche est saturée, indiquant la formation d'un film désordonné. Des images STM à bas taux de couverture (inférieur à 10 %) ont été enregistrées à basse température (~ 60 K). On observe des molécules isolées adsorbées soit en bord de marche soit sur les terrasses, sans formation d'îlots. Pour des taux de couverture plus élevés (0.60 MC), il est possible d'imager la forme pentagonale des molécules (ou d'une partie d'entre-elles), ce qui permet

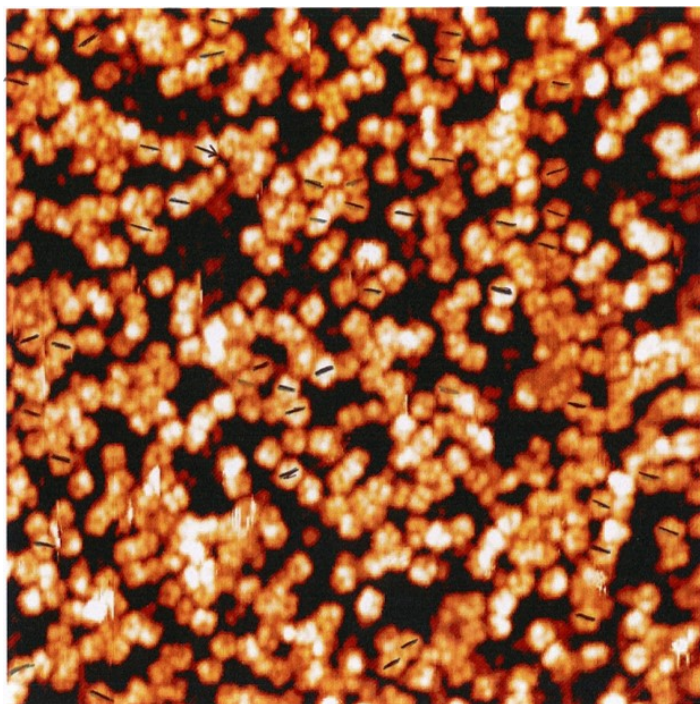


FIGURE 5.19 – Image STM de 0.70 MC de PTBC crue sur la surface i-AlCuFe ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_b = +2 \text{ V}$, $I_t = 0.03 \text{ nA}$) montrant les deux orientations préférentielles des molécules. Les deux directions sont représentées par des traits noirs.

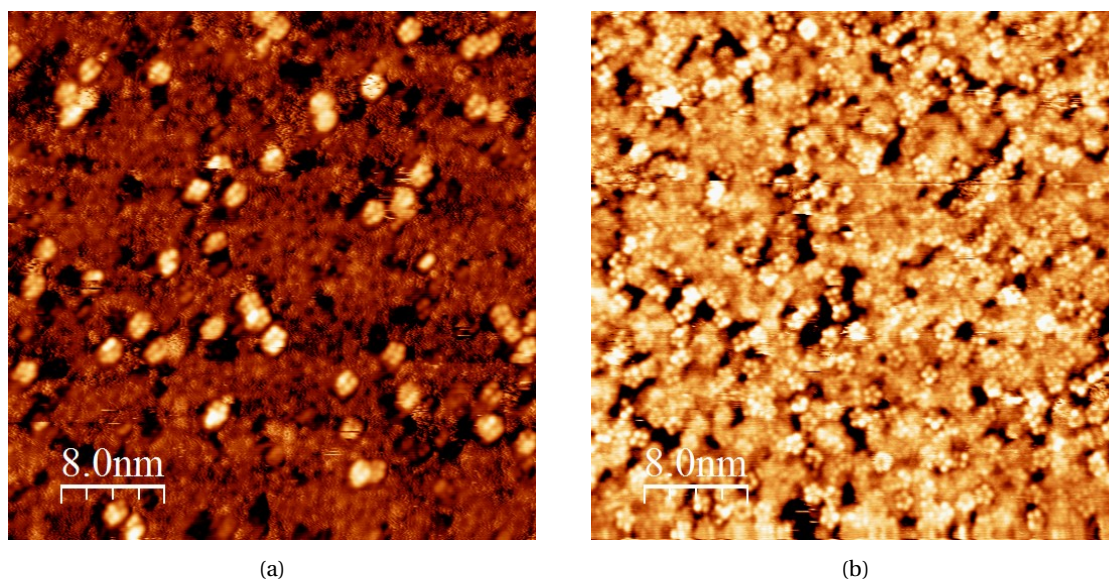


FIGURE 5.20 – Images STM de PTBC sur la surface i-AlCuFe : (a) Image enregistrée à bias négatif montrant quelques molécules sans résolution ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_b = -2.6 \text{ V}$, $I_t = 0.06 \text{ nA}$) (b) Image enregistrée à bias positif montrant une monocouche complète ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_b = +2.6 \text{ V}$, $I_t = 0.06 \text{ nA}$).

de déterminer la géométrie d'adsorption par rapport au substrat. On a marqué sur la figure 5.19, l'orientation de toutes les molécules dont la forme pentagonale peut être clairement identifiée. On constate qu'elles sont toutes orientées selon 2 directions particulières qui correspondent à des directions denses du substrat qui forment un pentagride. Ces 2 directions sont tournées d'environ 36° l'une de l'autre. Cela indique que les axes de symétrie des molécules de PTBC s'alignent sur ceux du substrat et on peut supposer que les molécules s'absorbent sur des sites qui présentent localement une symétrie d'ordre 5, comme cela a déjà été montré pour les molécules de C_{60} sur

ce même substrat. Ces sites sont situés au nœud du pavage τP_1 d'arête 1.26 nm (WF) et au centre des tuiles pentagonales (DS). Les molécules de PTBC ont une hauteur apparente de 1.8 \AA et les distances intermoléculaires les plus proches sont de l'ordre de $1.3 \pm 0.1 \text{ nm}$. Cette distance est légèrement supérieure à la distance séparant les sites (WF) (1.26 nm) et à celle séparant les sites (DS) et (WF) les plus proches (environ $\sim 1 \text{ nm}$). Il est donc probable que l'origine du désordre observé pour une monocouche complète de PTBC sur la surface 5f-AlCuFe est dû au fait que les sites d'adsorption préférentiels (les sites d'ordre 5 du substrat) sont séparés par des distances qui sont incompatibles avec les distances intermoléculaires entre PTBC, ce qui fait que seule une partie de ces sites peuvent être occupés simultanément. On remarque également que seule une fraction des molécules est imagée sous la forme de pentagones. Il est probable que les autres ne le sont pas parce qu'elles sont adsorbées sur des sites de symétries différentes, ou qu'elles ne sont pas stables pendant la durée du scan. Nous avons également obtenu des images STM de couches incomplètes à température ambiante. Ces conditions sont très instables et sujettes à des artefacts d'imagerie qui peuvent être dus par exemple à des modifications de la pointe qui peut « attraper » une molécule au cours du scan. Sur la figure 5.20a, on ne voit que quelques molécules sans résolution à bias négatif alors qu'à bias positif, le film semble pratiquement complet (figure 5.20b). On observe des molécules PTBC avec une forme pentagonale bien nette, alors que le reste du film n'est pas résolu. On peut supposer que les molécules qui peuvent être imagées à l'ambiante sont celles qui sont fortement adsorbées sur le substrat. Les autres diffusent et ne sont pas imagées. Les PTBC qui sont « nettes » ont encore une fois des orientations bien particulières par rapport au substrat, alignées sur les axes du substrat, comme discuté précédemment pour les images STM basse température. Cela renforce l'idée que les molécules s'adsorbent préférentiellement sur des sites de symétrie 5. Des dépôts ont également été réalisés à la température ambiante pour saturer la couche, correspondant à une perte totale du LEED du substrat, puis recuit à des températures croissantes (de 373 à 623 K). Pour chaque palier de température, on vérifie en LEED si une structure ordonnée apparaît. Malheureusement, toutes les conditions expérimentales essayées n'ont pas permis d'obtenir de films moléculaires mieux organisés.

Structure atomique de surface de la phase i-AgInYb

La figure 5.21 correspond à un cliché de diffraction LEED de la surface propre i-AgInYb. Il est constitué d'anneaux de dix spots de diffraction dont les rapports de diamètres sont des puissances du nombre d'or τ qui vaut $(1 + \sqrt{5})/2 \sim 1.618\dots$. De plus, chaque anneau comprend deux ensembles de 5 tâches d'intensité différente indiquant une symétrie de rotation 5-f, ce qui est en accord avec les études précédentes Sharma *et al.* [20]. Selon Kalashnyk *et al.* [21] les images STM à grande échelle montrent une morphologie de surface en terrasses séparées par des marches qui prennent deux valeurs de base $S = 0.28 \text{ nm}$ et $L = 0.85 \text{ nm}$. Les autres hauteurs de marche sont des combinaisons linéaires de ces deux hauteurs.

Les images STM montrent une forte dépendance en bias. À un bias positif, la structure de surface peut être décrite par des anneaux décagonaux de diamètre $1.9 \pm 0.1 \text{ nm}$ situés au nœud d'un pavage de Penrose de type P1 composé de pentagones, de bateaux et de losanges. La longueur de l'arête du pavage P1 est de $2.5 \pm 0.1 \text{ nm}$. La décoration interne de la tuile pentagonale est composée de motifs pentagonaux pointant vers le haut ou vers le bas, les plus petits ayant une longueur d'arête de $0.51 \pm 0.05 \text{ nm}$ et étant centrés par une lacune. Ces petits pentagones décorent les sommets d'un pentagone d'arête τ^2 plus grand (1.54 nm) et pointant dans le sens opposé. La partie centrale des tuiles pentagonales P_1 n'est pas uniforme et varie d'une tuile à l'autre (figure 5.22a). A un bias négatif, des anneaux décagonaux plus grands apparaissent au nœud du pavage P_1 . Ils ont un diamètre égal à la longueur de l'arête du pavage P_1 . Un motif triangulaire est situé au centre de ces anneaux. La décoration des tuiles pentagonales varie d'une tuile à l'autre, mais cinq points brillants forment un motif pentagonal d'arête égale à 1.54 nm et pointant dans la direction opposée par rapport à la tuile pentagonale P_1 . Ces points brillants appartiennent à cinq anneaux décagonaux différents (figure 5.22b). Sharma *et al.* [20] ont proposé un modèle de surface identique en se basant sur le modèle de la phase isostructurale i-Cd-Yb proposé par Takakura *et*

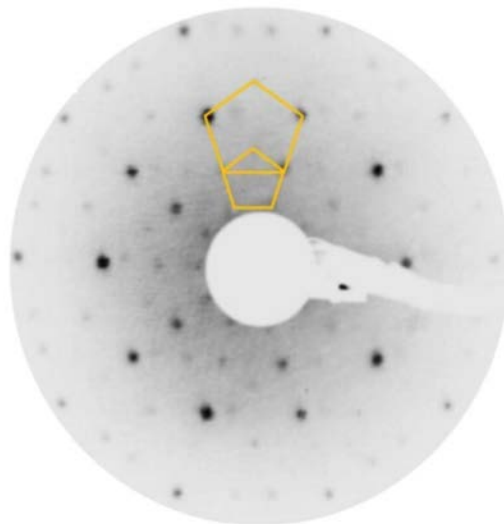


FIGURE 5.21 – Cliché de diffraction LEED de la surface propre de la phase i-AgInYb enregistrée à 14 eV [21]. Le rapport entre les deux pentagones jaunes vaut τ .

al. [22]. À un biais positif, le contraste STM provient essentiellement des atomes d'Yb. Les plus petits motifs pentagonaux avec un centre sombre correspondent aux pentagones d'Yb avec une arête de 0.51 nm. Les anneaux décagonaux de diamètre 1.9 nm sont constitués de dix atomes Yb entourant les anneaux Ag/In décorant le nœud du pavage P_1 comme le montrent cercles verts dans la figure 5.23. Ces atomes Yb appartiennent à des différents clusters RTH. À un biais négatif, les motifs à l'intérieur des anneaux aux nœuds du pavage P_1 doivent correspondre aux anneaux décagonaux Ag/In (anneaux rouges entourant les centres des clusters RTH sur la figure 5.23). Le fait qu'ils apparaissent avec une forme déformée peut être dû à une distribution non uniforme des atomes Ag et In sur la couche icosidodécaédrique des clusters RTH.

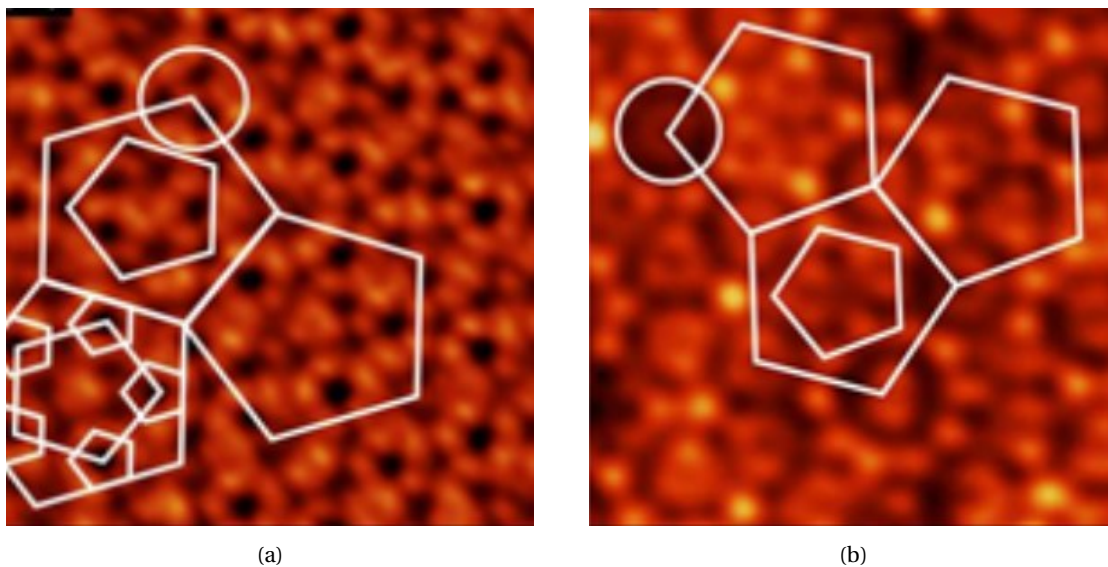


FIGURE 5.22 – Images STM de la surface quasicristalline de la phase i-AgInYb : (a) à biais positif $V_b = +1.8$ V (b) à un biais négatif $V_b = -0.5$ V. Les images sont extraites de [21].

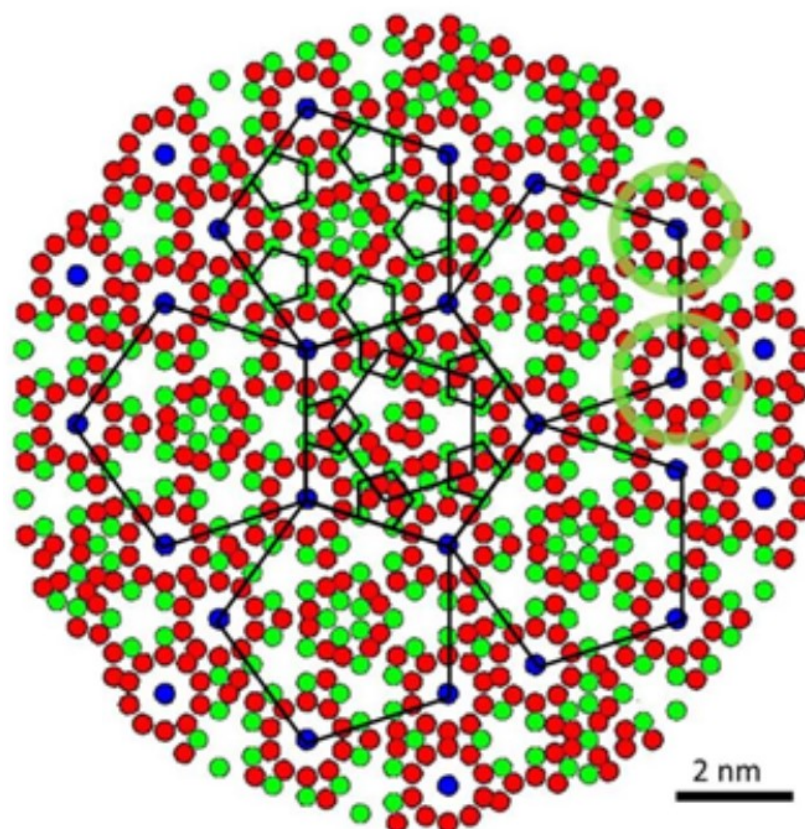


FIGURE 5.23 – Représentation de la structure atomique d'un plan global interceptant les centres de clusters RTH du modèle de la phase *i*-Cd-Yb. Les atomes Yb et Cd (Ag/In) sont représentés en vert et en rouge respectivement. Les points bleus représentent les centres du cluster RTH. Le pavage P1 relie les centres des clusters RTH. Les motifs pentagonaux plus petits formés par le sous-réseau Yb sont également représentés en noir. Image retirée de [21].

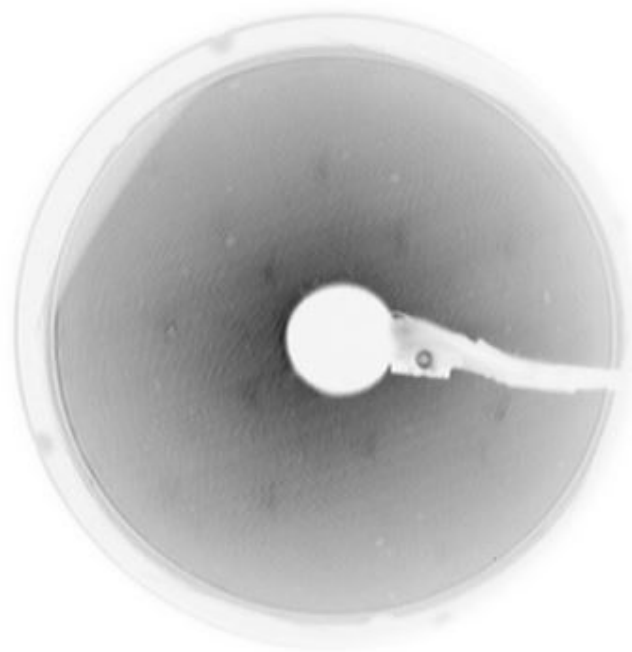


FIGURE 5.24 – Cliché LEED enregistré à 9 eV après dépôt d'une monocouche de PTBC sur *i*-AgInYb montrant les spots de diffraction du substrat de faible intensité.

Dépôt de PTBC sur la surface de la phase i-AgInYb

Les molécules PTBC ont été déposées sur la surface d'ordre 5 de la phase i-AgInYb après avoir vérifié que celle-ci présente un cliché de diffraction LEED similaire à celui montré dans la figure 5.21. Nous avons tout d'abord réalisé ces dépôts à température ambiante séquentiellement jusqu'à saturation de la monocouche, en suivant l'évolution des clichés de diffraction. Au fur et à mesure que le taux de couverture augmente, l'intensité du fond continu augmente, mais on continue d'observer les tâches de diffraction correspondant à un réseau quasipériodique. Même lorsque la couche est complète, comme vérifié par STM à température ambiante, le LEED présente plusieurs anneaux de tâches de diffraction comme illustré sur la figure 5.24. Cependant les images obtenues dans ces conditions sont de faible résolution; en particulier il y a une proportion significative de molécules adsorbées en seconde couche, ce qui rend la surface difficile à scanner (figure 5.25).

