

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Institut De Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le titre de

Docteur en Physique de la Matière Condensée

Présentée et soutenue par
JAAFAR ALI

Etude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement structural et chimique dans les alliages et couches minces à base de métaux de transition: application au système CoAu.

Thèse dirigée par Christine GOYHENEX

Soutenue le 24 septembre 2010

Devant le Jury composé de :

<i>Président :</i>	Mébarek ALOUANI	- IPCMS (Strasbourg)
<i>Examineurs :</i>	Cyrille BARRETEAU	- CEA (Saclay)
	Sylvie ROUSSET	- MPQ (Paris)
	Guy TRÉGLIA	- CiNaM (Marseille)
<i>Directeur de thèse:</i>	Christine GOYHENEX	- IPCMS (Strasbourg).

A mes Parents
A mes Soeurs et mon Frère
A mon oncle Khalil
A mon cousin Tareck
A Salsabil

Science

never solves a problem without creating ten more
ne résout jamais un problème sans créer dix autres.
(George Bernard Shaw)

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué dans le Département Structures et Interface (DESI) à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Je remercie donc Marc Drillon, directeur de ce laboratoire, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude à ma directrice de thèse, Dr. Christine GOYHENEX, qui m'a apporté tout au long de ce travail, le précieux soutien de son expérience. Sa patience et ses conseils m'ont permis, quelles que soient les difficultés rencontrées, de mener à bien mon travail de thèse.

Je remercie vivement M. ALOUANI d'avoir accepté d'être président de mon jury de thèse, mes deux rapporteurs S. ROUSSET et C. BARRETEAU pour leur lecture attentive du manuscrit. Ainsi que je remercie également G. TRÉGLIA d'une part pour avoir accepté d'être examinateur de mon manuscrit, et d'autre part pour m'avoir accueilli pour une semaine (décembre 2009) dans son groupe de recherche à Marseille (CINaM).

Je remercie également tous les collègues de l'IPCMS avec qui j'ai partagé le quotidien. Merci donc à Nader Yaacoub et sa femme Rodaina, Mohamad Khalil, Lamjed Debbichi, Hallal Ali et sa femme Fatima, Saqib Javaid, Xi Chen, Puja Dey, Ileana Florea, Lucian Roiban, Lukasz Zosiak, Hasan Kesserwan, Atef Gadalla, Amani Zagdoud, Jean Besbas, Helene Vonesch, Mohammad Haidar, Guillaume Dalmas, Jean-Baptiste Beaufrand et Juan-Manuel Aguiar-Hualde

J'exprime mes sentiments envers les personnes extérieures au laboratoire. En particulier à Ali Ziadan, Sana Ounaes, Emna Errais, Hanen Othmani, Abdelatif Dkhil, Chokri koussa grand merci.

Je tiens à remercier également plusieurs chercheurs pour les discussions fructueuses, merci donc à Hervé Bulou, Olivier Bengone, Yannick Dappe et Mauro Boero.....

Je remercie des autres personnes, qui comptent beaucoup pour moi sont mon père, ma mère, mes soeurs, mon frère, mon oncle Pr. Khalil, mon cousin Tareck, et toute la reste de ma famille, qui m'ont toujours encouragé pour continuer dans cette voie, et les amis, pour leurs soutiens inestimables qui m'a permis de garder le cap aux moments les plus difficiles ; merci Rami Saleme, Abbas Mogharbel, Mahmoud Koabaz, Salman Nadar, Ali Srouf, Ali Kansso, Farouk Kanssou, Moussa Nisir, Abbas Kansso, Kahlil Diab et puis merci

aussi à tous ceux que j'ai oublié ici mais qui ont partagé avec moi des moments inoubliables durant ces quatre années à Strasbourg.

Enfin, il est très difficile pour moi de parler de toi, ma chère Salsabil. Je ne saurais trouver les mots pour exprimer toute mes remerciements..... J'ai passé la période de la rédaction auprès de toi, au cours desquelles tu as su m'écouter, m'encourager et me soutenir dans les moments difficiles,... je t'adresse mes sincères remerciements.