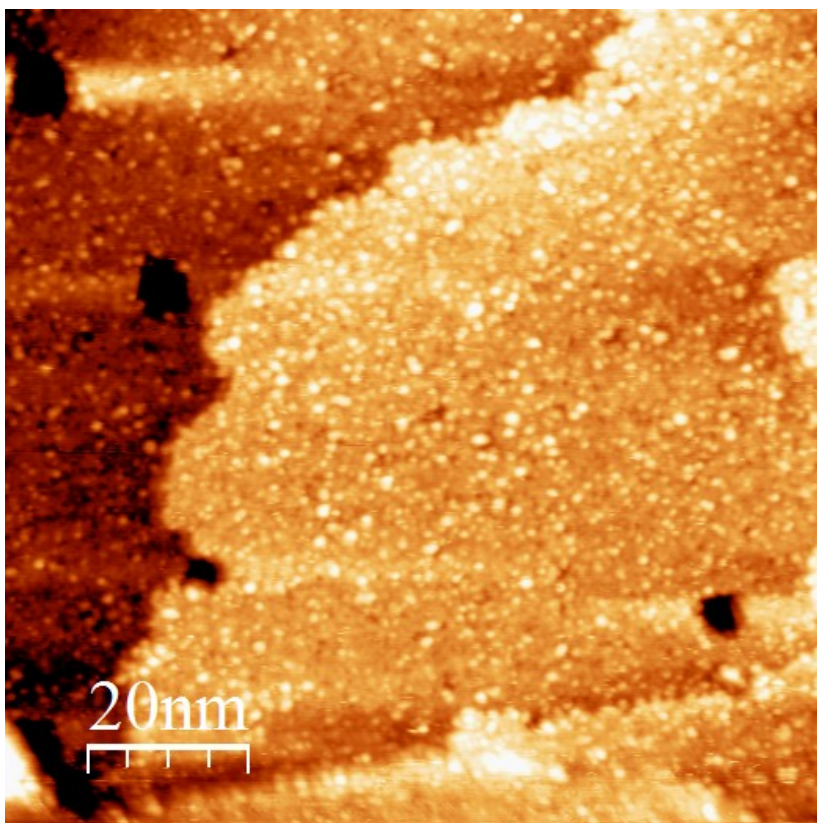


FIGURE 5.25 – Image STM (100×100 , $V_b = -2.7$ V, $I_t = 0.07$ nA) enregistrée à basse température (~ 60 K) après dépôt d'une monocouche de PTBC sur i-AgInYb déposée à une température de substrat de 393 K.

Par la suite, nous avons réalisé des dépôts à chaud, en maintenant le substrat à une température de 393 K environ (sauf mentionné autrement). Les clichés LEED obtenus à saturation de la monocouche sont alors de meilleure qualité (figure 5.27). Des images STM ont été obtenues, soit à basse température (~ 60 K) soit à l'ambiante, sans qu'on observe une grande différence dans la qualité des images. Cela indique que les molécules de PTBC sont suffisamment adsorbées sur le substrat i-AgInYb et diffusent peu, même à l'ambiante. Des images STM ont été enregistrées pour différents taux de couverture (30, 50, 80 et 95 % de la MC) comme la figure 5.26 le montre.

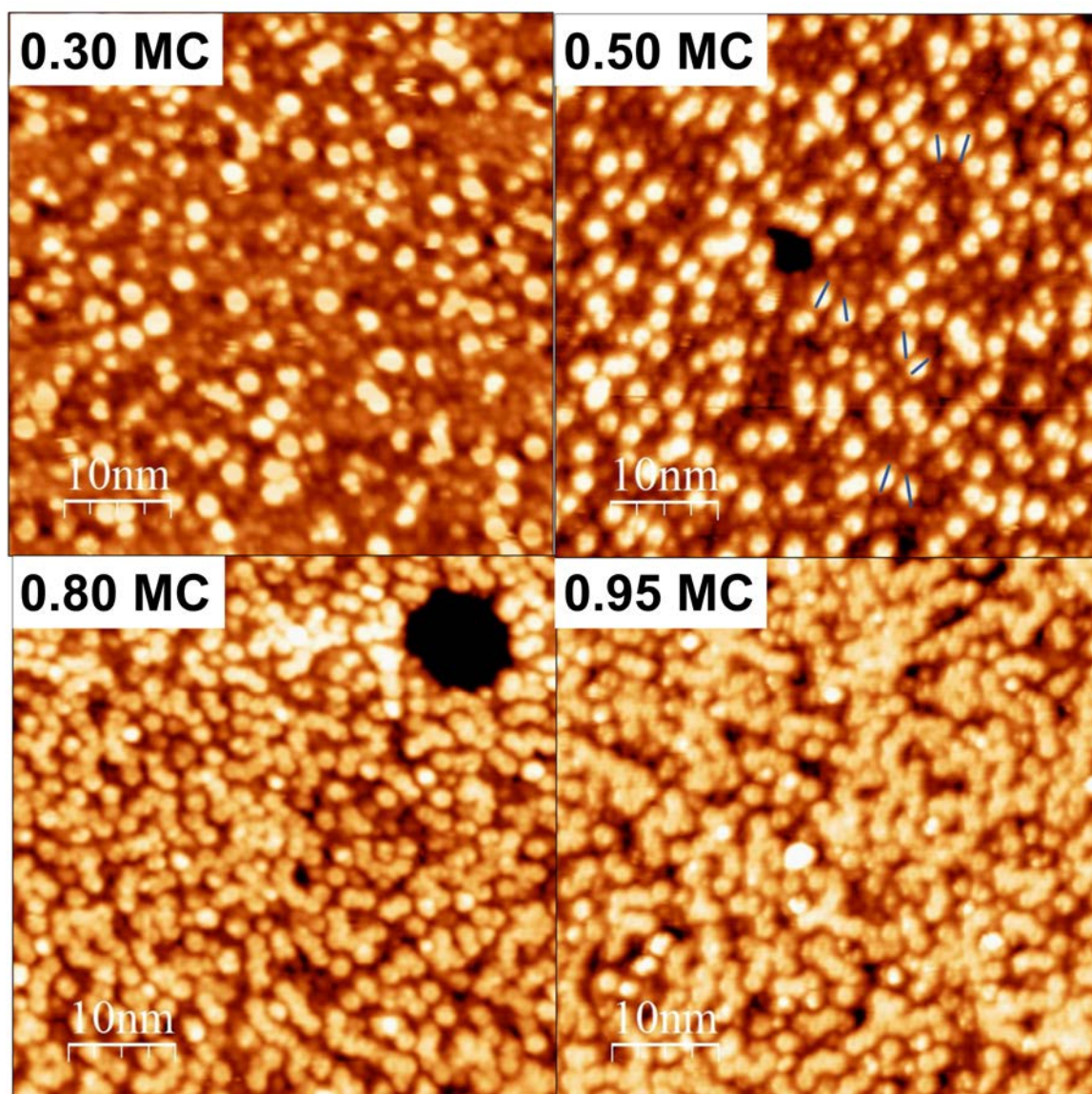


FIGURE 5.26 – Images STM de PTBC/i-AgInYb avec des taux de couvertures de 0.30, 0.50, 0.80 et 0.9 MC en chauffant le substrat jusqu'à 673 K ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_b = -2 \text{ V}$, $I_t = 0.04 \text{ nA}$).

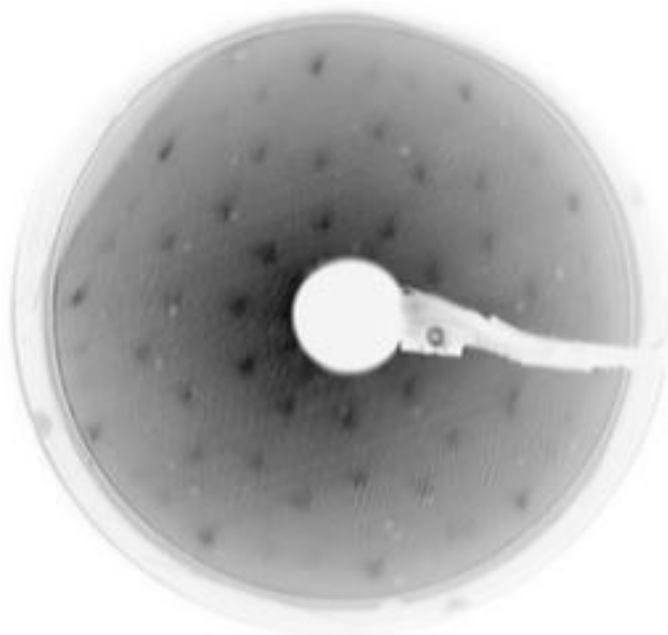


FIGURE 5.27 – Cliché LEED enregistré à 9 eV après dépôt d'une monocouche de PTBC sur i-AgInYb.

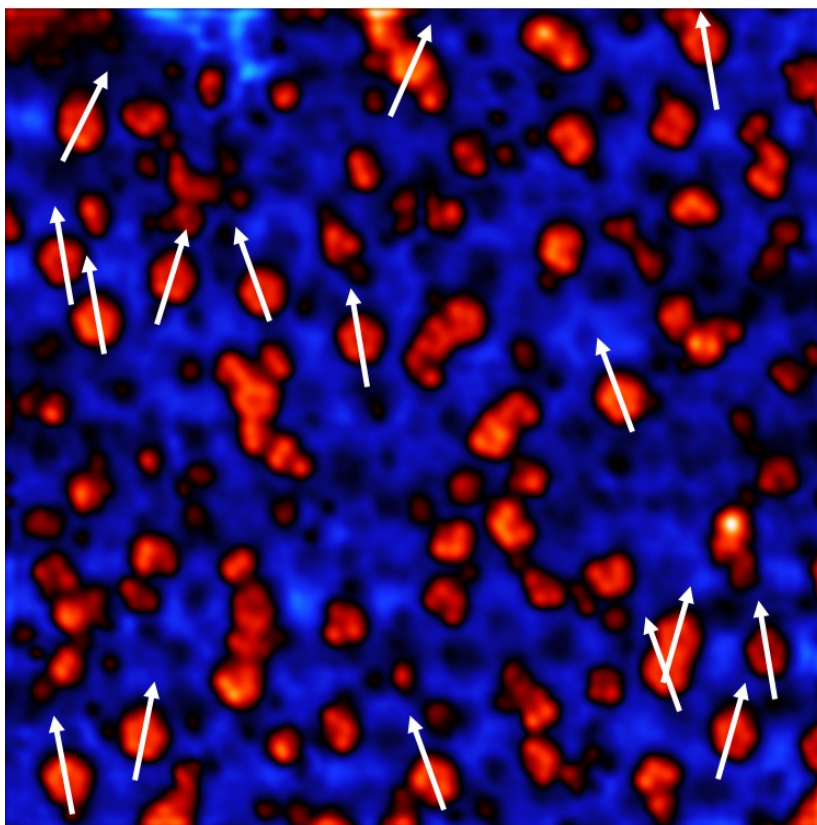


FIGURE 5.28 – Image STM (30×30, $V_b = -2.3$ V, $I_t = 0.04$ nA) de 0.3 MC de PTBC sur la surface i-AgInYb traitée en fausse couleur pour montrer les deux directions d'orientation des molécules.

À un taux de couverture de 30 %, le dépôt a été réalisé à 603 K. On voit qu'à cette température de

dépôt, les molécules ne sont pas toutes intactes et il est possible qu'une bonne partie d'entre-elles se soient décomposées. Celles qui sont intactes apparaissent sous la forme pentagonale et on peut voir qu'elles adoptent 2 orientations principales par rapport au substrat, tournées l'une de l'autre d'environ 36° (figure 5.28). Les molécules sont donc en relation d'orientation par rapport au substrat. On n'observe pas de tendance à former des îlots, mais plutôt des molécules individuelles, même pour des taux de couvertures proches de 50 %. La diffusion des molécules semble assez limitée sur ce substrat. La figure 5.30 montre la formation de fragments d'anneaux décagonaux constitués de molécules de PTBC orientées tête-bêche ou - de façon équivalente - tournées de 36° l'un de l'autre. Le rayon de ces anneaux décagonaux est de $4.1 \pm 0.1 \text{ nm}$ et la distance entre 2 molécules adjacentes est de $1.4 \pm 0.1 \text{ nm}$. Lorsqu'on augmente le taux de couverture, ces fragments décagonaux sont plus fréquents. La figure 5.31 montre 4 échantillons de ces fragments. Les FFT calculées à partir d'images STM du film pratiquement complet ($>95 \%$ MC) présentent plusieurs anneaux de 10 tâches de diffraction (figure 5.29), en accord avec les clichés LEED enregistrés pour des films complets. Cela démontre qu'il existe un ordre de position à longue distance entre les molécules, mais avec beaucoup de désordre à l'origine du fond de diffraction diffus observé en LEED.

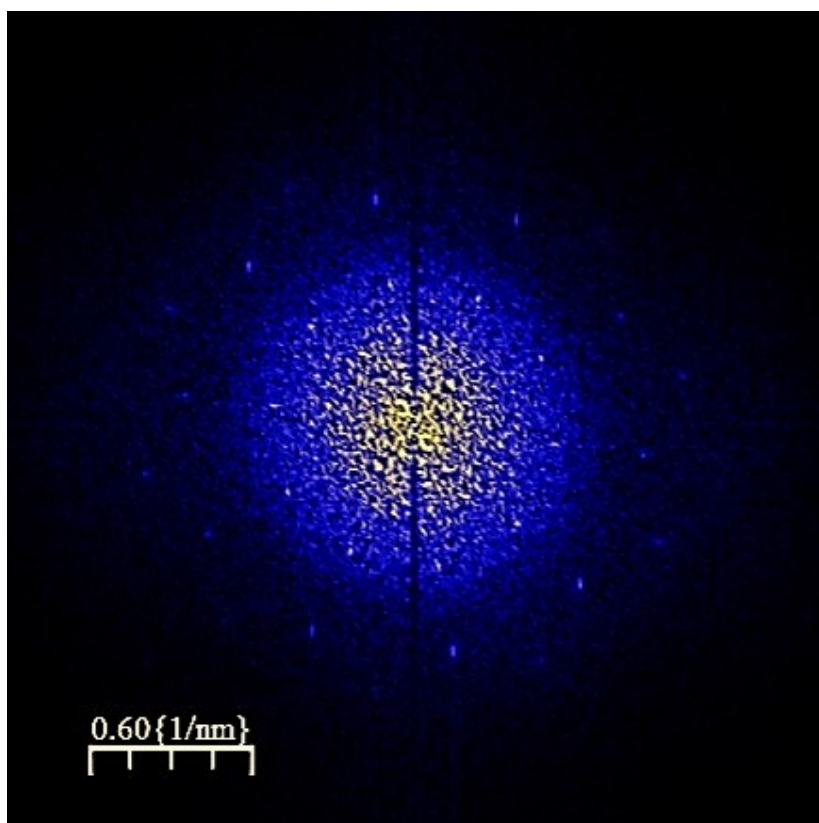


FIGURE 5.29 – FFT calculée à partir d'une image STM à grande échelle du film de PTBC pratiquement complet ($>95 \%$ MC) sur la surface *i*-AgInYb.

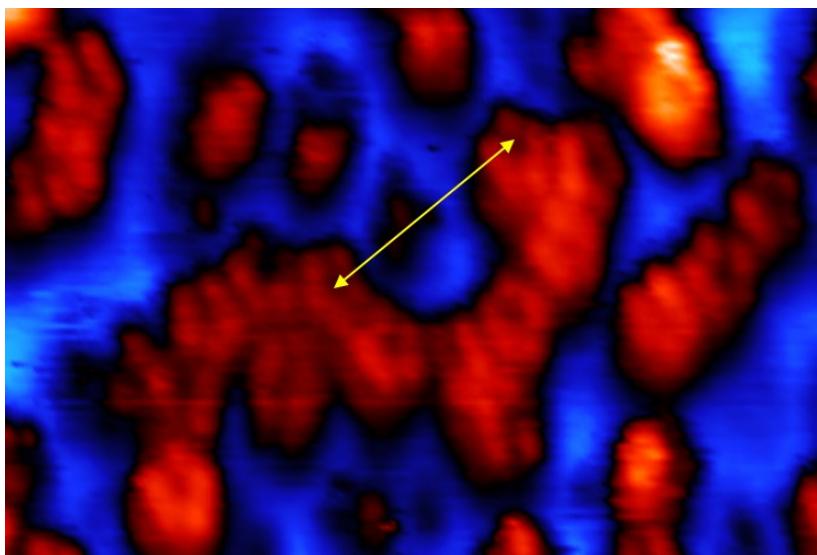


FIGURE 5.30 – Image STM ($15 \times 10 \text{ nm}^2$, $V_b = -2.5 \text{ V}$, $I_t = 0.07 \text{ nA}$) montrant la formation de fragments d’anneaux décagonaux constitués de molécules de PTBC orientées tête-bêche.

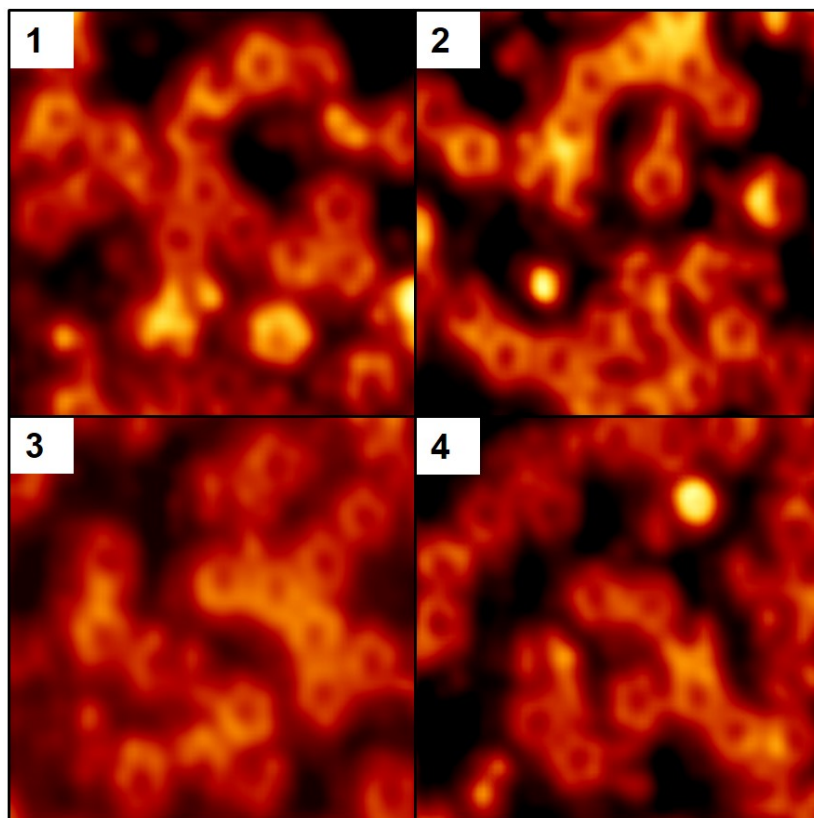


FIGURE 5.31 – Quatre échantillons d’images STM ($10 \times 10 \text{ nm}^2$, $V_b = -2.5 \text{ V}$, $I_t = 0.07 \text{ nA}$) montrant la formation de fragments d’anneaux décagonaux constitués de molécules de PTBC orientées tête-bêche qui sont fréquents à un taux de couverture élevé.

Cette situation est similaire à celle déjà rapportée lors de l'étude de films de corannulènes déposés sur cette même surface. Dans ce cas également, les molécules $C_{20}H_{10}$ forment des fragments d'anneaux décagonaux de rayon similaire à ce qui est mesuré ici avec les PTBC. Il est suggéré que ces motifs récurrents sont dus à l'adsorption préférentielle des molécules sur des sites présentant localement une symétrie d'ordre 5. Ces sites sont les centres des clusters RTH interceptés par la surface et qui se trouvent aux nœuds du pavage P_1 d'arête égale à 2.5 nm , ainsi que des pentagones d'Yb qui se trouvent sur une médiane joignant 2 sites RTH. Ces sites sont illustrés sur la figure 5.32.

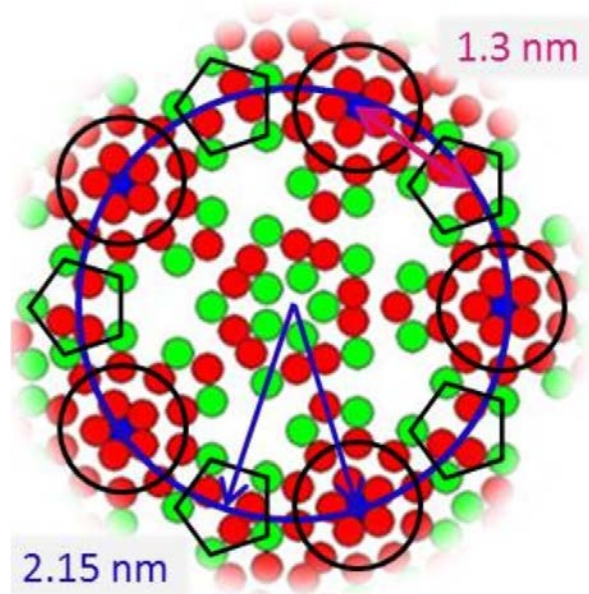


FIGURE 5.32 – Modèle illustrant les sites d'adsorption de PTBC sur la surface $i\text{-AgInYb}$. Les sites basés sur les atomes Yb ou (Ag, In) sont représentés par des pentagones et des cercles respectivement.

L'occupation simultanée de ces sites d'adsorption préférentielle donne lieu à la formation des anneaux décagonaux dont des fragments sont observés expérimentalement. La distance théorique entre 2 sites d'adsorption voisins sur ces anneaux est de 1.3 nm , soit du même ordre de grandeur -bien que légèrement plus faible- que les distances entre plus proches voisins mesurées expérimentalement ($1.4 \pm 0.1 \text{ nm}$). Le fait que les distances intermoléculaires soient légèrement plus grandes pour PTBC que pour $C_{20}H_{10}$ explique probablement pourquoi les anneaux décagonaux sont moins complets pour PTBC que pour $C_{20}H_{10}$. Le décalage de distance entre distance intermoléculaire et distance séparant 2 sites préférentiels introduit une contrainte stérique supplémentaire. Une autre origine du désordre dans les films moléculaires est due au fait que tous les sites d'adsorption préférentiels identifiés ne peuvent être occupés simultanément. En particulier, il existe 2 sites pentagonaux Yb situés sur chaque médiane entre 2 sites RTH et ces 2 sites sont trop proches pour être occupés simultanément. Cela est vrai aussi bien pour PTBC que pour $C_{20}H_{10}$. Rappelons que la différence entre les deux molécules PTBC et corannulène est le groupe fonctionnel —R correspondant à —H et tert-butyle $\text{—C(CH}_3)_3$ respectivement. Donc, le mécanisme d'interaction entre le substrat dans les deux situations est a priori différent parce qu'on dispose plus d'électrons dans le groupe tert-butyle $\text{—C(CH}_3)_3$ que dans le groupe hydrogène —H , cela peut influencer considérablement la diffusion des molécules sur le substrat, l'adsorption et la croissance des films. Il semble par exemple qu'on puisse imager les PTBC à l'ambiante même pour des films incomplets, ce qui n'était pas le cas pour $C_{20}H_{10}$ sur ce même substrat pour lequel il faut être proche de la saturation pour imager correctement le film (les molécules ne peuvent plus diffuser pour des raisons stériques). La diffusion et l'adsorption sont donc modifiées par les groupes $\text{—C(CH}_3)_3$. L'avantage de PTBC par rapport à $C_{20}H_{10}$ est que cette dernière révèle plus facilement sa forme pentagonale est donc son orientation par rapport au substrat. Cela nous permet d'affirmer

l'influence primordiale de l'accord de symétrie entre les molécules et le substrat pour la sélection de sites préférentiels d'adsorption, qui est le mécanisme sous-jacent à l'apparition d'un ordre à longue distance dans nos films moléculaires.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude expérimentale de l'auto-assemblage moléculaire sur des substrats métalliques en utilisant les molécules PTBC et C_{60} . La molécule C_{60} est constituée de 12 pentagones et 20 hexagones et a une taille de l'ordre de 1 nm. La molécule PTBC est un dérivé de la molécule C_{60} dont lequel un pentagone attaché à 5 hexagones est extrait de C_{60} . Les atomes C en périphérie des hexagones forment des liaisons alternatives avec des groupes —H et — $C(CH_3)_3$. La taille de cette molécule est de l'ordre de 1.2 nm. Dans cette étude, nous avons réalisé des dépôts de PTBC sur des surfaces cristallines simples notamment les surfaces Cu(111) et Au(111) ainsi que sur les surfaces quasicristallines d'ordre 5 des phases icosaédriques i-AlCuFe et i-AgInYb mais aussi sur la surface (100) du composé $Ce_3Pd_{20}Si_6$. Le dépôt de C_{60} a été réalisé uniquement sur cette surface. Nous pouvons résumer ce chapitre comme suit :

PTBC/Cu(111) : Le dépôt de PTBC sur la surface Cu(111) à température ambiante conduit à la formation de 4 domaines rotationnels supramoléculaires de structure hexagonale notés (D1), (D2), (D3) et (D4). Les résultats expérimentaux obtenus par LEED et STM permettent de déterminer l'orientation de ces réseaux par rapport au réseau hexagonale du substrat. Ces superstructures sont incommensurées et définies par les matrices : $(4, 2 / -2, 6)$; $(3, 3 / -3, 6)$; $(2, 4 / -4, 6)$; $(5, 1 / -1, 6)$. L'intensité des tâches de diffraction des différents domaines varie avec la valeur exacte du taux de couverture qui n'est pas homogène sur toute la surface de l'échantillon. En STM, seulement les deux domaines de structure hexagonale en nid d'abeille (D1) et (D4) ont été imagés à l'ambiante sans aucune visualisation de la forme pentagonale des molécules comme le montre les travaux qui ont été déjà faits à basse température [11]. Pour certaines conditions de recuit (363-383 K pendant une heure), ou bien pour certaines conditions de la pointe STM, il a été possible d'imager les molécules sous forme de pentagones avec une dépression au centre dont la distribution angulaire est plutôt aléatoire. Dans ce cas, la rotation des molécules sur elles-mêmes est inhibée par un effet stérique lorsque la monocouche est saturée. La distance intermoléculaire mesurée pour les deux domaines est de l'ordre de 13.8 ± 0.2 Å. On constate donc la formation de structures incommensurées. Un modèle a été proposé pour expliquer les orientations des vecteurs de base des 4 domaines par rapport au substrat. Les angles théoriques entre les différents domaines sont en bon accord avec ceux mesurés à partir des clichés LEED.

PTBC/Au(111) : Sur la surface Au(111), on peut distinguer deux régimes : lorsque le taux de couverture est proche ou correspond exactement à la monocouche. Lorsqu'on est proche de la monocouche, on observe un anneau diffus à basse énergie en LEED ainsi que 6 tâches de diffraction de même vecteur k définissant un réseau hexagonal. En STM, cette phase gazeuse ne pouvait pas être imagée. Lorsque la monocouche devient plus compacte, on caractérise en STM deux domaines supramoléculaires rotationnels de structure hexagonale orientés d'environ 30° l'un par rapport à l'autre. Les molécules apparaissent sous leur forme pentagonale avec leurs lobes qui sont bien définis. On remarque clairement que le long d'une rangée, les molécules sont orientées les unes par rapport aux autres de façon tête-bêche. La distance intermoléculaire mesurée est de l'ordre de 13.9 ± 0.1 Å. Contrairement à celles obtenues sur la surface Cu(111), les structures sont commensurables avec des vecteurs de base qui sont colinéaires avec les vecteurs de base du substrat. La surface Au(111) révèle un motif caractéristique en chevron avec une reconstruction de surface de $22\sqrt{3}$. Cette reconstruction n'est pas levée après le dépôt d'une monocouche de PTBC.

$C_{60}/Ce_3Pd_{20}Si_6(100)$: Pour le C_{60} , plusieurs conditions de dépôts ont été testées. Une monocouche déposée à température ambiante conduit à un film amorphe comme les clichés LEED le

montrent. Lorsqu'on augmente le taux de couverture, les clichés LEED montrent un anneau diffus comprenant 12 tâches de diffraction, correspondant à deux réseaux hexagonaux tournés de 30° l'un par rapport à l'autre. En STM, on voit une véritable multicouche de C_{60} imagée avec 2 réseaux hexagonaux (D1) et (D2) tournés de 30° . La distance intermoléculaire mesurée pour les deux domaines est de l'ordre de $10 \pm 0.1 \text{ \AA}$, ce qui correspond exactement à la distance intermoléculaire dans un cristal de C_{60} . Lorsqu'on recuit cette multicouche à une température suffisante ($\sim 573 \text{ K}$) pour faire désorber toutes les molécules sauf celles constituant la première monocouche, le LEED montre toujours 12 tâches de diffraction diffuses des 2 réseaux hexagonaux mais cette fois avec les tâches de diffraction relatives au substrat. Les images STM montrent qu'on est bien à la monocouche avec quelques molécules adsorbées en deuxième couche. L'aspect global du film moléculaire révèle une structure moléculaire désordonnée mais les transformées de Fourier des images correspondantes montrent un faible anneau diffus composé de 12 tâches de diffraction qui correspondent aux domaines hexagonaux. À une échelle réduite, les images STM montrent de petits domaines d'assemblage hexagonal à courte longueur de cohérence (quelques nanomètres) tournés d'environ 30° les uns par rapport aux autres et alignés sur les axes du substrat. Les distances intermoléculaires mesurées dans ces films sont en bon accord avec la distance intermoléculaire existant dans la maille cubique simple du volume de C_{60} qui est de l'ordre de 10 \AA . Pour ce système, le dépôt réalisé en chauffant le substrat ne conduit pas à des résultats différents. Un modèle basé sur des mesures expérimentales prédit que la formation de ces nanodomains de structure hexagonale résulte d'un mécanisme de nucléation dans lequel 2 molécules de C_{60} s'adsorbent sur 2 mailles séparées de $2a$. Les molécules qui viennent après les molécules germes ne peuvent occuper les mêmes sites d'adsorption pour des raisons stériques. Enfin, on constate que l'ancrage des nanodomains par rapport au substrat peut se dérouler selon les 2 directions denses du substrat, ce qui permet d'expliquer les 2 domaines rotationnels observés.

PTBC/Ce₃Pd₂₀Si₆(100) : Sur cette surface, le dépôt de la molécule PTBC a été testé aussi à chaud et à température ambiante sans avoir des résultats suggérant la formation d'un film mince ordonné dans les deux cas. Déjà à une monocouche, le LEED ne montre aucun spot de diffraction et les images STM montrent une structure complètement amorphe mais avec une visualisation de la forme pentagonale de la molécule.

PTBC/i-AlCuFe : Nous avons vu que la surface quasicristalline i-AlCuFe présente deux motifs caractéristiques (DS) et (WF). Les sites (WF) sont connectés par un pavage τP_1 constitué de trois tuiles élémentaires d'arête égale à 1.26 nm . La distance entre deux sites (DS) et (WF) est de l'ordre de 1 nm . Le dépôt de PTBC sur la surface quasicristalline i-AlCuFe a conduit à une structure complètement amorphe sous différentes conditions de dépôt. La qualité du LEED devient de plus en plus mauvaise au fur et à mesure que la monocouche est saturée. Une fois la monocouche atteinte, le LEED disparaît sans aucun spot de diffraction supplémentaire. En STM, différents taux de couverture ont été imagés à basse température ($\sim 60 \text{ K}$). Pour un taux de couverture inférieur à 0.10 MC, on observe quelques molécules adsorbées soit en bord de marche soit sur les terrasses, sans formation d'îlots. Pour un taux de couverture de 0.60 MC, la forme pentagonale d'un ensemble de molécules a été bien imagée avec une identification claire des orientations de ces molécules. On constate que toutes ces molécules sont orientées selon deux directions particulières, tournées de 36° l'une par rapport à l'autre, correspondant à des directions denses du substrat qui forment un pentagride. Cela indique que ces molécules PTBC tendent à aligner sa face pentagonale formée par les atomes de carbone sur les sites d'adsorption (DS) et (WF) ayant une symétrie d'ordre 5. La hauteur apparente d'une molécule PTBC bien résolue est de l'ordre de 1.8 \AA et la distance intermoléculaire est de l'ordre de $1.3 \pm 0.1 \text{ nm}$. Cette distance est légèrement plus grande que celle entre deux sites (WF)-(WF) et (WF)-(DS). L'incompatibilité entre la distance intermoléculaire et les distances entre deux sites d'adsorption ayant une symétrie d'ordre 5 implique que seule une partie de ces sites peuvent être occupés simultanément. D'autres conditions ont été testées dans le but de saturer la monocouche. Des dépôts à température ambiante suivis d'un recuit à des tem-

pératures allant de 373 jusqu'à 623 K ont été réalisés mais sans résultats significatifs concernant la structure du film moléculaire comme le montrent les clichés de diffraction LEED.

PTBC/i-AgInYb : La structure atomique de la surface i-AgInYb est décrite par des plans du volume interceptant les clusters RTH en leur plan équatorial comme dans le modèle de la phase i-Cd-Yb. Ces clusters tronqués sont situés aux nœuds d'un pavage de type P_1 d'arête $2.5 \pm 0.1 \text{ nm}$. Les images STM correspondant à cette surface montrent une forte dépendance en bias. À faible taux de couverture, on peut imager une partie importante des molécules sous leur forme pentagonale. Ces molécules adoptent deux orientations préférentielles par rapport au substrat, tournées d'environ 36° . Pour un taux de couverture de 50 %, la diffusion des molécules sera limitée et on commence à observer un motif constitué de fragments d'anneaux décagonaux formés par des molécules PTBC tournées de 36° l'un par rapport à l'autre. Le rayon de ces anneaux est de l'ordre de $4.1 \pm 0.1 \text{ nm}$ et la distance entre 2 molécules adjacentes est de $1.4 \pm 0.1 \text{ nm}$. Lorsque le taux de couverture augmente jusqu'à environ 95 % de la monocouche, ces fragments d'anneaux sont plus fréquents. Pour ce film moléculaire, le LEED correspondant est de meilleure qualité et confirme les analyses FFT où plusieurs anneaux de 10 tâches de diffraction peuvent être observés. Cela signifie que les molécules se sont positionnées de telle manière à former un film ordonné à longue distance mais avec un désordre qui est à l'origine du fond continu observé en LEED. En comparant ces résultats avec des travaux déjà réalisés sur la même surface mais en utilisant la molécule $C_{20}H_{10}$, on se rend compte que les mêmes fragments d'anneaux décagonaux et de même rayon existent dans les deux cas. Il est proposé par suite que ces motifs fréquents sont dus à l'adsorption préférentielle des molécules sur des sites de symétrie d'ordre 5. Ces sites sont les centres des RTH qui se trouvent aux nœuds du pavage P_1 d'arête 2.5 nm , ainsi que des pentagones formés par des atomes Yb et se trouvant sur une médiane entre 2 centres RTH consécutifs. La plus courte distance théorique entre deux sites d'adsorption est de l'ordre de 1.3 nm . Cette distance est de même ordre de grandeur de la distance intermoléculaire chez les molécules $C_{20}H_{10}$ ($1.4 \pm 0.1 \text{ nm}$). D'autre part, cette distance est légèrement plus petite que celle trouvée chez les molécules PTBC, ce qui impose une contrainte stérique supplémentaire conduisant à un désordre au niveau du film moléculaire obtenu. L'impossibilité d'occuper simultanément ces différents sites d'adsorption, en particulier les sites situés à la médiane entre deux sites RTH, est certainement à l'origine du désordre observé.

5.6 Références

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042) :162–163, 1985. [96](#)
- [2] François Cardinali. *Synthèse de nouveaux dérivés du C_{60} et de complexes de métaux de transition à bande de transfert de charge*. PhD thesis, Université de Louis Pasteur, 2005. [96](#)
- [3] N. Dawe, A. AlHujran, H-A Tran, I. Mercer, A. Jackson, T. Scott, and E. Georghiou. Corannulene and its penta-tert-butyl derivative co-crystallize 1 :1 with pristine C_{60} -fullerene. *Chem. Commun.*, 48 :5563–5565, 2012. [96](#)
- [4] L. Disch and M. Schulman. On symmetrical clusters of carbon atoms : C_{60} . *Chem. Phys. Lett.*, 125 :465–466, 04 1986. [97](#)
- [5] E. Scuseria. Ab initio theoretical predictions of the equilibrium geometries of C_{60} , $C_{60}H_{60}$ and $C_{60}F_{60}$. *Chem. Phys. Lett.*, 176 :423–427, 01 1991.
- [6] B. David, R. Ibberson, C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. Hare, H. Kroto, R. Taylor, and R. M. D. Walton. Crystal structure and bonding of ordered C_{60} . *Nature*, 353 :147–149, 09 1991. [97](#)
- [7] R.C. Haddon, L. E. Brus, and K. Raghavachari. Electronic structure and bonding in icosahedral C_{60} . *Chem. Phys. Lett.*, 125 :459–464, 04 1986. [97](#)
- [8] R. C. Haddon. Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped C_{60} . *Acc. Chem. Res.*, 65 :127–133, 03 1992. [97](#)
- [9] R. Chen, R.-Q. Lu, P.-C. Shi, and X.-Y. Cao. Corannulene derivatives for organic electronics : From molecular engineering to applications. *Chin. Chem. Lett*, 27 :1175–1183, 2016. [97](#)
- [10] Bastien Calmettes. *Etude par Microscopie à Effet Tunnel à basse température de l'adsorption moléculaire sur Ag(111) : de la molécule unique aux assemblages complexes*. PhD thesis, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2010. [97](#)
- [11] O. Guillermet, E. Niemi, S. Nagarajan, X. Bouju, D. Martrou, A. Gourdon, and S. Gauthier. Self-assembly of fivefold-symmetric molecules on a threefold-symmetric surface. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48(11) :1970–1973, 2009. [97](#), [98](#), [100](#), [123](#)
- [12] C. Becker and K. Wandelt. Surfaces : Two-dimensional templates. *Top. Curr. Chem.*, 287 :45–86, 01 2009. [103](#)
- [13] Y. Kitagawa, Y. Nakanishi, T. Saito, Koizumi K., M. Shoji, M. Yamada, T. Kawakami, M. Okumura, and K. Yamaguchi. Theoretical study of magnetic interaction between C_{60} anion radicals. *Polyhedron*, 28(9) :1750 – 1753, 2009. [107](#)
- [14] Z. Papadopolos, G. Kasner, J. Ledieu, E. J. Cox, N. V. Richardson, Q. Chen, R. D. Diehl, T. A. Lograsso, A. R. Ross, and R. McGrath. Bulk termination of the quasicrystalline fivefold surface of $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$. *Phys. Rev. B*, 66 :184207, 2002. [112](#)
- [15] H. R. Sharma, V. Fournée, M. Shimoda, A. R. Ross, T. A. Lograsso, A. P. Tsai, and A. Yamamoto. Structure of the fivefold surface of the icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystal : Experimental evidence of bulk truncations at larger interlayer spacings. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :165502, 2004.
- [16] B. Ünal, C. Jenks, and P. Thiel. Adsorption sites on icosahedral quasicrystal surfaces : Dark stars and white flowers. *J. Phys. Condens. Matter*, 21 :055009, 2009.
- [17] V. Fournée, E. Gaudry, J. Ledieu, M.-C. de Weerd, D. Wu, and T. Lograsso. Self-organized molecular films with long-range quasiperiodic order. *ACS nano*, 8 :646–3653, 2014. [112](#)

- [18] Z. Papadopolos, R. Widmer, and O. Gröning. Testing bulk models of icosahedral quasicrystals with STM images of clean surfaces. *Philos. Mag.*, 88 :2083–2093, 05 2008. [112](#)
- [19] M. Krajčí, J. Hafner, J. Ledieu, and R. McGrath. Surface vacancies at the fivefold icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystal surface : A comparison of ab initio calculated and experimental STM images. *Phys. Rev. B*, 73 :024202, 2006. [112](#)
- [20] H. R. Sharma, M. Shimoda, K. Sagisaka, H. Takakura, J. A. Smerdon, P. J. Nugent, R. McGrath, D. Fujita, S. Ohhashi, and A. P. Tsai. Structure of the fivefold surface of the Ag-In-Yb icosahedral quasicrystal. *Phys. Rev. B*, 80 :121401, 2009. [114](#)
- [21] N. Kalashnyk, J. Ledieu, É. Gaudry, C. Cui, A. P. Tsai, and V. Fournée. Building 2d quasicrystals from 5-fold symmetric corannulene molecules. *Nano Research*, 11(4) :2129–2138, 2018. [114](#), [115](#), [116](#)
- [22] H. Takakura, C. Gómez, A. Yamamoto, M. De Boissieu, and A. Tsai. Atomic structure of the binary icosahedral Yb–Cd quasicrystal. *Nat. Mater.*, 6 :58–63, 02 2007. [115](#)

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Sommaire

6.1 Conclusion	130
6.1.1 La surface (100) du composé cage $Ce_3Pd_{20}Si_6$	130
6.1.2 Croissance moléculaire sur des substrats d'alliages métalliques complexes	131
6.2 Perspectives	132

6.1 Conclusion

La plupart des procédés de fabrication à l'échelle nanométrique utilisent deux approches principales. La première approche dite « top-down » part de matériaux et de structures de taille importante pour atteindre les nanostructures requises en utilisant des techniques de découpage ou de gravure comme la lithographie par exemple. À l'inverse, l'approche « bottom-up » utilise des blocs de construction élémentaires tels que des molécules ou même des atomes pour fabriquer des nanostructures organisées en les assemblant sur des substrats bien définis comme les surfaces cristallines de métaux simples. Dans le cas des films moléculaires, l'auto-organisation résulte soit des interactions intermoléculaires soit des interactions molécules-substrat, ou d'une combinaison de ces deux types d'interactions. Dans ce travail de thèse, on s'intéresse à la possibilité d'utiliser des surfaces de structure plus complexes que celles des métaux simples pour induire une auto-organisation des molécules via les interactions molécules-substrat essentiellement. Il s'agit d'utiliser des alliages à grande maille, qui peuvent présenter une surface d'énergie potentielle très corruguée, capable d'adsorber des molécules en des sites spécifiques formant une superstructure de dimensions compatibles avec les distances intermoléculaires.