Table des matières

1	Introduction	1
2	Approche des Liaisons Fortes	7
2.1	Le Modèle des Liaisons Fortes	7
2.2	Densités d'états électroniques	12
2.2.1	Méthode des moments	14
2.2.2	Méthode de fraction continue	16
2.2.3	Prolongement de la fraction continue	19
2.2.4	Application à l'étude des surfaces	20
2.2.5	Étude énergétique en surface	21
2.2.6	Transferts de charge pour les systèmes mixtes	23
2.3	Méthodes semi-empiriques dérivées des liaisons fortes	23
2.3.1	Approximation au Second Moment (SMA) et Dynamique Moléculaire	23
2.3.2	Modèle d'Ising Effectif	26
3	Approche <i>ab initio</i>	29
3.1	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (<i>DFT</i> , Density Functional Theory)	30
3.2	Equations de <i>Kohn et Sham</i>	33
3.3	Les Approximations LDA, LSDA et GGA	34
3.3.1	Approximation de la densité locale (LDA)	34
3.3.2	Approximation de la densité de spin locale (LSDA)	35
3.3.3	Approximation du Gradient Généralisé (<i>GGA</i>)	36
3.4	Résolution numérique des équations <i>Kohn-Sham</i>	37
3.5	Pseudo-Potentiels	38
3.6	Mise en œuvre du code SIESTA	40
3.6.1	Le Pseudopotentiel	40
3.6.2	Base des orbitales localisées	46
3.6.3	L'Hamiltonien électronique en SIESTA	49
3.6.4	Outils pour l'étude électronique : Densité électronique et analyse de Mulliken	50
4	Surfaces des métaux de transition de fin de série	55
4.1	Introduction	55
4.2	Simulations atomistiques (TB-SMA)	58
4.2.1	Ajustement et caractéristiques du potentiel SMA	58

4.2.2	Faute d'empilement en surface : Ir, Pt, Au(111)	58
4.3	TB en combinaison avec la méthode de fraction continue	61
4.3.1	Prise en compte de l'hybridation sp-d	62
4.3.2	Stabilité relative d'empilement cfc/hc en volume	64
4.3.3	Stabilité relative d'empilement cfc/hc à la surface	67
4.4	Calculs DFT avec la méthode SIESTA	71
4.4.1	Cristal massif : Ir, Pt et Au	72
4.4.2	Etude de surfaces pures	77
4.4.3	Faute d'empilement : calculs avec SIESTA	82
4.4.4	Stabilité de la surface reconstruite de l'Au	84
4.4.5	Caractéristiques électroniques pour l'Au(111)	86
4.5	Discussion et conclusion	89
5	Règles basées sur la DFT pour les calculs (TB) dans les composés (CoAu)	93
5.1	Introduction	93
5.2	Étude préliminaire du Co en DFT	95
5.3	Étude énergétique : choix des configurations	96
5.3.1	Choix de configurations et tests en DFT	98
5.4	Structure électronique des systèmes modèles Co-Au	103
5.4.1	Systèmes mixtes : calculs DFT	103
5.5	Fondements du TBIM et interactions de paires effectives	111
5.6	Conclusion	115
6	Application des règles de neutralité en TB	117
6.1	Introduction	117
6.2	LDOS et déplacements de niveau d : calculs TB	118
6.3	Etude structurale : dépôts de Co/Au(111)	125
6.3.1	Calculs DFT	126
6.3.2	Calculs TB	133
6.4	Conclusion	137
7	Conclusion et perspectives	139
	Bibliographie	143

Table des figures

2.1	<i>Représentation des intégrales de saut.</i>	11
2.2	Variation schématique de densité d'états locale entre la surface et le volume	21
2.3	Densité d'états réelle (a) approximée au second moment (b)	24
3.1	<i>Schéma typique des calculs de structure électronique. Ce cycle représente la procédure auto-cohérente de résolution des équations de Kohn-Sham. La diagonalisation de la matrice peut être faite soit par diagonalisation explicite soit par des procédures itératives.</i>	38
3.2	<i>Pseudo-potentiels et fonctions d'onde de l'atome Au.</i>	44
3.3	<i>Pseudo-potentiels et fonctions d'onde de l'atome Co.</i>	45
4.1	<i>Propriétés structurales de la surface nue de l'Au(111). Reconstruction de la surface d'Au (111) ($22 \times \sqrt{3}$) dite en chevron</i>	57
4.2	<i>Surface régulière et fautée.</i>	59
4.3	<i>Influence de l'hybridation sp-d sur la densité d'états totale pour une structure cfc volumique. (a)- Calcul complet sp-d; (b et c)- Calcul sp-d en diminuant le facteur de couplages x_{sp-d}; (d)- Calcul en bande d seule ($x_{sp-d} = 0$)</i>	64
4.4	<i>$E_{hc} - E_{cfc}$ est la différence de l'énergie de bande entre les deux empilements hc et cfc en volume. (a)- Comparaison entre le calcul sp-d et bande d seule. Les valeurs notées par des étoiles correspondent à l'énergie totale calculée sur le modèle complet des Liaisons Fortes [12]. (b)- Nous comparons la différence $E_{hc} - E_{cfc}$ calculée dans le modèle sp-d avec celle de la bande d partielle extraite de ce calcul.</i>	66
4.5	<i>$\delta V_{0,d}$ est le décalage de la bande d en fonction du remplissage N_e. $\delta V_{0,d}$ est obtenu en appliquant la condition de neutralité au plan de la surface (111). Traits pleins : Calculs pour l'empilement régulier cfc avec les deux modèles sp-d (courbe rouge) et d (courbe bleue). Tirets : Calculs pour l'empilement fauté sur une surface (111), faits aussi avec les deux modèles sp-d (courbe rouge) et d (courbe bleue).</i>	68

4.6	<i>Energie de défaut d'empilement (SF) sur une surface (111) en fonction du remplissage électronique N_e de la bande. Comparaison entre les calculs sp-d (courbes en traits pleins et étoiles) et les calculs de la bande d seule (courbes en tirets). Les lignes continues (traits et tirets) correspondent aux calculs faits en tenant compte seulement du décalage $\delta V_{0,\lambda}$ de niveaux au plan de la surface. Les étoiles correspondent aux valeurs obtenues dans les calculs faits en tenant compte des décalages à la surface et au plan en dessous $\delta V_{1,\lambda}$.</i>	70
4.7	<i>Densité d'état d'un atome d'au isolé (a), Pt (b) et Ir (c).</i>	75
4.8	<i>Propriétés électroniques d'au (a), Pt (b) et Ir (c).</i>	76
4.9	<i>Représentation de la supercellule.</i>	78
4.10	<i>(a)- Variation de l'énergie totale de la supercellule d'au cfc (111) en fonction de la taille de la région vide. (b)- Potentiel électrostatique moyen dans la direction OZ normale au slab de 12 plans atomiques d'au cfc (111) [ABC/ABC/ABC/ABC]. La taille de la région vide entre deux slabs apparaît suffisante pour éliminer toute interaction.</i>	80
4.11	<i>Différence de l'énergie totale entre les deux structures cfc et hc en volume. Cette figure représente la comparaison entre les valeurs trouvées en calcul sp-d complet et celles trouvées avec la méthode SIESTA.</i>	82
4.12	<i>Différence de l'énergie totale entre les deux structures cfc et hc en surface. Cette figure représente la comparaison entre les valeurs trouvées en calcul sp-d complet et celles trouvées avec la méthode SIESTA.</i>	83
4.13	<i>Motif de base de la reconstruction de l'au obtenu par une simulation de dynamique moléculaire classique. 2 plans sont présentés, le plan de surface reconstruit et le 1er plan sous-jacent d'au(111).</i>	85
4.14	<i>Calcul de l'énergie de surface des surfaces reconstruite et non-reconstruite. (a)- Énergies de surfaces obtenues dans les simulations atomistiques. (b)- Énergies de surfaces obtenues dans les simulations en DFT (SIESTA).</i>	87
4.15	<i>Densités d'états locale de l'au en volume (ligne continue) et en surface (111) (lignes pointillées). (a)- Calculs TB en appliquant une règle de neutralité de charge par orbitale (sp-d). (b)- Calculs DFT.</i>	88
4.16	<i>Probabilité d'avoir un dépôt fauté en surface. Les courbes en trait continu correspondent au calcul spd et celles en pointillés au calcul en bande d seule.</i>	91

5.1	<i>Une impureté du Co dans une matrice d'Au.</i>	98
5.2	<i>Énergie totale de la structure CoAu-L1₀ en fonction du paramètre de maille moyen.</i>	101
5.3	<i>Une couche complète du Co déposée sur un substrat d'Au(111) formé de 9 couches.</i>	102
5.4	<i>Co(lignes rouges) et Au(lignes bleues) : Densités d'états locales des systèmes mixtes Co-Au calculées à partir du code SIESTA dans le cas ferromagnétique, pour chaque orientation du spin. Les LDOS volumiques correspondantes sont représentées en lignes pointillées. Les énergies sont référencées au niveau de Fermi de chaque système.</i>	104
5.5	<i>Co(lignes rouges) et Au(lignes bleues) : densités d'états moyennes des systèmes mixtes Co-Au calculées à partir du code SIESTA dans le cas ferromagnétique, pour chaque orientation du spin. Les LDOS volumiques correspondantes sont représentées en lignes pointillées. Les énergies sont référencées au niveau de Fermi de chaque système.</i>	105
5.6	<i>Décalages du niveau atomique d (par rapport au niveau de Fermi) en fonction de la concentration en atomes d'Au dérivés des calculs DFT pour les atomes de Co (ligne rouge) et d'Au (ligne bleue). Les symboles vides se réfèrent au système Co/Au(111).</i>	107
5.7	<i>Co(lignes rouges) et Au(lignes bleues) : densités d'états moyennes des systèmes mixtes Co-Au calculées à partir du code SIESTA dans le cas paramagnétique, pour chaque orientation du spin. Les LDOS volumiques correspondantes sont représentées en lignes pointillées. Les énergies sont référencées au niveau de Fermi de chaque système.</i>	108
5.8	<i>Distribution de charge en fonction de la concentration des atomes d'Au, pour chaque orientation du spin pour les deux sites atomiques Co (à gauche) et Au (à droite). Les symboles vides se rapportent au système Co/Au(111).</i>	110
5.9	<i>Variation du moment magnétique local par atome (Co en rouge et Au en bleu) et par orbitale (sp, d et spd) en fonction de la concentration des atomes d'Au. Les symboles vides se rapportent au système Co/Au(111).</i>	112