Dans une première partie de la thèse, nous nous sommes intéressés à la structure de surface d'un composé cage, un intermétallique de structure complexe différent des alliages quasicristallins et leurs approximants habituellement étudiés. Il s'agit du composé $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ dont nous avons obtenu un monocristal qui nous a permis d'étudier sa surface (100) par des méthodes à la fois expérimentales et théoriques.

Dans un second temps, nous avons utilisé des molécules (le fullerène C_{60} et son dérivé 1, 3, 5, 7, 9 penta-tert-butyl-corannulène PTBC) comme des blocs de construction élémentaires pour étudier l'habilité de la surface (100) du composé monocristallin $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ d'être un patron pour l'auto-assemblage moléculaire. D'autres surfaces ont été aussi utilisées comme les surfaces cristallines simples hexagonales Cu (111) et Au (111) et les surfaces quasicristallines i-AlCuFe et i-AgInYb. Dans la suite, nous allons résumer tous les travaux correspondant à ces deux parties.

6.1.1 La surface (100) du composé cage $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$

Le composé cage $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ est un composé de type clathrate qui partage avec les clathrates intermétalliques la propriété d'existence des cages au sein de la maille cristalline. Il est classifié parmi les alliages métalliques complexes. C'est un cristal cubique de paramètre 12.28 Å dont la maille élémentaire est décrite par l'assemblage de deux cages $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ et Pd_{16} , dont le centre est occupé par un atome Ce. Les cages $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ forment un sous-réseau *fcc* de paramètre 12.28 Å tandis que les cages Pd_{16} forment un sous-réseau cubique simple de paramètre 6.14 Å. Les deux cages partagent des atomes Pd noté Pd1 tandis qu'il existe un type d'atome Pd qui n'appartient qu'à la cage Pd_{16} noté Pd2.

Un monocristal de ce composé a été élaboré au sein de notre équipe par M.-C. de Weerd par la méthode de croissance de Czochralski en partant de la même composition chimique théorique $\text{Ce}_{10.30}\text{Pd}_{69.00}\text{Si}_{20.70}$ et un échantillon présentant une surface (100) en a été extrait. Les analyses chimiques de la surface montrent qu'aucune ségrégation chimique majeure n'a lieu. La structure cristallographique de surface dépend de la température de préparation. En LEED, deux clichés de diffraction différents ont été observés pour deux régimes de températures différents. Pour des températures supérieures à 823 K, une structure carré simple (1×1) a été révélée dont le paramètre mesuré est de l'ordre de 8.6 ± 0.1 Å correspondant à $a/\sqrt{2}$. Par contre lorsque la surface est préparée à une température entre 723 K et 823 K, une reconstruction (2×2) de la structure simple a été observée avec un paramètre mesuré de l'ordre de 17.0 ± 0.2 Å. Cette reconstruction a été expliquée en STM par la formation de deux types de terrasses et séparées par une hauteur de marche de l'ordre de 3.0 ± 0.2 Å correspondant à $a/4$: une terminaison (1×1) et une terminaison montrant une reconstruction (2×2). Pour des recuits à des températures élevées, la structure (2×2) disparaît

tandis que seule la structure (1×1) persiste avec une hauteur de marche de l'ordre de $6.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ correspondant à $a/2$ entre deux terrasses consécutives. Les paramètres des mailles de surface mesurés en STM confirment ceux mesurés en LEED. Pour la structure (1×1) , le paramètre mesuré est de l'ordre de $8.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$ correspondant à $a/\sqrt{2}$. Pour la structure (2×2) , le paramètre de maille de surface mesuré est de l'ordre de $17.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$. Il est important de noter qu'il y a un décalage entre les rangées atomiques pour deux terrasses adjacentes de la structure (1×1) . Ce décalage correspond à $a/2\sqrt{2} \sim 4.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$. Ce décalage ne se présente pas dans la structure (2×2) . Les images STM de cette surface ne montrent aucune dépendance en bias des structures de surfaces y compris la structure (1×1) .

Des calculs théoriques *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ont été effectués dans le but de déterminer la structure atomique et électronique de la structure (1×1) . Douze modèles de surface ont été construits à partir de troncature du volume. La terminaison de certains modèles est basée sur les cages $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$, sur les cages Pd_{16} ou sur les deux cages à la fois. L'énergie de surface a été évaluée pour chaque modèle en fonction des potentiels chimiques $\Delta\mu_{\text{Pd}}$ et $\Delta\mu_{\text{Si}}$ avec $\Delta\mu_{\text{Pd}} \in [0; -1.14] \text{ eV}$ et $\Delta\mu_{\text{Si}} \in [0; -3.80] \text{ eV}$. Un diagramme de phase en énergie de surface a été obtenu montrant les modèles les plus stables énergétiquement (M2, M4, M6, M7 et M10). Les images STM simulées montrent que les modèles dont les terminaisons de surface sont basées sur les cages Pd_{16} ne correspondent pas aux images STM expérimentales obtenues pour la structure (1×1) y compris les modèles M6, M7 et M10. En combinant les résultats expérimentaux et ceux théoriques, nous avons proposé un modèle de surface. Ce modèle correspond à M2 où les cages $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ sont préservées complètement à la surface avec une contribution d'atome Pd2 provenant des cages Pd_{16} et situés entre les cages $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ à 1.93 \AA des atomes les plus hauts (atomes de Si). La structure électronique des différents modèles a été étudiée en calculant la fonction de localisation électronique ELF ainsi que les charges de Bader. Le calcul de densité d'états a été réalisé uniquement pour le modèle M2.

6.1.2 Croissance moléculaire sur des substrats d'alliages métalliques complexes

L'étude de la croissance moléculaire sur la surface déjà étudiée a été réalisée, expérimentalement en utilisant les techniques de LEED et STM, dans le but de fabriquer des films minces moléculaires auto-organisés. Les molécules utilisées dans cette étude sont le fullerène C_{60} et son dérivé 1, 3, 5, 7, 9 penta-tert-butyl-corannulène nommée (PTBC). Les surfaces quasicristallines de deux phases icosaédriques différentes i-AlCuFe et i-AgInYb ont été aussi exploitées comme des patrons pour l'étude de croissance de la molécule PTBC. L'étude a été d'abord initialisée en étudiant la croissance de la molécule PTBC les surfaces cristallines hexagonales Cu(111) et Au(111) où des structures supramoléculaires ont été obtenues quand la monocouche est parfaitement saturée.

Sur les surfaces hexagonales simples, nous avons montré les résultats du dépôt de la molécule PTBC sur Cu(111) et Au(111). Pour le système PTBC/Cu(111), quatre domaines hexagonaux ont été observés en LEED. Le rapport entre la distance intermoléculaire et le paramètre de maille de surface est de l'ordre de 5.45, la superstructure est donc incommensurable. Un modèle a été proposé pour ces 4 structures incommensurables. La forme pentagonale des molécules a été résolue en STM lorsque la monocouche est complète. Pour le système PTBC/Au(111), deux domaines hexagonaux ont été imagés en STM. Les molécules présentent leur forme pentagonale avec un positionnement tête-bêche l'une par rapport à l'autre le long d'une rangée moléculaire. La superstructure obtenue est commensurable avec un rapport entre la distance intermoléculaire et le paramètre de maille de surface de l'ordre de 5. Un modèle a été proposé pour ces 2 structures commensurables.

Sur les surfaces d'alliages métalliques complexes, le mécanisme d'adsorption moléculaire semble plus complexe. Sur la surface (100) du composé $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$, le dépôt d'une multicouche de C_{60} conduit à la formation de deux domaines supramoléculaires de structure hexagonale comme les techniques LEED et STM le confirment. Lorsque cette multicouche est recuit à 573 K , le LEED

montre l'existence de deux domaines hexagonaux tournés de 30° l'un par rapport à l'autre. En STM, une monocouche a été visualisée avec une structure globale désordonnée mais avec de petits domaines hexagonaux, tournés de 30° les uns par rapport aux autres, et alignés sur les axes du substrat. Un modèle a été proposé pour expliquer ces nanodomains. D'autre part, le dépôt de PTBC sur cette surface conduit à une monocouche complètement désordonnée avec une visualisation claire de la forme pentagonale des molécules. Nous avons montré également les résultats issus du dépôt des molécules de PTBC sur les deux surfaces quasicristallines des deux phases icosaédriques $i\text{-AlCuFe}$ et $i\text{-AgInYb}$. Dans les deux cas, on observe à faible taux de couverture que les molécules de PTBC sont orientées selon les axes de symétrie du substrat, c'est-à-dire selon une symétrie de rotation d'ordre 5, en accord avec la symétrie d'ordre 5 des molécules. Cela suggère que les molécules s'adsorbent préférentiellement sur des sites du substrat présentant localement une symétrie 5. Ce type de sites forme un sous-ensemble ordonné quasipériodique du quasiréseau. Cependant, les distances caractéristiques entre ces sites particuliers ne sont pas parfaitement compatibles avec les distances intermoléculaires et ils ne peuvent pas être tous décorés par une molécule de PTBC simultanément. Dans le cas du substrat $5f\text{-AlCuFe}$, le film complet est totalement désordonné, alors que le cas du substrat $5f\text{-AgInYb}$, le film complet présente tout de même un ordre à longue distance (avec de nombreux défauts), mis en évidence par les clichés de diffraction et les FFT des images STM.

6.2 Perspectives

Les intermétalliques à base de Pd peuvent former des hydrures et peuvent être utilisés pour le stockage réversible de l'hydrogène. Les cages Pd/Si qui forment la structure du système $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ pourraient potentiellement offrir des volumes importants pour stocker les atomes d'hydrogène. Il serait donc intéressant de poursuivre l'étude du système $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ en testant l'aptitude de ce matériau à dissocier et stocker l'hydrogène. Il est envisagé dans un premier temps de mesurer les variations du paramètre de maille du composé par diffraction des rayons X en fonction de la pression d'hydrogène (entre 1 et 10 *bar*) et de la température. L'étude pourrait être complétée par des calculs DFT pour comprendre les mécanismes d'adsorption et de dissociation du dihydrogène gazeux sur cette surface. Il pourrait être intéressant également d'étudier les propriétés de mouillages de ces matériaux à base de Pd, en utilisant le plomb Pb comme une sonde métallique, et les comparer par la suite avec celles des CMAs à base d'Al. Nous pouvons également envisager des dépôts des matériaux métalliques simples sur cette surface, particulièrement le Ce, Pd ou le Si, dans le but de fabriquer des alliages de surface dont les structures sont imposées par les nanocages de la surface. L'étude de l'auto-assemblage moléculaire pourrait être poursuivie en utilisant d'autres molécules dont les dimensions seraient plus en accord avec les distances caractéristiques de la corrugation de la surface. On propose idéalement, par exemple, la molécule organométallique ferrocène de formule empirique $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. De nombreuses études ont montré que la distance intermoléculaire mesurée par STM est de l'ordre de 8 Å, ce qui est convenable avec le paramètre de maille de la structure (1×1) de la surface (100) du $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$. Comme nous avons vu pour le présent composé cage et le composé $\text{Ba}_8\text{Au}_{5.25}\text{Ge}_{40.75}$, nous pouvons obtenir des surfaces nanostructurées en explorant les surfaces de bas indices d'autres phases intermétalliques comme les phases de Chevrel, les skuttérudites.

Dans le cas des surfaces quasicristallines, nous avons vu que le choix de molécules présentant une symétrie d'ordre 5 induit une adsorption préférentielle sur des sites de même symétrie. Ces sites formant un sous-réseau quasipériodique, ce mécanisme d'adsorption doit permettre la formation de films moléculaires apériodiques à condition que les distances intermoléculaires soient compatibles avec les dimensions de ce sous-réseau. On pourrait donc étendre cette étude en utilisant des molécules plus petites et présentant une symétrie d'ordre 5 comme le pyrrole $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ par exemple ou bien des molécules magnétiques comme le ferrocène $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ de façon à obtenir des systèmes magnétiques quasipériodiques bidimensionnels.

Annexe A

Article

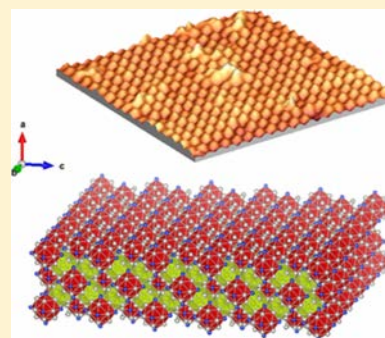
Investigation of the (100) Surface of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ Intermetallic Cage Compound

F. Abdel-Hamid, M.-C. de Weerd, J. Ledieu,[†] É. Gaudry,^{*,†} and V. Fournée^{*,†}

Institut Jean Lamour (UMR 7198 CNRS-Nancy-Université de Lorraine), Campus ARTEM—2 allée André Guinier, BP 50840, F-54011 Nancy, France

Supporting Information

ABSTRACT: Intermetallic cage compounds have crystal structures characterized by three-dimensional (3D) frameworks of host atoms forming cages that may be filled with guest atoms. They can be considered as a class of complex metallic alloys (CMAs), a broad family of crystalline materials having large or giant unit cells in which a cluster substructure exists. Their bulk physical properties have attracted interest in recent years, particularly as several of them are considered as promising thermoelectric materials. As a different type of CMAs, they may exhibit interesting surface properties which have not been explored until now. Here, we report a detailed investigation of the (100) surface of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ compound and describe its relationship with the 3D cage framework. The study has been carried out using both experimental surface science methods under ultrahigh vacuum conditions and theoretical calculations based on the density functional theory (DFT). After annealing at moderate temperatures, the surface exhibits two different types of terminations, one of them being a metastable (2×2) reconstruction. Annealing at higher temperatures leads to a single termination with a (1×1) structure. Twelve different surface models have been considered for DFT calculations. The surface phase diagram deduced from first-principles calculations with the chemical potentials as variables provides insight into the relative stability of the different surface models. Combining experimental and theoretical results leads to the conclusion that the surface forms at corrugated planes of the bulk structure that preserve intact the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages, with additional Pd surface atoms. It is concluded that despite this Pd-based cage compound being clearly metallic, covalent-like interactions between Pd and Si atoms on the host cage structure significantly influence its surface structure.



1. INTRODUCTION

Intermetallic cage compounds have recently attracted interest as a new class of potential thermoelectric materials.¹ Their crystal structure is characterized by three-dimensional (3D) frameworks of host atoms forming cages. These cavities are usually filled with guest atoms and the rattling of these atoms damps the phonon transport, leading to very low thermal conductivities.^{2–4} They can also have a metallic character, thus fulfilling the phonon glass–electron crystal concept. The $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ compound belongs to this class of intermetallics and is also identified as a heavy-fermion system.⁵ The host structure consists of Pd/Si cages that are filled by Ce guest atoms.⁶ This phase has interesting physical properties that are partly due to the hybridization between the localized Ce 4f electrons and the conduction electrons.^{7–10} The temperature dependence of the electrical resistivity is characteristic of a Kondo system, with a maximum observed at a Kondo temperature T_K of about 20 K. All CE atom types are in a Ce^{3+} state at high temperatures (≥ 100 K).¹⁰ Several studies also reported several magnetic transitions occurring at very low temperatures as well as magnetic field-induced quantum criticality.^{9,11}

The $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ compound is a face-centered cubic (fcc) crystal (space group $Fm\bar{3}m$). The experimental lattice

parameter varies between 12.16⁶ and 12.28 Å,^{5,7} associated with a certain homogeneity range around the exact stoichiometric composition due to a partial substitution of Pd by Si atoms as reported in ref 8. Its large unit cell contains 116 atoms (12 Ce, 80 Pd, and 24 Si atoms). There are 2 inequivalent Ce positions (Ce1(4a) and Ce2(8c)), 2 inequivalent Pd positions (Pd1(48h) and Pd2(32f)), and 1 inequivalent Si position (Si(24e)), all of them with full occupancy. We use the Wyckoff atomic positions reported in ref 5 rather than those reported in ref 6 as they were determined for a crystal lattice parameter $a = 12.28$ Å, very close to the experimental lattice parameter of the single crystal used in the present study ($a = 12.259$ Å). They are listed in Table 1. A change in the lattice parameter may reflect a change in stoichiometry and introduce some mixed occupancy of silicon and palladium positions, as well as some variations in interatomic distances, which will not be taken into account in the following. Coordination polyhedra of Ce1 are cubo-octahedral $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages and those of Ce2 are Pd_{16} cages. The Ce-filled $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages form a face-centered sublattice, whereas

Received: March 7, 2019

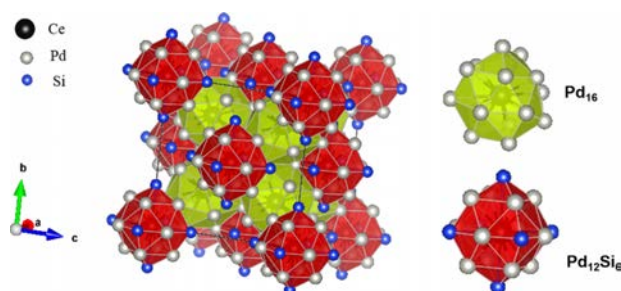
Revised: April 19, 2019

Published: April 24, 2019

Table 1. Wyckoff Atomic Positions in the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ Crystal⁵

atom	x	y	z	site
Ce1	0.000	0.000	0.000	4a
Ce2	0.250	0.250	0.250	8c
Pd1	0.000	0.168	0.168	48h
Pd2	0.382	0.382	0.382	32f
Si	0.275	0.000	0.000	24e

the Pd_{16} cages form a simple cubic sublattice inside the crystal. The structure model is depicted in Figure 1.

**Figure 1.** Structure of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ compound showing the two types of cages $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ and Pd_{16} .

In this paper, we investigate the surface structure of this intermetallic compound and its relationship with the 3D cage framework. The motivation for this work is threefold. First, intermetallic cage compounds can be seen as a class of complex metallic alloys (CMAs), based on the definition that CMA represents a broad family of crystalline materials characterized by having large or giant unit cells in which a cluster substructure exists.¹² It includes complex phases such as Samson, Bergman, or Zintl phases, and the many CMAs identified following the discovery of quasicrystals.¹² The surface structures of the latter have been extensively investigated, motivated by both fundamental reasons and potentially useful surface properties (adhesion, friction, oxidation resistance, and catalysis).^{13–15} The relationship between the 3D bulk structure and the two-dimensional surface has been questioned in several cases. For example, for both Al-based and Ag-based icosahedral phases,^{13,16–18} it was found that the surface prepared under ultrahigh vacuum (UHV) conditions is a bulk termination and consists of flat planes truncating the cluster substructure. In contrast, the surface of the $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ crystalline approximant forms at incomplete puckered planes that exist in the bulk structure.¹⁹ These highly corrugated planes result from the preservation of the cluster building blocks at the surface, in relation to strong covalent interactions present in this compound.²⁰ Intermetallic cage compounds can exhibit similar covalent-like interactions within the framework atoms that may lead to similar phenomena. The surface of these materials has been largely ignored so far, except our recent reports on two low-index surfaces of the $\text{Ba}_8\text{Au}_{5.25}\text{Ge}_{40.75}$ phase.^{21,22} In this case, it was found that the cluster substructure dictates the surface morphology. The Ge/Au host cages are preserved at the surface and are stabilized by surface Ba atoms through an electron charge transfer toward the Ge and Au cage atoms, ensuring the saturation of the dangling bonds. The situation might be different for $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ because this system is

expected to be much more metallic compared to the Ge-based compound. It is nevertheless reasonable to expect that the cage framework could influence the surface structure, leading to an intrinsic surface nanostructuration.

The second motivation to investigate surfaces of intermetallic cage compounds concerns their chemical properties. It is indeed recognized that intermetallics have a great potential in heterogeneous catalysis.²³ The catalytic performances of a surface depend on both electronic and geometric factors. Because intermetallics have atomic and electronic structures that are fundamentally different from those of their constituent elements, their adsorption and catalytic properties can exhibit a greater variety than those of simple metallic elements or their substitutional alloys. Another advantage of intermetallics is that covalent-like interactions can take place, providing a better stability of the active sites under reaction conditions, limiting or excluding segregation phenomena. Promising behavior has been demonstrated for various CMAs including Al-based quasicrystalline approximants^{23–27} but has never been looked at for intermetallic cage compounds. A good knowledge of the surface structure is naturally a prerequisite to understand such properties.

The third motivation is that Pd-based intermetallics can form hydrides and may be used as hydrogen storage materials with reversible hydrogen adsorption properties.²⁸ In PdH_x hydrides, atomic hydrogen occupies octahedral interstices between Pd atoms. Hydrogen adsorption properties of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ compound might be interesting to investigate as cavities formed by the Pd/Si host atoms may offer large volume for hydrogen storage. This has been demonstrated by a recent theoretical study of silicon-based clathrates, showing that the large interstitial cavities of the host structure can indeed accommodate a large number of hydrogen molecules, equivalent to 10 wt %.²⁹ A good knowledge of the surface structure would again be requested in this perspective.

In the following, we report a detailed investigation of the (100) surface of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ compound. The **Experimental Methods** and **Computational Methods** are presented in part 2. **Experimental Results** obtained using different surface science techniques are described in part 3. **Section 4** presents the computational results obtained for both the bulk and the surface. All results are combined and discussed in **Section 5** together with the conclusions.

2. METHODS

2.1. Experimental Methods. A single crystal has been grown in our laboratory using the Czochralski technique. According to the phase diagram, the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ compound is congruent with a melting point $T_m \approx 1523$ K.^{6,8} First, an ingot was prepared by induction melting under a protective Ar atmosphere with a nominal composition equal to $\text{Ce}_{10.3}\text{Pd}_{69.0}\text{Si}_{20.7}$ (in at. %). Then, the single crystal was pulled from the melt in the Czochralski furnace under Ar atmosphere from a seed crystal oriented along the [111] direction, the preferential growth direction under these experimental conditions. A pulling rate of 0.5 mm/h and a rotation speed of 30 rpm were used. The structure of the grown crystal was confirmed by powder X-ray diffraction. The experimental lattice parameter is $a = 12.259$ Å. The crystal had a diameter of 4.5 mm and was several centimeters long. The crystal was then oriented using back-reflection X-ray Laue diffraction, and a slice presenting a (100) surface orientation was extracted using a wire saw. The surface of the oriented slice was first prepared

by mechanical polishing with decreasing diamond grain size down to 0.25 μm . Finally, the sample was mounted on a tantalum plate and loaded in the UHV system with a base pressure in the 10^{-11} mbar range. A clean surface was obtained by repeated cycles of Ar^+ sputtering (1–2 keV, 30 min) and subsequent annealing in a temperature range between 723 and 1223 K for 1–2 h. The temperature was measured using an optical pyrometer with an emissivity set to 0.1 as well as by a thermocouple attached on the manipulator. The surface composition and cleanliness were verified by X-ray photoemission spectroscopy (XPS) using a non-monochromatized $\text{Mg K}\alpha$ X-ray source. The surface structure was investigated by low-energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM) at room temperature.

2.2. Computational Methods. Spin-polarized calculations have been performed within the density functional theory (DFT) framework using the Vienna ab initio simulation package (VASP code).^{30–33} The interaction between the valence electrons and the ionic core is described using the projector-augmented wave (PAW) method,^{34,35} and the calculations are performed within the generalized gradient approximation with Perdew–Burke–Ernzerhof functionals (GGA-PBE),^{36,37} considering the valence for Ce, Pd, and Si to be $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$, $[\text{Kr}] 5s^1 4d^9$, and $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$, respectively. The cutoff energy for the plane-wave basis was set to 450 eV. Integrations in the Brillouin zone were performed using a $4 \times 4 \times 4$ k -point grid for bulk relaxations such as to achieve an energy precision lower than 1 meV/at. The k -point mesh was increased to $8 \times 8 \times 8$ for bulk density of states (DOS) calculations. The force-convergence criterion is 0.02 eV/Å. The convergence parameter for electronic minimization was set to 10^{-5} eV.

For the (100) surface, 12 possible models have been built from bulk truncation. We have used symmetric slabs separated by a void thickness comprised between 10 and 17 Å. The thickness of the slabs is set between 13 and 17 Å. The errors related to the previous datasets are estimated to be lower than 10 mJ/m^2 . All atoms in the slab were allowed to relax. STM images have been simulated within the Tersoff–Hamann approximation^{38,39} and plotted at constant current (isodensities in the range 2×10^{-4} to 5×10^{-4} $e/\text{Å}^3$) using the P4VASP software. The surface energies of the considered models have been calculated according to the methods described in refs^{40–45} as a function of the chemical potentials of two of the constituting elements, namely, Si and Pd. These can vary within the range $(\mu_i - \mu_i^{\text{bulk}}) \in [\Delta H_f \times 116/N_i; 0]$, where μ_i and μ_i^{bulk} are the chemical potentials of element i ($i = \text{Si}$ and Pd) in the slab or in the bulk ($N_{\text{Si}} = 24$ and $N_{\text{Pd}} = 80$) and ΔH_f is the formation energy of the compound. This leads to numerical values $\Delta\mu_{\text{Si}} \in [-3.81; 0]$ and $\Delta\mu_{\text{Pd}} \in [-1.14; 0]$ eV. The Ce chemical potential is constrained by the cohesive energy of the compound $\mu_{\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6}^{\text{bulk}} = 3\mu_{\text{Ce}} + 20\mu_{\text{Pd}} + 6\mu_{\text{Si}}$.

Bader charge analysis has been performed on a charge density grid. Charge transfers are calculated with $\Delta Q_X = Q_X^{\text{isol}} - Q_X^{\text{slab}}$ with Q_X^{isol} being the number of electrons for an isolated atom X and Q_X^{slab} the number of electrons for an atom X in the slab.^{46–49} Calculations of the electron localization function (ELF) are based on valence densities to qualitatively highlight the presence of dangling bonds at the surface.^{50–54} Atomic structures and ELF isodensities were plotted using VESTA software.⁵⁵

3. EXPERIMENTAL RESULTS

The near surface composition of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6(100)$ surface has been measured by XPS as a function of the annealing temperature as well as a function of the take-off angle of the photoelectrons (measured with respect to the surface plane). The composition is estimated from the area of the Ce $3d_{5/2}$, Pd $3d_{5/2}$, and Si $2s$ core-level peaks. To this end, the $\text{Mg K}\alpha$ satellites have been removed and a Shirley background has been subtracted from the core-level spectra. As can be seen in Figure 2a, there is a small decrease of the Pd content (from 71

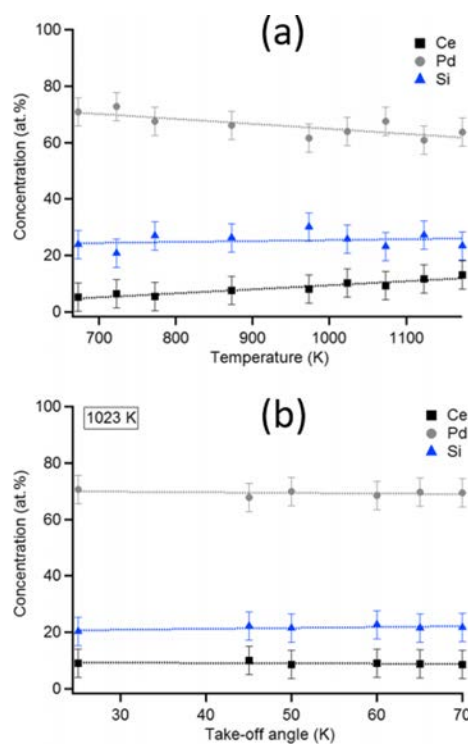


Figure 2. (a) Variation of the chemical concentration of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6(100)$ surface measured by XPS as a function of the annealing temperature. (b) Variation of the chemical concentration as a function of the take-off angle after annealing the sample at 1023 K. The dotted lines are linear fit to the data and only guides for the eyes.

to 64 at. %) and a corresponding increase of the Ce content (from 5 to 12 at. %) with the increasing annealing temperature, from 673 to 1173 K. The uncertainty of those measurements is typically estimated at ± 5 at. %. The Si content is almost constant within this temperature range. The surface concentration measured after annealing at 1023 K is independent of the take-off angle—and thus of the escape depth of the photoelectrons (see Figure 2b). The measured composition is $\text{Ce}_9\text{Pd}_{69.5}\text{Si}_{21.5}$, that is, very close to the nominal composition $\text{Ce}_{10.3}\text{Pd}_{69.0}\text{Si}_{20.7}$. From these measurements, it is concluded that the surface concentration is similar to that of the bulk within the accuracy of XPS and that there is no drastic chemical segregation in the near surface region.

The Ce $3d$ core-level peaks are shown in Figure 3. In addition to the main $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ components, there is a clear satellite doublet on the low binding energy side which is attributed to a final state effect arising from two different screening mechanisms of the core hole because of hybridization between the f and d levels. The main peaks are usually

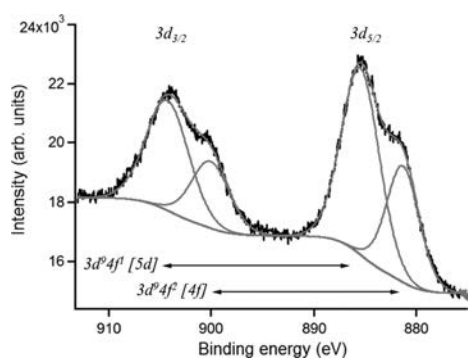


Figure 3. XPS Ce 3d core-level peaks showing satellite peaks.

ascribed to 5d-screening with final state configuration $3d^9 4f^1 [5d]$, whereas the satellite is associated with the $3d^9 4f^2 [4f]$ final state configuration.⁵⁶ The presence of the satellite peaks indicates that there are some Ce 4f states in the valence band close to the Fermi level.

LEED patterns are observed for sample annealed at a temperature equal to or above 723 K and up to the highest temperatures used in the present study (1223 K, $\sim 0.8 \cdot T_m$). Two different regimes can be distinguished. Above 823 K, a simple (1×1) pattern consistent with a bulk-terminated surface is obtained (Figure 4a). For annealing temperatures

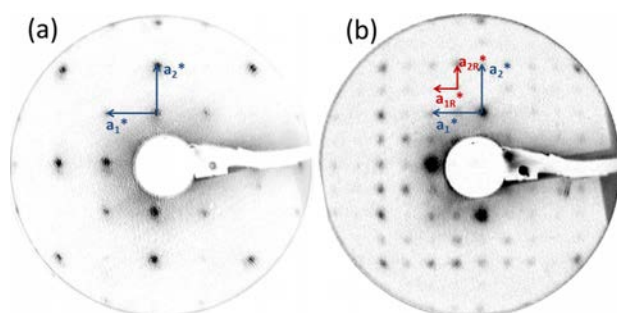


Figure 4. LEED patterns of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6(100)$ surface recorded at a primary beam energy of 37 eV after annealing at 873 K (a) and 773 K (b), showing the (1×1) and (2×2) superstructures, respectively. The reciprocal lattice vectors are indicated.

between 723 and 823 K, additional spots consistent with a (2×2) surface reconstruction are observed (Figure 4b). The momentum space has been calibrated using diffraction patterns of a known crystalline structure recorded under identical experimental conditions. It leads to a square unit mesh with dimensions $a_1 = a_2 = 8.6 \pm 0.1 \text{ \AA} \approx a/\sqrt{2}$ for the (1×1) surface and $a_{1R} = a_{2R} = 17.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ for the reconstructed lattice of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6(100)$ surface.

The surface was investigated by STM, and it shows a terrace and step morphology. For annealing temperatures up to 823 K, two different types of terraces are observed (Figure 5a), separated by a step height of $3.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ corresponding to approximately $a/4$. The two different terraces alternate along the surface normal. The lower and upper terraces in Figure 5a correspond to a (1×1) termination, whereas the central terrace shows a (2×2) surface unit cell. After annealing the surface at 873 K or above, the surface exhibits only (1×1) type of terraces (Figure 5b) separated by a step height of $6.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ corresponding to $a/2$. The (1×1) terminations are

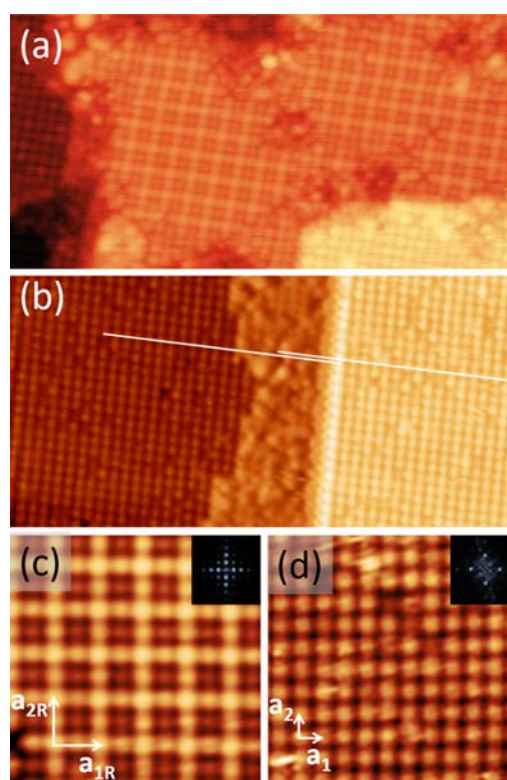


Figure 5. (a,b) $40 \times 20 \text{ nm}^2$ STM images of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6(100)$ surface annealed at 773 K (a) and 873 K (b) ($V_b = +2 \text{ V}$; $I_t = 0.1 \text{ nA}$). Both (1×1) and (2×2) terminations coexist in (a), whereas only (1×1) termination remains in (b). (c,d) $10 \times 10 \text{ nm}^2$ STM images of the (2×2) and (1×1) terminations. The corresponding calculated FFTs are shown in the insets.

partly covered by a more disordered layer lying at $1.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$ above the terrace plane (see Figure 5b). These patches are always attached to the upward step edges. Note that there is a shift between atomic rows of adjacent (1×1) terraces corresponding to half the surface unit cell parameter, as illustrated by the two lines superimposed on the STM image shown in Figure 5b. This shift is not present between two consecutive (2×2) terraces. High-resolution STM images of both type of terminations are shown in Figure 5c,d, together with their corresponding calculated fast Fourier transform (FFT). The (1×1) structure shows only one protrusion with a circular shape distributed on a square lattice with parameter $8.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$ corresponding to $a/\sqrt{2}$. Peak to peak corrugation of line profiles is 0.6 \AA between adjacent protrusions and 1.2 \AA along the diagonal direction, with little bias dependency. The STM images do not vary significantly with the bias voltage (within -2 to $+2 \text{ eV}$), except for a weak contrast change. For the (2×2) structure, the STM contrast consists of bright protrusions of three types, located at the node of the reconstructed cell (the brighter ones), at the mid-edge position (intermediate brightness), and at the center (the dimer ones), corresponding to a maximum height difference of 0.8 \AA . Surface defects are also observed such as adatoms and vacancies. Once the sample has been annealed at 873 K or above, these (2×2) terraces disappear and only the terraces showing the (1×1) lattice remain. Therefore, the (2×2) structure appears to be a transient phase, whereas the (1×1) structure is the stable surface structure. The fact that the

square surface lattice is shifted by half a unit cell between two adjacent (1×1) terraces suggests that these terminations are based upon bulk layers comprising the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages which form a face-centered sublattice rather than upon layers comprising the Pd_{16} cages which form a simple cubic sublattice. Consequently, the (2×2) surface planes appearing in between the (1×1) terraces must be built on layers comprising the Pd_{16} cages. However, the reconstruction cannot be explained based on the bulk structure. In the following, we concentrate on the (1×1) phase and present DFT calculations to propose a structure model derived from the bulk model that describes these surface terminations.

4. COMPUTATIONAL RESULTS

4.1. Bulk Calculations. Lattice parameters and cohesive energies obtained after relaxation of elemental bulk fcc Pd, diamond Si, fcc α -Ce phase, and of $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ are gathered in Table 2. The α -Ce was selected as it is the stable phase of Ce

Table 2. Lattice Parameters and Corresponding Cohesive Energies for α -Ce fcc, Pd fcc, Si Diamond, and $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ ^a

systems and methods	<i>a</i> (Å)	<i>E</i> _{coh} (eV)
α-Ce fcc		
this work (exp.)	4.83	4.61
this work (relax.)	4.52	4.33
experimental	4.83 ^a , 4.85 ^b	4.32 ^c
LDA	4.52 ^b , 4.60 ^d	5.84 ^d
GGA-PBE	4.74 ^b , 4.68 ^d	4.93 ^d
Pd fcc		
this work (exp.)	3.89	3.75
this work (relax.)	3.94	3.77
experimental	3.89 ^e	3.90 ^e , 3.89 ^c
LDA	3.84 ^f	
GGA-PBE	3.95 ^e , 3.94 ^f	3.71 ^e
Si diamond		
this work (exp.)	5.43	4.56
this work (relax.)	5.47	4.57
experimental	5.43 ^g , 5.41 ^e	4.63 ^e , 4.62 ^h
LDA	5.40 ^e , 5.43 ^h	5.26 ^h
GGA-PBE	5.47 ^{e,i} , 5.49 ^h	4.50 ^h , 4.56 ⁱ
$\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$		
this work (exp.)	12.28 ^j	4.80
this work (relax.)	12.39	4.800

^aThis work (exp.) indicates that the cohesive energy has been calculated using the experimental lattice parameter. This work (relax.) indicates that the cohesive energy has been calculated using lattice parameter obtained after volume relaxation. "Experimental" gives experimental values when available. Other lines report previously published values when available. References: a 60.; b 61.; c 62.; d 58.; e 63.; f 64.; g 65.; h 66.; i 67.; and j: 57

at low temperature (between 0 and 120 K) at ambient pressure.^{36,57,58} The starting lattice parameters were the experimental ones for Ce, Pd, and Si. Cohesive energies for simple elements were found in good agreement with the literature. The starting lattice parameter for $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ was 12.28 Å and has been taken from ref 5. The lattice parameter after relaxation is 12.39 Å corresponding to a small increase of 0.9%, within the 1% error usually ascribed to the PBE approximation.⁵⁹

The calculated cohesive energy is 4.80 eV/at, and the formation enthalpy is $\Delta H_f = -0.80$ eV/at. The bulk electronic DOS have been calculated. The total DOS are shown in Figure 6 together with the main contributions from Ce f, Pd d, and Si

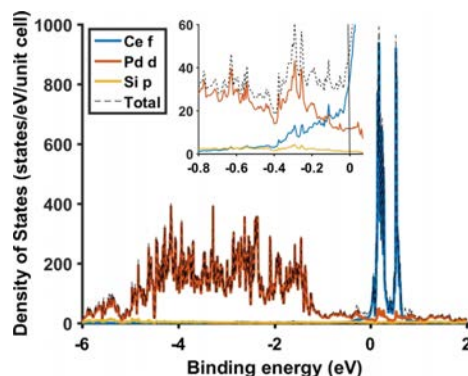


Figure 6. Calculated total DOS of the bulk $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ compound together with the main contributions from Ce f, Pd d, and Si p orbitals. The inset shows a zoom on these partial DOS in the vicinity of the Fermi level.

p orbitals. The valence band is dominated by the Pd 4d states, whereas Ce 4f states are the main contributors to the conduction band. The Si sp states also contribute weakly to the DOS. These results are in good agreement with fully relativistic calculations reported in ref 10. Note that there are 4f states below the Fermi level, consistent with the final state satellites observed by XPS and in agreement with Ce 4d–4f resonance photoemission spectroscopy measurements reported in ref 10. The electronic specific heat coefficient estimated from the total DOS at E_F gives ~ 0.037 J/mol·K². The spin- and site-resolved DOS of Pd and Ce atoms are shown in Figure 7. The partial DOS of Pd are similar to both spin up and spin down polarizations for the two different crystallographic sites, consistent with the absence of calculated magnetic moment carried by these atoms. The partial DOS of Ce show spin polarization at the (8c) sites (Ce2) but not at (4a) sites (Ce1), again in agreement with the finding that the magnetic properties of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ compound arise from the (8c) sites only.⁶⁸ The f states at (4a) sites are also more localized and contribute less at the Fermi level than the f states at (8c) sites. All of these results are in reasonable agreement with those previously reported in ref 10, except for the exact shape of the partial DOS of Ce. This may be due to the fact that we used a plane-wave calculation method (not an all-electron method) and that relativistic effects have only been partially taken into account in the present work.