6.1	<i>Cristallite utilisé dans les calculs TB pour le système Co/Au(111). La surface est constitué par des atomes de Co (boules vertes). En considérant l'atome central de cette couche, les autres atomes sont positionnés dans son environnement pour former 13 couches voisines, nécessaires pour un calcul prenant en compte 23 moments. Le premier plan sous-jacent est constitué d'atomes d'Au (boules rouges). Les autres atomes sont des atomes d'Au bulk (boules bleues).</i>	119
6.2	<i>Co (lignes rouges) et Au (lignes bleues) : densités d'états locales pour les systèmes mixtes Co-Au paramagnétiques calculées avec TB. Les LDOS volumiques correspondantes sont représentées en lignes pointillées.</i>	120
6.3	<i>Décalages du niveau atomique d (par rapport au niveau de Fermi) en fonction de la concentration en atomes d'Au dérivés des calculs TB et DFT dans le cas paramagnétique pour les atomes de Co (ligne rouge) et d'Au (ligne bleue). Les symboles vides se réfèrent au système Co/Au(111).</i>	121
6.4	<i>(a)- Décalage du niveau atomique absolu de la bande d en fonction de la concentration obtenu en TB pour les atomes d'Au (ligne bleue) et de Co (ligne rouge). (b)- Variation du paramètre de désordre diagonal δ en fonction de la concentration obtenu en DFT (dans les deux cas ferromagnétique et paramagnétique) et en TB (cas paramagnétique). Les symboles vides se rapportent au système Co/Au(111).</i>	123
6.5	<i>Dépôts de Co/Au(111).</i>	127
6.6	<i>Charge nette et moment magnétique local par couche de la configuration CR. (a)- Charge nette de spin up par couche. (b)- Charge nette de spin down par couche. (c)- Charge totale nette par couche. (d)- Moment magnétique de spin par couche.</i>	130
6.7	<i>Charge nette et moment magnétique local par couche de la configuration CM. (a)- Charge nette de spin up par couche. (b)- Charge nette de spin down par couche. (c)- Charge totale nette par couche. (d)- Moment magnétique de spin par couche.</i>	131
6.8	<i>Charge nette et moment magnétique local par couche de la configuration CF. (a)- Charge nette de spin up par couche. (b)- Charge nette de spin down par couche. (c)- Charge totale nette par couche. (d)- Moment magnétique de spin par couche.</i>	132
6.9	<i>L'énergie de la faute d'empilement en fonction du remplissage électronique.</i>	134
6.10	<i>L'énergie de la faute d'empilement entre la configuration fautée CF et régulière CR en fonction du remplissage électronique.</i>	135

6.11 *L'énergie de la faute d'empilement entre la configuration mixte
CM et régulière CR en fonction du remplissage électronique.* . 136

Liste des tableaux

2.1	<i>Paramètres ξ, q, A et p ajustés sur le paramètre de maille a, l'énergie de cohésion E_c, le module de compressibilité volumique B.</i>	26
3.1	<i>Charge ionique, configurations électroniques et valeurs des rayons du coupure pour chaque orbitale, pour les différentes atomes utilisés.</i>	43
4.1	<i>Variation de l'énergie de bande totale E^b entre l'empilement cfc et hc dans le volume ou à la surface (111) d'un d'un cristal cfc calculée par la simulation atomistique. $\Delta E_{CFC-HC} > 0$ signifie que hc favorisé.</i>	60
4.2	<i>Calcul du paramère de maille a_0, du module de compressibilité B et de l'énergie de cohésion E_c des métaux Au, Pt et Ir pour une structure cfc. Ces résultats sont comparés aux autres calculs théoriques et aux données expérimentales.</i>	73
4.3	<i>Distributions de charges sur les bandes sp et d pour les trois cristaux massifs cfc.</i>	74
4.4	<i>Populations électroniques par orbitale obtenues avec les calculs TB et DFT, pour un site d'Au en volume et en surface (111). Les orbitales considérées sont $6s$, $6p$ et $5d$. Pour le calcul TB, la neutralité de charge par orbitale est implicite pour qu'il y ait une distribution de charge unique quel que soit le site atomique, en surface et en volume.</i>	88
5.1	<i>Paramètres de différents calculs DFT et propriétés principales déterminées pour Co massif.</i>	97
5.2	<i>Énergie de solution pour le système d'impureté de Co dans une matrice d'Au et Au dans Co.</i>	99
5.3	<i>Énergie de l'alliage $CoAu L1_0$.</i>	101
5.4	<i>Énergie d'adsorption de $Co/Au(111)$.</i>	102
5.5	<i>Terme d'ordre V (en $eV/atome$) en fonction de l'environnement chimique, dans les deux cas ferromagnétiques et paramagnétiques.</i>	114
6.1	<i>Énergie de défaut d'empilement du système $Co/Au(111)$.</i>	128
6.2	<i>Énergie de défaut d'empilement du système $2ML$ de $Co/Au(111)$.</i>	129