4.2. Surface Models. Twelve possible surface models were built from bulk truncation, some preserving the cage substructure and others truncating these clusters. These models are illustrated in Figure 8, showing both top and side views.

Model 1 completely preserves the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages (red cages). Model 2 is obtained from model 1 by adding Pd2 atoms belonging to the Pd_{16} cages located at 1.45 Å above the origin layer ($X = 0$), as shown in Figure 9a (there are 8 Pd2 atoms per unit cell). Model 3 is obtained from model 1 by removing Si topmost atoms (2 Si atoms per unit cell). Model 4 can be obtained by removing Si topmost atoms from model 2 or equivalently by adding the same Pd2 atoms to model 3. Model

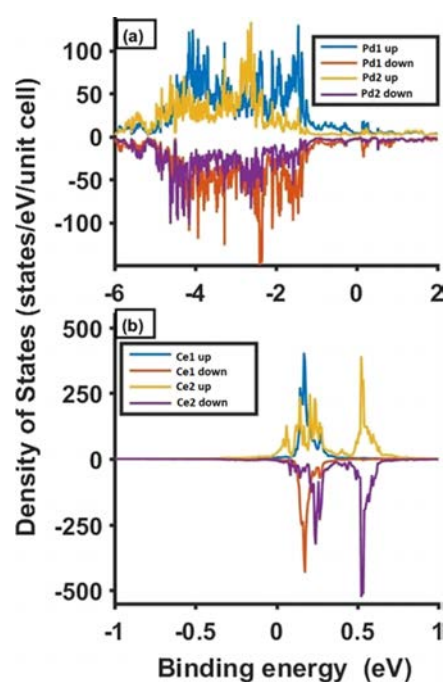


Figure 7. Spin- and site-resolved DOS for Pd and Ce atoms in the bulk $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ compound.

5 is obtained by truncating the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages in their equatorial plane, that is, at the origin layer ($X = 0$). If the Pd2 atoms are conserved, then model 6 is obtained. Model 7 is the one preserving the Pd_{16} cages. The layer of topmost Pd atoms of model 7 is the same of that obtained from model 5 after removing both Ce2 and Si atoms. Model 8 is obtained from model 7 by removing this layer of topmost Pd atoms, exposing the Pd2 atoms (at 4.69 Å) at the surface. Model 8 thus intercepts the Pd_{16} cages. Removing these Pd2 atoms from model 8 leads to model 9 which is formed by a layer of Pd1 atoms located at 4.08 Å. If this layer is removed again, then

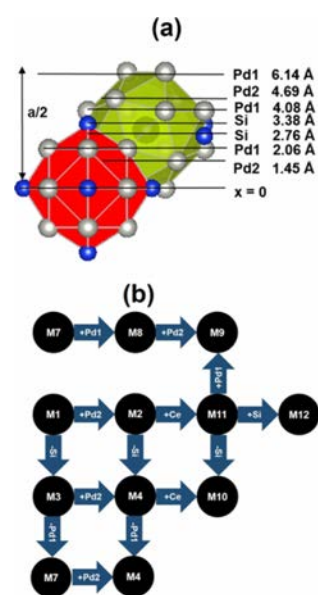


Figure 9. (a) Atomic structure of one $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ and one Pd_{16} cages extracted from unit cell and (b) schematic illustrating the relationships between the various models.

Ce1 atoms occupying the Pd_{16} cluster centers located at 3.07 Å are present at the surface. These leads to models 10–12, which differ by the number of Si atoms preserved at the surface. Model 12 is obtained if Si atoms located at both 3.38 and 2.76 Å are maintained, model 11 is obtained if only the two Si atoms per unit cell located at 2.76 Å are maintained (the one that are attached to $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages located above). When both types of Si atoms are removed, one obtains model 10. The relationship between the various models is schematically illustrated in Figure 9b.

These models are representatives of all possible models which can be built from bulk truncation. They differ by their atomic structure, their chemical composition, and intrinsic

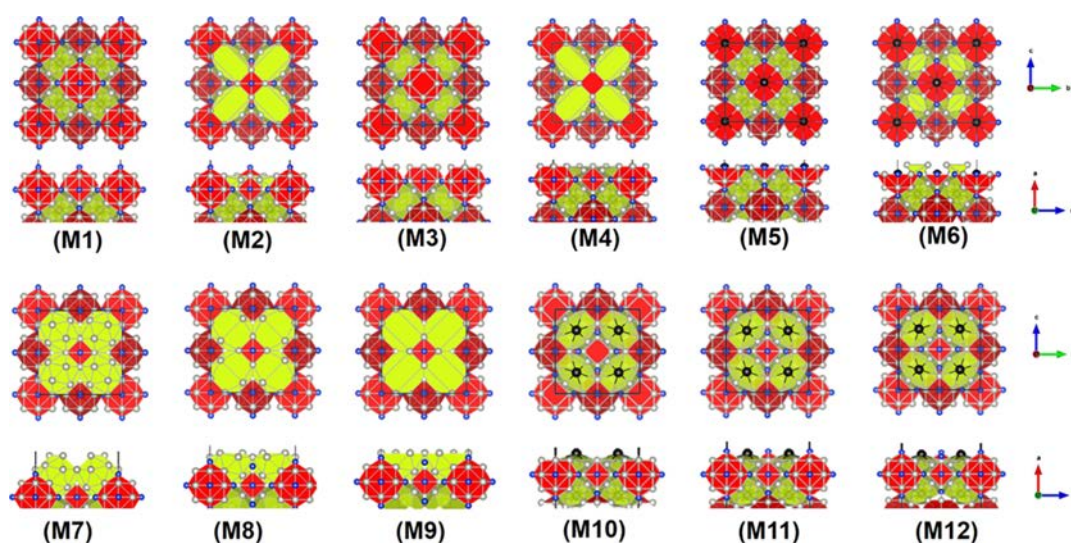


Figure 8. Crystallographic structure of the various surface models. For each model, the top part shows the top view and the bottom part shows the side view. In top views, the topmost cages are illustrated with a slightly darker color. Ce, Pd, and Si atoms are represented by black, gray, and blue circles, respectively.

roughness and preserve—or not—the cage integrity. Table 3 indicates for all models the number and types of atoms and the

Table 3. Atomic Composition of the Various Surface Models and Corresponding Atomic Density ρ Given in at./nm^{3a}

model	P or F	N_{Ce}	N_{Pd}	N_{Si}	N_{total}	ρ
M1	P	5	20	17	42	82.5
M2	P	5	28	17	50	98.2
M3	P	5	23	12	40	78.5
M4	P	5	29	12	46	90.3
M5	F	9	28	19	56	109.9
M6	P	5	24	14	43	84.4
M7	P	5	28	8	41	80.5
M8	P	5	38	6	49	96.2
M9	P	5	32	6	43	84.4
M10	P	9	20	6	35	68.7
M11	P	9	26	17	52	102.1
M12	P	9	26	21	57	111.9

^aThese are calculated by counting all atoms per surface unit cell within a 3 Å thick flat strip intercepting the topmost surface atoms.

atomic density ρ given in at./nm³ calculated by counting all atoms within a 3 Å thick flat strip intercepting the topmost surface atoms (where 3 Å corresponds to the average surface roughness).

4.3. Simulated STM Images. STM images have been calculated within the Tersoff–Hamman approximation using the constant current mode⁶⁹ where the tunneling current I is proportional to the local DOS at the tip position. The simulated images for all models are shown in Figure 10 at positive and negative biases (+1 and −1 V).

For most of the models, the STM contrast consists of bright features located at the node and at the center of the surface unit cell. These bright features arise not from individual atoms but rather from groups of atoms. The bias dependency is also more or less pronounced depending on the models. For example, for the model 1, the bright features have a rounded

shape and they arise from Pd and Si atoms forming the top part of the Pd₁₂Si₆ cages protruding at the surface. No bias dependency is observed in this case. The maximal brightness at the center of the spots corresponds to the topmost Si atoms. Some intensity is observed connecting the cages separated by a distance of $a/\sqrt{2}$, arising from Pd1 type of atoms belonging to adjacent cages. A similar pattern is found for model 2 calculated for the same isodensity, but it shows a larger contrast variation in between the bright dots as well as a small bias dependency. When topmost Si atoms are removed from the protruding Pd₁₂Si₆ cages similar to that in models 3 and 4, for example, the rounded bright spots become more square-like shapes tilted by 45° with respect to the c axis and arising from 4 Pd1 atoms forming a square pattern of side 2.92 Å. The vacancy left by the missing Si atoms can be seen at $V_b = -1$ V as a small depression at the center of the square motifs. Several models present a similar characteristic, with a more or less pronounced depression at the center of the bright features. Some models exhibit a totally different pattern, like models 7, 10, and 12, for which a dark contrast is observed at the node and at the center of the surface unit cell. For model 7, the bright features arise from the Pd atoms forming Pd₁₆ cages protruding at the surface. For model 10, the bright features arise from Ce atoms emerging at the surface by truncating the Pd₁₆ cages. Model 12 contains Ce, Si, and Pd surface atoms and is strongly bias dependent.

4.4. Surface Energy Diagram. To further discriminate between the different models, the surface energies have been calculated as a function of the chemical potentials of two of the constituting elements, namely, Si and Pd. Each model is represented by a plane in the chemical potentials space. Superimposing the 3D representations of the surface energies for each model allows to determine the surface phase diagram by considering the criterion of the minimum surface energy in every region of the allowed chemical potentials. The constrain on the chemical potential of Ce leads to a forbidden zone in the chemical potential space, as shown in Figure 11. The diagram takes into account an uncertainty in surface energies

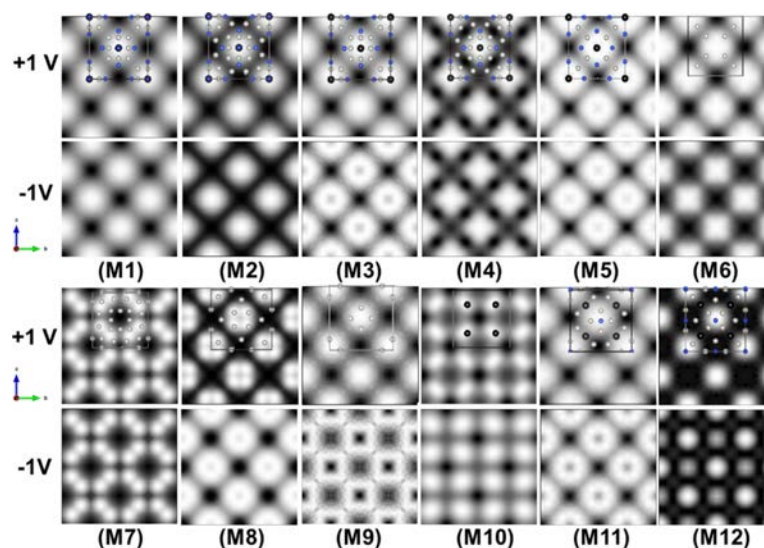


Figure 10. Simulated STM images in constant current mode for the 12 considered models at +1 and −1 V bias voltage. The top surface unit cell of the corresponding model is superimposed on the top rows, where Ce, Pd, and Si atoms are represented by black, gray, and blue circles, respectively.

of $\delta\gamma = 10 \text{ mJ/m}^2$ to distinguish between energetically close models.

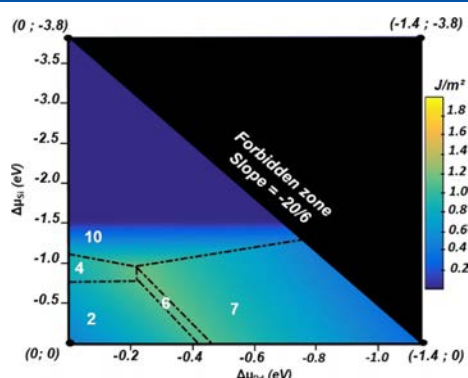


Figure 11. Calculated surface phase diagram for the (100) surface. The most stable surface models are numbered in white. The dotted lines indicate the boundary between the most stable models in the chemical potential map.

The most stable models are model 2 in the Pd- and Si-rich limits of the chemical potential, model 10 in the Si-poor limit, and model 7 in the Pd-poor limit. Models 4 and 6 also appear at boundaries of the existence domain of model 2. The minima of the surface energy range between 0.2 and 1.4 J/m^2 in the allowed chemical potential space. The lowest values are found for model 10 in the Si-poor limit of the chemical potential (0.2 J/m^2), for model 7 in the Pd-poor limit ($0.2\text{--}0.4 \text{ J/m}^2$), and for model 2 in the Pd-rich and Si-rich limits (about 0.4 J/m^2). Slightly higher values are found for models 4 and 6 at the boundaries of the existence domain of model 2. Models 7 and 10 are both based on a surface terminating at Pd_{16} cages that are either preserved (model 7) or truncated (model 10) and thus exposing Ce atoms in the top surface plane. On the contrary, models 2, 4, and 6 are based on a surface terminating at $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages. These models contain more Si in the near surface region compared to models 7 and 10. Note that the elemental surface energies are 1.09 , 1.33 , and 1.43 J/m^2 for Ce, Si, and Pd, respectively (weighted surface energies over the crystal Wulff shape⁷⁰).

4.5. Electronic Localization Function and Bader Charge Analysis. The ELF has been calculated to qualitatively highlight electronic effects induced at the surface. The ELF is a normalized function ranging between 0 and 1. The degree of localization increases with increasing ELF value, a magnitude of 0.5 corresponding to a free electron-like distribution. The main result is that the calculated ELF shows a lobe structure located on the Si surface atoms indicative for the presence of a dangling bond. This is shown in Figure 12a for model 2 but is also true for other models having protruding Si atoms (i.e., models 1, 5, 11, and 12). Figure S2 shows the calculated ELF for models 1, 2, 4, 5, 11, and 12 for comparison. One also sees areas of strong localization around the Ce atoms. This is actually a known artifact because of the construction of the PAW pseudopotentials in which core electrons are included.⁷¹ For all other models, ELF shows a delocalized character of the electrons at the surface originating from Pd surface atoms. One also notices that the ELF isosurfaces around Si atoms significantly depart from a spherical distribution, indicating chemical interactions with neighboring

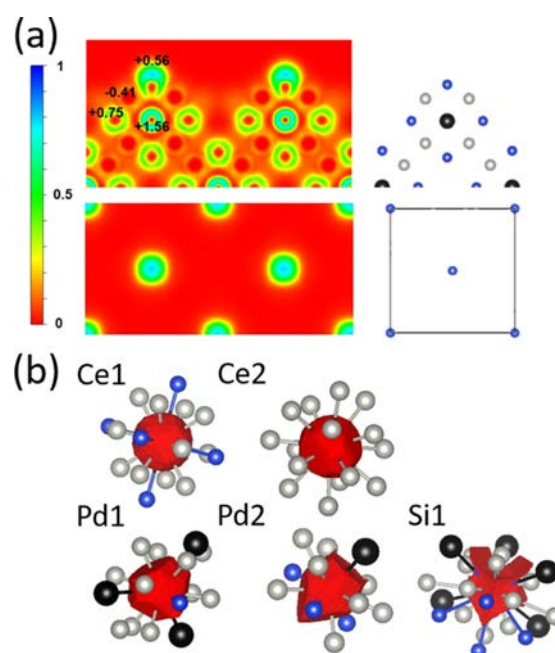


Figure 12. (a) Two-dimensional representation of the ELF calculated for the slab model 2 (left). The top part shows a cut through the $(0,0,1/2)$ plane perpendicular to the surface and intercepting the protruding Si atoms and the Ce atoms occupying the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cluster centers. Numbers indicate the Bader charges of selected atoms. The bottom part is a cut parallel to the surface and intercepting the top Si atoms. The right part shows the corresponding structure models for the side view (top) and the top view (bottom). (b) Shape of the Bader volumes around each atom type. Ce, Pd, and Si atoms are represented by black, gray, and blue circles, respectively.

Pd atoms. This suggests that covalent-like interactions take place within the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cage framework.

The Bader atomic regions are shown in Figure 12b for each atom type. The Bader regions around Ce atoms are rather spherical, indicating an essential ionic character. The shape of the Bader volume around Pd atoms is more polyhedral with flat contact faces between first Pd and Si neighbors. The shape of the Bader volume around Si atoms is even more complex with facets perpendicular to the short Si–Pd2 and Si–Pd1 bonds. These are characteristic of nonpolar covalent bonding interactions. The Bader charges have been extracted from the calculated charge densities in the Bader volume around each atomic site for surface atoms as well as for their equivalent position in the bulk (see Table 4). It shows that Pd atoms gain on average about 0.42 e/at. in the bulk, whereas Ce and Si release 1.54 and 0.64 e/at. , respectively. This is in agreement with the fact that Pd is the most electronegative element in the compound (Pauling electronegativity values for Ce, Si, and Pd are 1.12 , 1.9 , and 2.2 , respectively^{72,73}). The charge transfers for Ce atoms are similar for surface or bulk atoms as can be seen from Table 4. The Bader charges of Si and Pd atoms vary significantly with the models. In particular, the charge on Si atoms located at the tip of the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages in models 1 and 2 remains similar to the corresponding bulk value and the same is true for neighboring Pd atoms. However when these top Si atoms are removed (leading to models 3 and 4), the Bader charges increase significantly (up to -0.93 e/at. for the top Pd atoms and up to $+2.19 \text{ e/at.}$ for neighboring Si atoms) that may contribute to surface destabilization. This is illustrated in

Table 4. Surface Bader Charge Analysis^a

model	Pd1	Pd2	Si	Ce1	Ce2
Bulk	-0.45	-0.38	+0.64	+1.59	+1.51
M1	-0.38		+0.68	+1.52	
M2	-0.41	-0.28	+0.56	+1.56	
M3	-0.93		+1.25	+1.51	
M4	-0.75	-1.22	+2.19	+1.52	
M5	-0.55		+0.50	+1.60	
M6	-0.53	-0.32	+0.66	+1.55	
M7	-0.21	-0.28	+0.51		+1.55
M8	-0.31	-0.38	+0.76/+0.59 ^b		+1.53
M9		-0.47	+0.88/+0.47		+1.52
M10	-0.62	-0.36	+0.62		+1.41
M11	-0.60	-0.37	+0.25		+1.43
M12	-0.61	-0.61	+0.23/+0.28		+1.49

^aThe numbers correspond to charge differences $\Delta Q_X = Q_X^{\text{isol}} - Q_X^{\text{slab}}$ with Q_X^{isol} being the number of electrons for an isolated atom X and Q_X^{slab} the number of electrons for an atom X at the surface of the slab or in the first subsurface plane where it is present otherwise. The first line gives the average Bader charge for bulk atoms. ^bThe two charges correspond to two different Si atoms in the surface model.

Figure S2 showing two-dimensional representations of the ELF function together with the Bader charges for several surface models. The surface DOS are shown in Figure S3 for model 2 for Pd1, Pd2, and Si atoms and are compared to the corresponding bulk-like contributions. It shows a metallic character as well as a reduction of the Pd d band width in relation with the reduced coordination number of Pd surface atoms. There is also an increase of the Si p DOS at the Fermi level compared to the bulk.

5. DISCUSSION

From the [Experimental Results](#), it is concluded that the (1×1) surface planes are separated by a unique step height of $6.0 \pm 0.2 \text{ \AA} \sim a/2$, suggesting that only a specific subset of bulk planes appears as surface termination. A shift of half the surface lattice parameter is observed between adjacent (1×1) terraces, consistent with the fact that these surface terminations form at bulk layers intercepting the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages forming an fcc sublattice. The atomic structure of these planes is not completely resolved by STM as images only reveal bright protrusions distributed on a square lattice with parameter $8.8 \pm 0.3 \text{ \AA} \approx a/\sqrt{2}$. These bright protrusions most probably do not correspond to single atoms but to groups of atoms. To get further insight into the surface structure, DFT calculations have been performed using 12 possible surface models built from bulk truncation. Some of these models preserve the cage substructure, whereas others truncate these clusters. For the sake of completeness, we have also considered surface models intercepting the bulk structure both at $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ layers and at Pd_{16} layers. STM images have been simulated for each of the considered models at both positive and negative biases. By comparing with the experimental image shown in [Figure 5](#) (which do not show significant bias dependency), it is clear that models 7, 9, 10, and 12 can be disregarded because the geometrical motifs are different from the experimental one. The models 3, 5, 8, and 11 show some bias dependency, with a more or less pronounced depression at the center of the bright protrusion at negative bias. Such a feature is either not observed or not resolved in the experimental images. The bright protrusions have a more square appearance in models 4,

5, and 6 in comparison with experiments. In addition, model 6 exhibits a significant bias dependence. We mentioned above that the square surface lattice is shifted by half a unit cell between two adjacent (1×1) terraces. This can only be explained if the surface forms at atomic layers preserving or intercepting the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages which form an fcc sublattice, but would be inconsistent if the surface occurred at atomic layers preserving or intercepting the Pd_{16} cages which form a simple cubic sublattice. Therefore, models 7, 8, and 9 are unlikely. Summarizing all of these informations, the best match is obtained for models 1 and 2, but we cannot totally exclude models 3, 4, 6, and 11 on that basis. To further discriminate between the models, their surface energies have been calculated as a function of the chemical potentials of two of the constituting elements, namely, Si and Pd. The most stable models are model 2 in the Pd- and Si-rich limits of the chemical potential, model 10 in the Si-poor limit, and model 7 in the Pd-poor limit. Models 4 and 6 also appear at the boundary of the existence domain of model 2, and they have higher surface energies. It is consistent with the fact that these models are variations of model 2, obtained by removing some of the top Si (M4) plus some top Pd atoms (M6). The lowest surface energy values are found for model 10. However, model 10 as well as model 7 can be safely excluded on the basis of the STM analysis.

Combining experimental data, simulated STM images and calculated surface energies allows to converge toward model 2 as the best model among all models considered here describing the (1×1) surface termination. In this model, the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages are preserved and the protruding Si atoms have a Bader charge that is not modified compared to the corresponding bulk atoms. The surface is further stabilized by additional Pd2 atoms rendering the surface more compact. These additional Pd2 atoms have the shortest interatomic distances with the Si atoms (2.43 \AA) and must therefore be strongly bonded. The fact that the surface preserves the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages rather than the Pd_{16} ones may also be related to stronger bonding between Si and Pd atoms as revealed by the ELF, stabilizing the cage framework. As mentioned in the [Introduction](#), we reported recently a surface study of related intermetallic clathrate, the $\text{Ba}_8\text{Au}_{5.25}\text{Ge}_{40.75}$ phase.^{21,22} Although they are both cage compounds, the two systems are quite different in terms of chemistry, one being a Ge-based compound, whereas the other one is Pd-based. In the case of $\text{Ba}_8\text{Au}_{5.25}\text{Ge}_{40.75}$, the Au-doped Ge host cages are also preserved at the surface, but additional Ba surface atoms must also be present to stabilize the surface. Numerical simulations indicated that the surface is indeed electronically stabilized by these protruding Ba guest atoms through a charge transfer toward the Ge and Au atoms, saturating the dangling bonds formed at the surface. The charge-transfer mechanism is different in the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$, occurring from Si (and Ce) atoms toward more electronegative Pd atoms. The cages are also preserved at the surface but without the need for additional Ce guest surface atoms. Some electron localization is found at the position of the Si surface atoms but their Bader charge is found similar to that of corresponding bulk atoms. Therefore, the stabilization mechanism is slightly different in the two systems. Our results show that despite the Pd-based cage compound is clearly metallic, covalent-like interactions between Pd and Si atoms on the host cage structure significantly influence its surface structure. It leads to a highly corrugated surface with a sub-nanometric periodicity of $a/\sqrt{2} \approx 8.8 \text{ \AA}$ between protrusions

consisting of Pd/Si atomic ensembles. A parallel can be made with some of the Al-transition metals quasicrystalline approximants already mentioned in the Introduction, for which the cluster substructure can also be preserved at the surface, in relation to strong covalent-like interactions existing in the bulk.

6. CONCLUSIONS

We have performed a detailed investigation of the (100) surface of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ cage compound to understand its relationship with the 3D cage framework. The study has been carried out using both experimental surface science methods under UHV conditions and theoretical calculations based on the DFT. It is concluded that the surface forms at specific termination of the bulk structure, identified as layers of $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages which are further stabilized by additional Pd atoms, rendering the surface termination more compact. The fact that the surface preserves the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages rather than other pure Pd cages suggests that they are more stable because of stronger bonding between Si and Pd atoms as revealed by the ELF calculations. It leads to a highly corrugated surface with a sub-nanometric periodicity that is directly linked to the cage framework. This approach thus provides an ultimate way for surface nanostructuring. Such surface structure investigations of cage compounds could be further complemented by either dynamical LEED or surface X-ray diffraction experiments. It would also be interesting to extend such surface studies of intermetallic cage compounds as these self nanostructured surfaces might also have interesting chemical properties, either in the field of catalysis or potentially as hydrogen storage materials.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02179.

Two-dimensional representations of the ELF calculated for different slab models and calculated surface DOS for Pd1, Pd2, and Si atoms in model 2, compared to the corresponding bulk-like contributions in the slab (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: emilie.gaudry@univ-lorraine.fr (É.G.).

*E-mail: vincent.fournée@univ-lorraine.fr (V.F.).

ORCID

J. Ledieu: 0000-0002-9896-0426

É. Gaudry: 0000-0001-6546-8323

V. Fournée: 0000-0001-5144-5075

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

High-performance computing resources were provided by GENCI under Allocation 99642, as well as the EXPLOR center hosted by the Université de Lorraine (Allocation 2017M4XXX0108). E.G. acknowledges financial support through the COMETE project (COnception in silico de Matériaux pour l'Environnement et l'Energie) funded by the Lorraine Region. This work was also supported by the European C-MAC consortium and the French PIA project

“Lorraine Université d'Excellence”, reference ANR-15-IDEX-04-LUE.

■ REFERENCES

- (1) Rowe, D. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*; CRC Press, Taylor and Francis Group LLC: Boca Raton, 2006.
- (2) Nolas, G. S.; Cohn, J. L.; Slack, G. A.; Schujman, S. B. Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 178–180.
- (3) Nolas, G. S.; Slack, G. A.; Schujman, S. B. Semiconductor clathrates: A phonon glass electron crystal material with potential for thermoelectric applications. *Semicond. Semimetals* **2001**, *69*, 255–300.
- (4) Nolas, G.; Slack, G. Thermoelectric clathrates. *Am. Sci.* **2001**, *89*, 136–141.
- (5) Takeda, N.; Kitagawa, J.; Ishikawa, M. New heavy-electron system $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1995**, *64*, 387–390.
- (6) Gribanov, A. V.; Seropegin, Y. D.; Bodak, O. I. Crystal structure of the compounds $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ and $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$. *J. Alloys Compd.* **1994**, *204*, L9–L11.
- (7) Deen, P. P.; Strydom, A. M.; Paschen, S.; Adroja, D. T.; Kockelmann, W.; Rols, S. Quantum fluctuations and the magnetic ground state of $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *81*, 064427.
- (8) Prokofiev, A.; Custers, J.; Kriegisch, M.; Laumann, S.; Mueller, M.; Sassik, H.; Svagera, R.; Waas, M.; Neumaier, K.; Strydom, A. M.; et al. Crystal growth and composition-property relationship of $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ single crystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *80*, 235107.
- (9) Custers, J.; Lorenzer, K.-A.; Müller, M.; Prokofiev, A.; Sidorenko, A.; Winkler, H.; Strydom, A. M.; Shimura, Y.; Sakakibara, T.; Yu, R.; et al. Destruction of the Kondo effect in the cubic heavy-fermion compound $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 189–194.
- (10) Yamaoka, H.; Schwier, E.; Arita, M.; Shimada, K.; Tsujii, N.; Jarrige, I.; Jiang, J.; Hayashi, H.; Iwasawa, H.; Namatame, H.; et al. Electronic structure of the heavy-fermion caged compound $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{X}_6$ (X = Si, Ge) studied by density functional theory and photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *91*, 115139.
- (11) Ono, H.; Nakano, T.; Takeda, N.; Ano, G.; Akatsu, M.; Nemoto, Y.; Goto, T.; Doenni, A.; Kitazawa, H. Magnetic phase diagram of clathrate compound $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{X}_6$ with quadrupolar ordering. *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, *25*, 126003.
- (12) Dubois, J.; Belin-Ferré, E. *Complex Metallic Alloys: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons Inc., 2011.
- (13) Thiel, P. A. Quasicrystal surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 129–152.
- (14) Sharma, H. R.; Shimoda, M.; Tsai, A. P. Quasicrystal surfaces: structure and growth of atomic overlayers. *Adv. Phys.* **2007**, *56*, 403–464.
- (15) Ledieu, J.; Gaudry, É.; Fournée, V. Surfaces of Al-based complex metallic alloys: atomic structure, thin film growth and reactivity. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15*, 034802.
- (16) Papadopolos, Z.; Kasner, G.; Ledieu, J.; Cox, E.; Richardson, N.; Chen, Q.; Diehl, R.; Lograsso, T.; Ross, A.; McGrath, R. Bulk termination of the quasicrystalline fivefold surface of $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66*, 184207.
- (17) Sharma, H. R.; Fournée, V.; Shimoda, M.; Ross, A. R.; Lograsso, T. A.; Tsai, A. P.; Yamamoto, A. Structure of the fivefold surface of the icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystal: Experimental evidence of bulk truncations at larger interlayer spacings. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 165502.
- (18) Sharma, H. R.; Shimoda, M.; Sagisaka, K.; Takakura, H.; Smerdon, J. A.; Nugent, P. J.; McGrath, R.; Fujita, D.; Ohhashi, S.; Tsai, A. P. Structure of the fivefold surface of the Ag-In-Yb icosahedral quasicrystal. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *80*, No. 121401(R).
- (19) Ledieu, J.; Gaudry, É.; Loli, L. N. S.; Villaseca, S. A.; de Weerd, M.-C.; Hahne, M.; Gille, P.; Grin, Y.; Dubois, J.-M.; Fournée, V.

- Structural investigation of the (010) surface of the $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ catalyst. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 076102.
- (20) Scheid, P.; Chatelier, C.; Ledieu, J.; Fournée, V.; Gaudry, E. Bonding network and stability of clusters: the case study of the $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ pseudo-10fold surfaces. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **2019**, *75*, 49–52.
- (21) Anand, K.; Allio, C.; Krellner, C.; Nguyen, H. D.; Baitinger, M.; Grin, Y.; Ledieu, J.; Fournée, V.; Gaudry, E. Charge balance controls the (100) surface structure of the $\text{Ba}_8\text{Au}_{5.25}\text{Ge}_{40.75}$ clathrate. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 2215–2220.
- (22) Anand, K.; Nguyen, H. D.; Baitinger, M.; Allio, C.; Krellner, C.; Grin, Y.; Ledieu, J.; Fournée, V.; Gaudry, E. $\text{Ba}_8\text{Au}_{5.25}\text{Ge}_{40.75}$ (110): A nano-caged surface electronically controlled by Barium and Gold adatoms. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 29298–29306.
- (23) Armbrüster, M.; Schlögl, R.; Grin, Y. Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis—a quickly developing field. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15*, 034803.
- (24) Kameoka, S.; Xu, Y.; Nishimura, C.; Tsai, A. P. Preface. *Mater. Trans.* **2015**, *56*, 459.
- (25) Tsai, A. P.; Kameoka, S.; Nozawa, K.; Shimoda, M.; Ishii, Y. Intermetallic: A pseudoelement for catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2879–2885.
- (26) Kojima, T.; Kameoka, S.; Fujii, S.; Ueda, S.; Tsai, A.-P. Catalysis-tunable Heusler alloys in selective hydrogenation of alkynes: A new potential for old materials. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, No. eaat6063.
- (27) Armbrüster, M.; Kovnir, K.; Friedrich, M.; Teschner, D.; Wowsnick, G.; Hahne, M.; Gille, P.; Szentmiklosi, L.; Feuerbacher, M.; Heggen, M.; et al. $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ as a low-cost alternative for Palladium in heterogeneous hydrogenation. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 690–693.
- (28) Wolf, R. J.; Lee, M. W.; Davis, R. C.; Fay, P. J.; Ray, J. R. Pressure-composition isotherms for Palladium hydride. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, *48*, 12415–12418.
- (29) Chan, K. S.; Miller, M. A.; Peng, X. First-principles computational study of hydrogen storage in silicon clathrates. *Mater. Res. Lett.* **2017**, *6*, 72–78.
- (30) Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, *47*, 558–561.
- (31) Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *49*, 14251–14269.
- (32) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (33) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (34) Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (35) Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *50*, 17953–17979.
- (36) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (37) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- (38) Tersoff, J.; Hamann, D. R. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1998–2001.
- (39) Tersoff, J.; Hamann, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1985**, *31*, 805–813.
- (40) Moll, N.; Kley, A.; Pehlke, E.; Scheffler, M. GaAs equilibrium crystal shape from first principles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 8844–8855.
- (41) Bechstedt, F. *Principles of Surface Physics*; Springer: Berlin, 2003.
- (42) Schmidt, W. G. III-V compound semiconductor (001) surfaces. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2002**, *75*, 89.
- (43) Kitchin, J.; Reuter, K.; Scheffler, M. Alloy surface segregation in reactive environments: First-principles atomistic thermodynamics study of $\text{Ag}_3\text{Pd}(111)$ in oxygen atmospheres. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *77*, 075437.
- (44) Dias, L. G.; Leitão, A. A.; Achete, C.; Blum, R.-P.; Niehus, H.; Capaz, R. B. Chemical identification in the $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ surface using scanning tunneling microscopy and first-principles calculations. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 5540–5545.
- (45) Jenkins, S. Ternary half-metallics and related binary compounds: stoichiometry, surface states, and spin. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 245401.
- (46) Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jónsson, H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput. Mater. Sci.* **2006**, *36*, 354–360.
- (47) Sanville, E.; Kenny, S. D.; Smith, R.; Henkelman, G. Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 899–908.
- (48) Tang, W.; Sanville, E.; Henkelman, G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 084204.
- (49) Yu, M.; Trinkle, D. R. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 064111.
- (50) Savin, A.; Becke, A. D.; Flad, J.; Nesper, R.; Preuss, H.; von Schnering, H. G. A new look at electron localization. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 409–412.
- (51) Kohout, M.; Savin, A. Atomic shell structure and electron numbers. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *60*, 875–882.
- (52) Kozłowski, D.; Pilmé, J. New insights in quantum chemical topology studies using numerical grid-based analyses. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 3207–3217.
- (53) De Santis, L. D.; Resta, R. Electron localization at metal surfaces. *Surf. Sci.* **2000**, *450*, 126–132.
- (54) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- (55) Momma, K.; Izumi, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 653–658.
- (56) Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg GmbH, 1995.
- (57) Jeong, I.-K.; Darling, T.; Graf, M.; Heffner, R.; Lee, Y.; Vogt, T.; Jorgensen, J. D. Role of the Lattice in the $\gamma \rightarrow \alpha$ Phase Transition of Ce: A High-Pressure Neutron and X-Ray Diffraction Study. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 105702.
- (58) Casadei, M.; Ren, X.; Rinke, P.; Rubio, A.; Scheffler, M. Density functional theory study of the α - γ phase transition in Cerium: Role of electron correlation and f -orbital localization. *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 075153.
- (59) Mo, Y.; Tang, H.; Bansil, A.; Tao, J. Accurate lattice geometrical parameters and bulk moduli from a semilocal density functional. *AIP Adv.* **2018**, *8*, 095209.
- (60) Donohue, J. *The Structure of the Elements*; John Wiley & Sons Inc., 1974.
- (61) Tran, F.; Karsai, F.; Blaha, P. Nonmagnetic and ferromagnetic fcc Cerium studied with one-electron methods. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *89*, 155106.
- (62) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; John Wiley & Sons Inc., 2005.
- (63) Janthon, P.; Luo, S.; Kozlov, S. M.; Viñes, F.; Limtrakul, J.; Truhlar, D. G.; Illas, F. Bulk properties of transition metals: A challenge for the design of universal density functionals. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3832–3839.
- (64) Haas, P.; Tran, F.; Blaha, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79*, 085104.
- (65) Okada, Y.; Tokumaru, Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K. *J. Appl. Phys.* **1984**, *56*, 314–320.

(66) Paier, J.; Marsman, M.; Hummer, K.; Kresse, G.; Gerber, I. C.; Ángyán, J. G. Screened hybrid density functionals applied to solids. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 154709.

(67) Mattsson, A. E.; Armiento, R.; Paier, J.; Kresse, G.; Wills, J. M.; Mattsson, T. R. The AM05 density functional applied to solids. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084714.

(68) Portnichenko, P. Y.; Cameron, A. S.; Surmach, M. A.; Deen, P.; Paschen, S.; Prokofiev, A.; Mignot, J.; Strydom, A.; Telling, M.; Podlesnyak, A.; et al. Momentum-space structure of quasielastic spin fluctuations in $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *91*, 094412.

(69) Hofer, W. A.; Foster, A. S.; Shluger, A. L. Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale. *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 1287–1331.

(70) Tran, R.; Xu, Z.; Radhakrishnan, B.; Winston, D.; Sun, W.; Persson, K. A.; Ong, S. P. Surface energies of elemental crystals. *Sci. Data* **2016**, *3*, 160080.

(71) Matar, S. F.; Pöttgen, R. Chemical bonding in equiatomic cerium intermetallics—The case of CeMgSn , CePdSn , and CeMgPb . *Solid State Sci.* **2015**, *48*, 205–211.

(72) Pauling, L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570–3582.

(73) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed.; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1960.

■ NOTE ADDED AFTER ASAP PUBLICATION

This paper was published May 2, 2019, with several errors throughout the paper. The corrected version was reposted on May 3, 2019.

Annexe B

Spectres XPS des états de cœurs Ce 3d, Pd 3d et Si 2s

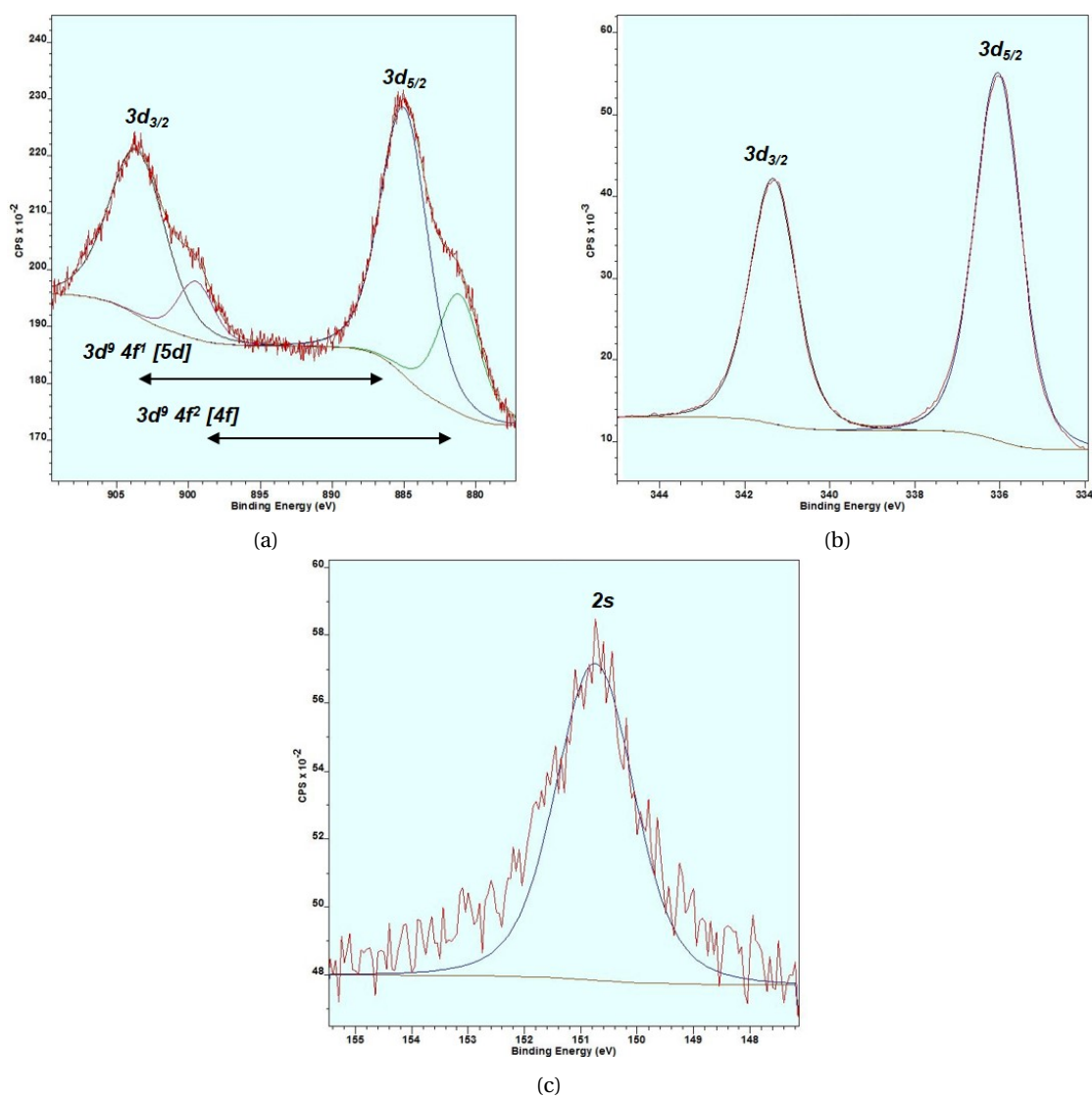


FIGURE B.1 – Spectres XPS des états de cœurs Ce 3d, Pd 3d et Si 2s dans le composé $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$: (a) état 3d du Ce (b) état 3d du Pd (c) état 2s du Si

Annexe C

Images STM simulées à hauteur constante.