CHAPITRE 1

Introduction

C'est le devoir de chaque homme de rendre au monde au moins autant qu'il en a reçu. (A. Einstein)

COMPRENDRE et contrôler à l'échelle atomique les mécanismes de formation des cristaux lors de leur croissance est un problème de la physique des surfaces qui représente un défi d'actualité pour les physiciens de la matière. Les retombées de ce défi sont déterminantes sur le plan nanotechnologique qui requiert d'élaborer des édifices complexes à l'échelle atomique. Ceux-ci sont généralement élaborés par dépôt sur un substrat (métal ou oxyde). Sous cette forme leurs propriétés physiques peuvent être non seulement étudiées mais aussi modulées si les conditions de croissance sont bien maîtrisées. Un exemple typique est le magnétisme de matériaux et son application au domaine des systèmes d'enregistrement magnétique. Ainsi beaucoup d'applications pratiques des matériaux dépendent de l'état de leur surface et des propriétés de celle-ci qui sont sensibles à la structure, c'est à dire au nombre de sites inéquivalents à l'échelle atomique. Ainsi la présence de la surface et les défauts aux surfaces vont modifier les propriétés électroniques qui doivent être explorées en lien avec la structure atomique. De manière interactive la nature des liaisons interatomiques fixe les positions des atomes et la façon dont ces atomes sont disposés influence la structure électronique. Dans ce contexte nous pouvons aborder les nanostructures métalliques supportées qui suscitent un grand intérêt en raison des propriétés particulières qu'elles peuvent avoir par rapport au matériau massif correspondant. Du point de vue théorique, les études sur ces systèmes nécessitent de traiter un grand nombre d'atomes essentiellement à cause des inhomogénéités structurales de la surface du substrat telles que les reconstructions ou les marches (surfaces vicinales) et du dépôt qui subit lui aussi des réarrangements particuliers sous l'effet du substrat (épitaxie). Il est alors impossible de faire uniquement des calculs *ab initio* portant à la fois sur l'optimisation des structures d'un point de vue cristallographique et sur la détermination de la structure électronique. Il faut alors utiliser des méthodes basées sur des descriptions paramétrées de la structure électronique restant

néanmoins suffisamment réalistes. Dans ce contexte, la thèse a consisté à caractériser théoriquement la structure atomique de surfaces pures (substrats) nanostructurées ou non et de dépôts métalliques (hétéro-épitaxiés) sur ces surfaces. La partie novatrice de ce travail est d'avoir établi une méthodologie de travail permettant de le faire en lien avec la structure électronique locale et qui pourra être appliquée à des systèmes complexes et de grande taille présentant un grand nombre de sites inéquivalents.

Le travail a été focalisé, dans un premier temps, sur les surfaces pures métalliques étendues afin d'étudier l'origine des nanostructurations à base de fautes d'empilement (comme les reconstructions des faces (111) des métaux) du point de vue de la structure électronique locale. Pour réaliser une étude générale nous avons étudié la tendance à former des défauts d'empilement de type cubique faces centrées (cfc) vers hexagonal compact (hc) en fonction du remplissage électronique avant de considérer les cas particuliers de trois métaux de fin de série *Ir*, *Pt* et *Au*.

Dans un deuxième volet de la thèse, nous avons considéré le système mixte CoAu. En particulier les dépôts de Co/Au(111) sous forme de plots ou de couches minces intéressant les expérimentateurs pour leur potentialité dans le domaine du magnétisme [1, 2]. L'objectif dans ce cas était de parvenir à mettre en œuvre un outil théorique permettant de caractériser la croissance sur des surfaces simples ou complexes comme les surfaces à marches (vicinales). Comme pour les surfaces pures une étude précise passe par l'établissement du lien entre structure atomique et cette fois chimique et la structure électronique. Les méthodes utilisées dans cette thèse ont été centrées autour de l'utilisation de la méthode des liaisons fortes (*TB : Tight-Binding*) [3, 4] et de ses dérivées, l'approximation du second moment servant aux simulations purement atomistiques (telles que la dynamique moléculaire classique) et la technique de la fraction continue utilisée pour la détermination des densités d'états électroniques locales (*LDOS : Local Density Of States*). La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) a également été utilisée, à l'aide du code *SIESTA* [5, 6], pour déterminer les propriétés structurales et électroniques des systèmes simples considérés. Elle fournit également les distributions de charges sur les atomes de ces systèmes, données d'entrée essentielles à la mise en œuvre des calculs de liaisons fortes notamment dans le cas des alliages.

Ce manuscrit est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre, nous présentons les principales méthodes dérivées des Liaisons Fortes (*Approximation du Second Moment (SMA) et la technique de fraction continue*) qui permettent de décrire les propriétés physiques à partir de la structure électronique. En plus, nous décrivons le mod-

èle *TBIM* (*Tight binding Ising Model, en anglais*) [7] utilisé habituellement pour décrire les phénomènes ordre-désordre dans des systèmes d’alliages. Pour ce modèle notre objectif était de déterminer des interactions effectives tirées de la structure électronique. **Dans le deuxième chapitre**, nous décrivons les fondements théoriques de la *DFT* (*Density Functional Theory*) et la méthode *SIESTA* qui est basée sur la *DFT*.

Le troisième chapitre est consacré à l’étude des défauts d’empilement sur des surfaces pures (111) des métaux de transition et en particulier Ir, Pt et Au, le décalage de niveau atomique sur des sites de surface et les caractéristiques électroniques de la surface d’Au(111). **Dans la première partie**, nous avons utilisé la *SMA* afin d’étudier le défaut d’empilement en surface (111) (cfc \rightarrow hc)¹ pour les trois métaux (Ir(111), Pt(111) et Au(111)). Mais cette approximation qui décrit mal l’interaction après les seconds voisins arrive à ses limites dans l’étude des défauts d’empilements. Pour cela nous sommes passés par une méthode plus précise, comme la méthode de fraction continue qui représente une approche de structure électronique paramétrée. **Dans la deuxième partie**, nous avons utilisé cette méthode qui explore la densité d’états au-delà du second moment. Cette méthode requiert un calcul auto-cohérent de la charge et des niveaux atomiques en présence d’une surface, tel que le niveau atomique d’une orbitale au site en surface soit égal au niveau atomique de la même orbitale pour un site en volume plus le décalage de ce niveau. Avec cette méthode, nous avons étudié le défaut d’empilement en surface (111) cfc \rightarrow hc en fonction du remplissage électronique pour obtenir une tendance générale concernant les métaux de fin de série de transition comme Ir, Pt et Au. On note que cette étude a été faite en deux étapes, la première est consacrée à l’étude avec la bande *d* seule et dans la deuxième on a pris en compte les bandes *sp* afin de vérifier le rôle de l’hybridation *sp-d*. **Dans la troisième partie** de ce chapitre, nous avons adopté la méthode *SIESTA* pour étudier le défaut d’empilement et la stabilité de la surface d’Au(111) reconstruite (par rapport à la surface non reconstruite) qui présente une alternance régulière de zones de type cfc et hc séparées par des lignes de défauts. Après l’optimisation des paramètres de *SIESTA* (les plus importants étant les rayons de coupure pour les pseudo potentiels et la base) un bon accord est obtenu avec la méthode de fraction continue concernant l’étude de défaut d’empilement dans le cas *sp-d* [8]. Cette étude de défaut d’empilement nous a permis d’étudier plus particulièrement la reconstruction de l’Au(111) avec la méthode *SIESTA*. Finalement, on note que, durant notre étude de dé-

¹cfc : cubique à faces centrées et hc : hexagonal compact.

faut d'empilement en surface pure (111), nous avons vérifié la redistribution de charge à la surface d'Au(111) qui nous intéresse pour étudier ensuite la croissance de Co. En effet, cette vérification représente une étape préliminaire afin d'établir une règle de transfert de charge pour le système mixte CoAu en étudiant la distribution de charge pour une série de configurations chimiques basées sur l'alliage CoAu.

Dans le quatrième chapitre l'objectif principal est de tirer une règle de transfert de charge pour le système mixte CoAu à partir de calculs DFT afin de l'utiliser dans des calculs *TB*. Ce chapitre alors s'intéresse à l'étude d'une série de configurations modèles afin de caractériser le système CoAu en ce qui concerne sa tendance chimique, les transferts de charges et les moments magnétiques, et ceci d'une manière systématique en fonction de l'environnement chimique [effet d'alliage et structural (effet de surface)]. **En premier lieu**, nous avons vérifié la tendance chimique du système mixte CoAu dans le but de tester notre utilisation du code *SIESTA* en utilisant le modèle d'interactions effectives de type Ising (TBIM). Dans cette étude, on calcule le terme des interactions de paires effectifs V à partir des bilans énergétiques déterminés par les calculs *DFT* (*SIESTA*) dans les deux cas ferro- et para- magnétique afin d'étudier l'effet du magnétisme. **En second lieu** et après avoir vérifié la tendance chimique, nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques (densités d'états, analyse de *Mulliken*) pour chaque configuration chimique. En d'autres termes, on a étudié la variation de charge sur chaque site atomique en fonction de l'environnement afin d'établir une règle de transfert de charge générale.