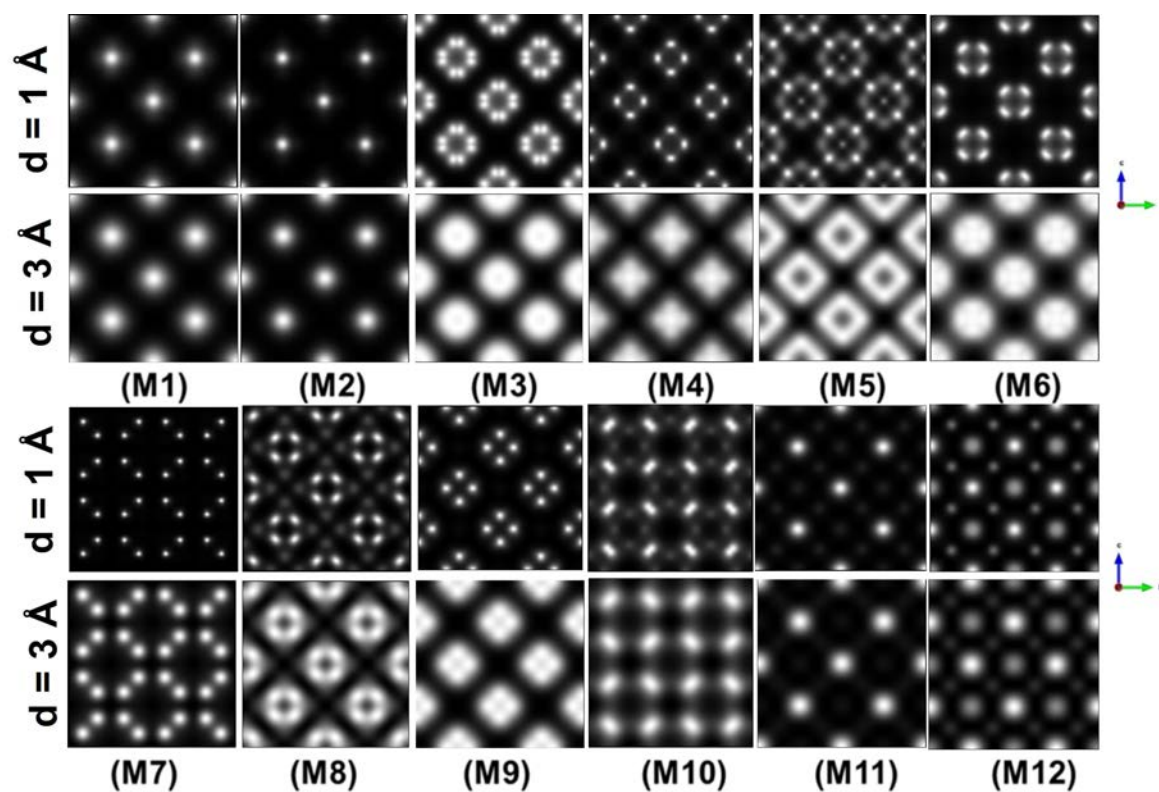


FIGURE C.1 – Images STM simulées en mode hauteur constante pour tous les modèles de surface considérés pour deux hauteurs distinctes 1 et 3 Å pour $V_b = +1 \text{ V}$

Annexe D

Représentation 2D de la fonction ELF

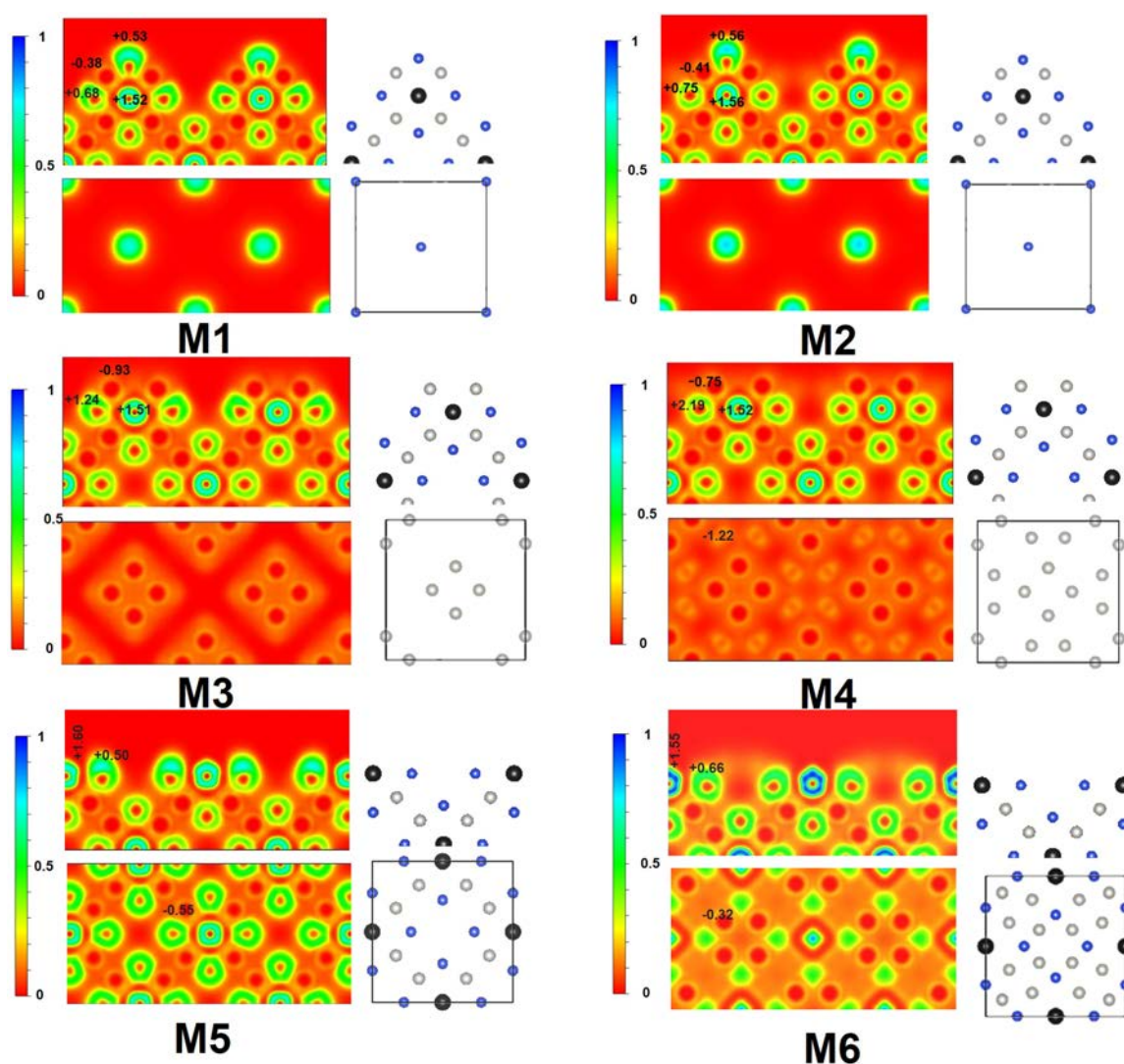


FIGURE D.1 – Vu coté et vu dessus de la représentation graphique de la fonction de localisation électronique ELF pour les modèles M1, M2, M3, M4, M5 et M6 avec les charges de Bader des atomes de surface associés.

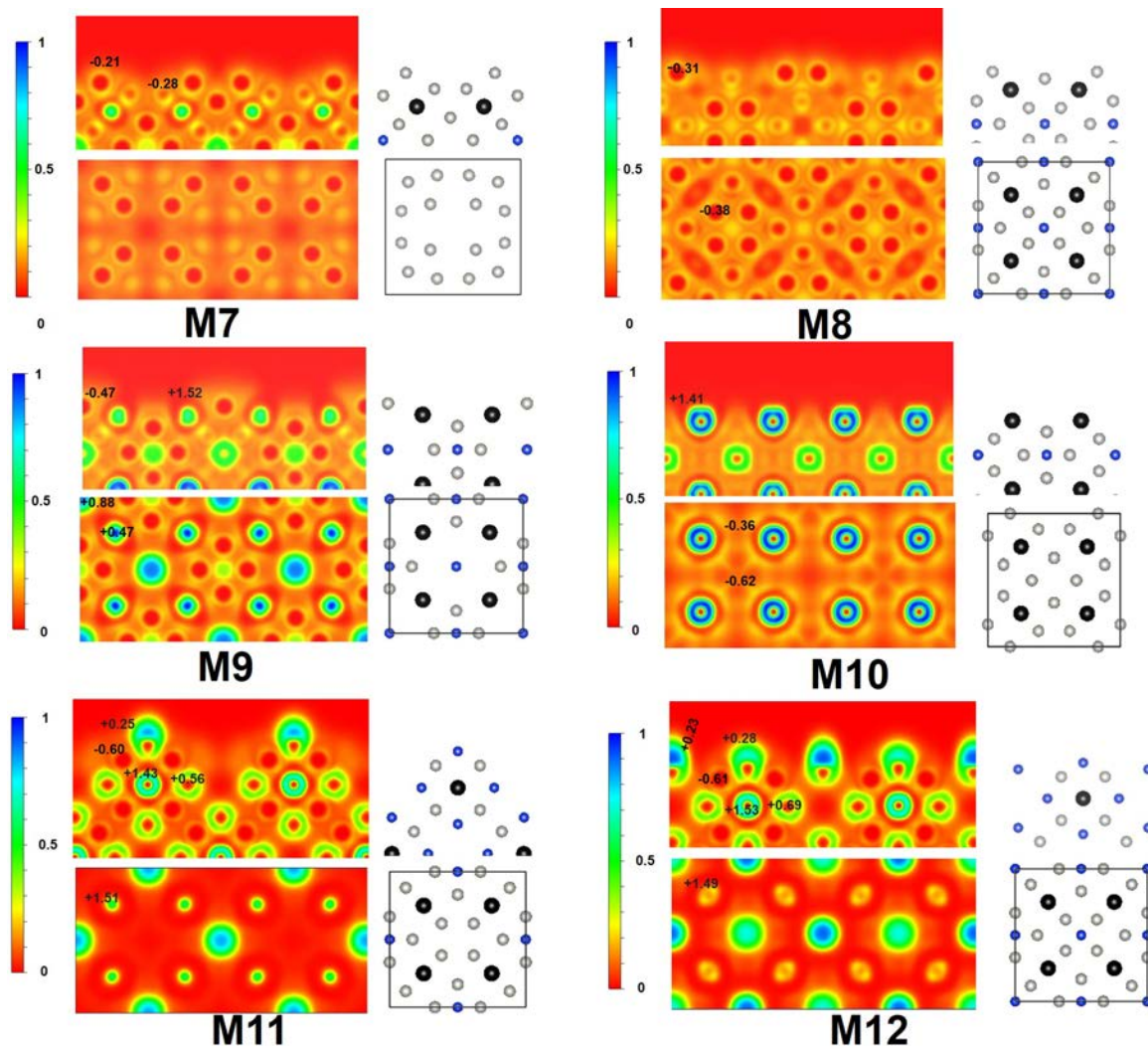


FIGURE D.2 – Vu coté et vu dessus de la représentation graphique de la fonction de localisation électronique ELF pour les modèles M7, M8, M9, M10, M11 et M12 avec les charges de Bader des atomes de surface associés. Les figures à côté représentent le plan à travers lequel la fonction ELF passe.

Publication, conférences et posters

Publication

F. Abdel-Hamid, M.-C. de Weerd, J. Ledieu, É. Gaudry, and V. Fournée. **Investigation of the (100) surface of the $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ intermetallic cage compound.** *J. Phys. Chem. C*, 123 : 12355-12366, 2019. [10.1021/acs.jpcc.9b02179](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02179).

Conférences

F. Abdel-Hamid, M.-C. de Weerd, J. Ledieu, É. Gaudry, and V. Fournée. **Étude des surfaces d'alliages métalliques complexes pour la fabrication de nanostructures moléculaires.** *Séminaire interne de l'école doctorale CP2M connue auparavant sous le nom EMMA*, 7 Juin 2018, Metz, France. [Vers le programme.](#)

F. Abdel-Hamid, M.-C. de Weerd, J. Ledieu, É. Gaudry, and V. Fournée. **Investigation of the (100) surface of the complex intermetallic $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$.** *Conférence internationale durant les CMAC-days*, 20-23 November 2017, Athens, Greece . [Vers le programme.](#)

F. Abdel-Hamid, M.-C. de Weerd, J. Ledieu, É. Gaudry, and V. Fournée. **Investigation of the (100) surface of the complex intermetallic $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$.** *Conférence internationale durant le meeting annuel du laboratoire international associé LIA*, 11-13 Décembre 2017, Goriška Brda, Slovénie. [Vers le programme.](#)

Posters

F. Abdel-Hamid, M.-C. de Weerd, J. Ledieu, É. Gaudry, and V. Fournée. **Étude de la surface (100) de l'alliage métallique complexe $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$.** *Journées scientifiques du comité spectroscopie d'électrons JSE*, 17-18 Mai 2017, Paris, France. [Vers le programme.](#)

F. Abdel-Hamid, M.-C. de Weerd, J. Ledieu, É. Gaudry, and V. Fournée. **Investigation of the (100) surface of the complex intermetallic $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$.** *C-MAC euroschool in materiel science 2017*, 10-15 Septembre 2017, Split, Croitie. [Vers le programme.](#)

N. Kalashnyk, F. Abdel-Hamid, J. Ledieu, É. Gaudry, C. Cui, A.-P. Tsai, V. Fournée. **Molecular thin films templated on quasicrystalline surfaces.** *Conférence internationale durant les ECMetAC Days 2018*, 03-05 Décembre 2018, Poznan, Pologne. [Vers le programme.](#)

F. Abdel-Hamid, M.-C. de Weerd, J. Ledieu, É. Gaudry, and V. Fournée. **Étude de la surface (100) de l'alliage métallique complexe $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$.** *Journées surfaces et interfaces JSE/JSI*, 22-25 Janvier 2019, Nancy, France. [Vers le programme.](#)

Surface d'alliages métalliques complexes : nanostructures et croissance moléculaire

Les alliages métalliques complexes (CMAs) sont des intermétalliques dont la maille élémentaire est caractérisée par un grand nombre d'atomes ainsi qu'une sous-structure en agrégats de haute symétrie. Les quasicristaux et leurs approximants périodiques font partie de cette classe de matériaux. Ici, nous avons étudié la structure atomique et électronique de la surface (100) d'un composé cage $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ qui peut être également considéré comme un CMA. Sa structure est décrite par un assemblage de cages - $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ et Pd_{16} - enfermant les atomes de Ce. La surface est analysée en utilisant des méthodes expérimentales d'analyse sous ultravide comme la photoémission, la diffraction d'électrons et la microscopie à effet tunnel (STM), ainsi que des méthodes de simulations atomistiques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On trouve que la surface se forme par troncature du volume en des plans spécifiques qui conservent le sous-réseau de cage de type $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$, avec des atomes de Pd supplémentaires qui rendent la surface plus compacte. L'analyse de la fonction de localisation électronique et des volumes et charges de Bader montrent que, bien que le système soit clairement métallique, la structure de la surface est influencée par les interactions entre les atomes de Pd et Si formant les cages $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$. Du fait de la préservation de ces cages, la surface présente une nanostructuration intrinsèque, de périodicité légèrement inférieure au nanomètre. Cette surface est ensuite utilisée comme patron pour essayer de former des films moléculaires auto-organisés. Des premiers résultats sont présentés concernant l'auto-assemblage de C_{60} et de son dérivé (PTBC) sur différents substrats, $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6(100)$ mais aussi les surfaces d'ordre 5 des phases icosaédriques *i*-AlCuFe et *i*-AgInYb ainsi que les surfaces hexagonales simples Cu(111) et Au(111). Des modèles simples sont proposés pour décrire les structures formées par les PTBC sur Cu(111) et Au(111). Les dépôts de C_{60} sur la surface $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6(100)$ conduit à la formation de deux domaines rotationnels de structure hexagonale très faiblement organisés, alors que PTBC donne des films amorphes. Pour PTBC déposées sur les surfaces quasicristallines, on trouve dans les deux cas que les molécules sont orientées selon les axes de symétrie du substrat à bas taux de couverture. L'accord de symétrie molécules/substrat est essentiel. Lorsque la monocouche est saturée, le film est soit amorphe sur *i*-AlCuFe soit quasipériodique sur *i*-AgInYb mais avec beaucoup de désordre.

Mots-clés : Alliages métalliques complexes, composés cages, quasicristaux, auto-assemblage moléculaire, science de surface, techniques UHV, théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Surface of complex metallic alloys : nanostructures and molecular growth

Complex metallic alloys (CMAs) are intermetallics with a unit cell characterized by a large number of atoms and a substructure of atomic clusters of high symmetry. Quasicrystals and their periodic approximants are part of this class of materials. Here, we have investigated the atomic and electronic structure of the (100) surface of a cage compound $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ which can be also considered as a CMA. The assembly of $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ and Pd_{16} cages in which guest Ce atoms are located describes its structure. The surface is analyzed using experimental methods under ultrahigh vacuum as well as atomistic simulations based on density functional theory (DFT). The surface forms at corrugated planes of the bulk structure that preserve intact the $\text{Pd}_{12}\text{Si}_6$ cages, with additional Pd surface atoms. It is concluded that despite this Pd-based cage compound being clearly metallic, stronger interactions between Pd and Si atoms on the host cage structure significantly influence its surface structure. Due to the cage preservation, the surface presents an intrinsic nanostructuration with a periodicity slightly less than one nanometer. This surface is further used as a pattern in an attempt to form self-organized molecular films. First results are presented concerning the self-assembly of C_{60} and its derivative (PTBC) on different substrates, including $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6(100)$ but also 5-fold surfaces of icosahedral phases *i*-AlCuFe and *i*-AgInYb and simple Cu (111) and Au (111) surfaces. Simple models are proposed to describe the structures formed by PTBC on Cu (111) and Au (111). C_{60} deposited on $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6(100)$ leads to the formation of hexagonal nanodomains, while PTBC leads to amorphous films. For PTBC deposited on quasicrystalline surfaces, preferential adsorption occurs at low coverage at 5-fold symmetric sites, dictated by symmetry matching between molecules and substrates. When the monolayer is saturated however, the film is either amorphous on *i*-AlCuFe or quasiperiodic on *i*-AgInYb, but with a large amount of disorder.

Key-words : Complex metallic alloys, cage compounds, quasicrystals, molecular self-assembly, surface science, UHV techniques, density functional theory (DFT).