Le cinquième chapitre aura pour but d'utiliser la règle de distribution de charges déterminée par des calculs *DFT* dans des calculs *TB* pour deux applications particulières. L'objectif postérieur de cette étude est de vérifier la capacité de la méthode *TB* à décrire la structure électronique d'une façon fiable du système mixte CoAu. En outre, la vérification de sa performance pour l'étude des propriétés structurales qui sont importantes du point de vue de leur influence sur les propriétés électroniques et magnétiques des films minces qui sont liées à la nature des empilements cristallins. **La première partie** de ce chapitre s'inscrit dans la continuité de l'étude des propriétés électroniques de chaque configuration du système CoAu (étudié en *DFT* dans le quatrième chapitre). Dans cette partie, on utilise la conclusion du chapitre précédent en ce qui concerne la règle de transfert de charge afin de calculer les *LDOS* et le décalage de centre de gravité de la bande d dans les alliages CoAu par des calculs du type *TB*. **La deuxième partie** porte sur la modélisation de la structure de différents configurations chimiques de dépôts Co/Au au moyen

d'une méthodologie basée sur le formalisme des liaisons fortes s'appuyant sur des calculs de la *DFT*. Les différentes configurations chimiques adoptées dans cette partie sont : le dépôt d'une monocouche de Co sur un substrat d'Au en deux types d'empilement par rapport au substrat soit, cfc et hc, et le dépôt de deux couches de Co sur l'Au(111). Dans cette partie, on cherche la structure (ou la configuration) qui est la plus favorable dans le cas de dépôts des films minces de Co sur l'Au(111) dans le but de déterminer l'épaisseur critique à laquelle se produit la transition cfc \rightarrow hc.

Approche des Liaisons Fortes

Sommaire

2.1	Le Modèle des Liaisons Fortes	7
2.2	Densités d'états électroniques	12
2.2.1	Méthode des moments	14
2.2.2	Méthode de fraction continue	16
2.2.3	Prolongement de la fraction continue	19
2.2.4	Application à l'étude des surfaces	20
2.2.5	Étude énergétique en surface	21
2.2.6	Transferts de charge pour les systèmes mixtes	23
2.3	Méthodes semi-empiriques dérivées des liaisons fortes	23
2.3.1	Approximation au Second Moment (SMA) et Dynamique Moléculaire	23
2.3.2	Modèle d'Ising Effectif	26

LE modèle des liaisons fortes est utilisé, lorsque la contribution principale à l'énergie de cohésion du solide est due à des électrons qui restent relativement localisés. Ce modèle s'applique donc avec succès aux métaux de transition [9]. Le modèle des liaisons fortes décrit les fonctions d'ondes atomiques dans le solide comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées sur chaque atome. Les orbitales atomiques sont alors utilisées comme base d'orbitales pour résoudre l'hamiltonien et calculer ainsi les différentes propriétés du solide.

2.1 Le Modèle des Liaisons Fortes

L'approximation des liaisons fortes est basée sur l'idée que le potentiel effectif ressenti par les électrons est très proche de la superposition des potentiels des atomes neutres [10]. Si on considère un système à N atomes, l'hamiltonien à un électron est de la forme :

$$H = T + \sum_{i=1}^N V_i \quad (2.1)$$

T est l'opérateur énergie cinétique et $V_i = V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ est un potentiel centré au site i ($i=1, \dots, N$), \mathbf{r} est la position de l'électron et \mathbf{R}_i celle de l'atome i . Les fonctions d'ondes du système obéissent à l'équation de Shrödinger :

$$H\Psi_n(\vec{r}) = E_n\Psi_n(\vec{r}) \quad (2.2)$$

E_n est l'énergie propre associée à l'état propre $\Psi_n(\vec{r})$. Les états propres $\Psi_n(\vec{r})$ sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, $\Phi_\lambda(\vec{r} - \vec{R}_i)$, où i est l'indice du site atomique et λ numérote les diverses orbitales atomiques centrées sur le même site, tel que :

$$\Psi_n(\vec{r}) = \sum_i \sum_\lambda C_{i,\lambda}^{(n)} \Phi_\lambda(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.3)$$

Cette équation peut être encore écrite, en désignant $\Phi_\lambda(\vec{r} - \vec{R}_i)$ par $|i\lambda\rangle$:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{i,\lambda} C_{i,\lambda}^{(n)} |i\lambda\rangle \quad (2.4)$$

où λ désigne l'indice de dégénérescence de l'orbitale, tel que $\lambda = 1, \dots, l$, l est le nombre maximal d'orbitales dans une bande donnée. En tenant compte de l'équation 2.4, l'équation 2.2 devient :

$$H\left(\sum_{i\lambda} C_{i\lambda}^{(n)} |i\lambda\rangle\right) = E_n\left(\sum_{i\lambda} C_{i\lambda}^{(n)} |i\lambda\rangle\right) \quad (2.5)$$

La projection de l'équation 2.4 selon $\langle j\mu |$ a besoin de la connaissance des éléments de matrice de l'hamiltonien projetés sur cette base. En projetant 2.5 selon $\langle j\mu |$, on obtient :

$$\sum_{i\lambda} C_{i\lambda}^{(n)} H_{ij}^{\lambda\mu} = E_n \sum_{i\lambda} C_{i\lambda}^{(n)} S_{ij}^{\lambda\mu} \quad (2.6)$$

Les coefficients $C_{i\lambda}$ de l'équation précédente sont déterminés par la résolution du déterminant suivant :

$$\det | H_{ij}^{\lambda\mu} - E S_{ij}^{\lambda\mu} | = 0 \quad (2.7)$$

où on définit :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle j\mu | H | i\lambda \rangle \quad (2.8)$$

$$S_{ij}^{\lambda\mu} = \langle j\mu | i\lambda \rangle \quad (2.9)$$

Les éléments de l'équation 2.7 et 2.8 représentent les différents éléments matriciels de H dans la base des orbitales atomiques ainsi que les intégrales

de recouvrement $S_{ij}^{\lambda\mu}$ des fonctions d'onde atomiques. Nous présenterons ces équations du modèle de liaisons fortes développées dans une base orthonormée [11], ce qui correspond au cadre de nos calculs. Le cas général correspondant à la base non-orthonormée, où les éléments de la matrice (éq. 2.9) de recouvrements ne sont pas nuls, est décrit dans la réf.[12].

2.1.0.1 Description de la base orthonormée

L'hypothèse de base des Liaisons Fortes consiste à exprimer toutes les fonctions d'onde atomiques d'un système, qui ne se recouvrent pas trop, comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées sur chaque site. Pour les métaux de transition, les électrons s et p délocalisés jouent un rôle non négligeable dans l'énergie de cohésion des métaux situés à la fin des séries (cas de l'Au). Nous verrons plus loin que l'introduction des orbitales sp de valence dans la base, c'est à dire l'utilisation d'une base d'orbitales s, p et d permet de décrire correctement les niveaux d'énergie. Dans cette base, les fonctions d'onde s'écrivent comme l'équation 2.3. La bande s est non dégénérée, la bande p est dégénérée trois fois et la bande d est dégénérée cinq fois. Chaque état orbital peut être occupé par deux électrons de spins opposés si le système n'est pas magnétique. Les parties angulaires des fonctions d'onde, $|i\lambda\rangle$, ont pour symétries respectives, s, p_x , p_y , p_z , d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$. On se place dans une base supposée orthonormée et complète des orbitales atomiques, ce qui nécessite que le recouvrement des orbitales soit négligeable, de telle sorte que :

$$S_{ij}^{\lambda\mu} = \int d^3\vec{r} \Phi_\mu^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \Phi_\lambda(\vec{r} - \vec{R}_i) = \langle j\mu | i\lambda \rangle = \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} \quad (2.10)$$

Les éléments matriciels de H peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} H_{ij}^{\lambda\mu} &= \langle j\mu | (T + \sum_k V_k) | i\lambda \rangle \\ &= \langle j\mu | T + V_i | i\lambda \rangle + \langle j\mu | \sum_{k \neq i} V_k | i\lambda \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

chaque orbitale atomique obéit à l'équation de Shrödinger pour un atome isolé. Dans la mesure où V_i est assimilable au potentiel d'un atome libre, on a :

$$(T + V_i) | i\lambda \rangle = \varepsilon_{i\lambda} | i\lambda \rangle \quad (2.12)$$

où $\varepsilon_{i\lambda}$ est l'énergie du niveau atomique de l'atome i pour l'orbitale λ qui peut dépendre de la structure atomique locale (nous détaillerons ce point en abordant les surfaces). Donc on peut réécrire 2.11 sous la forme :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \varepsilon_{i\lambda}\delta_{ij}\delta_{\lambda\mu} + \langle j\mu | \sum_{k \neq i} V_k | i\lambda \rangle \quad (2.13)$$

On remarque que les éléments de matrice de l'Hamiltonien $H_{ij}^{\lambda\mu}$ contient des termes intra-atomiques et des termes inter-atomiques.

Partant de l'équation 2.13, on peut isoler les termes intra-atomiques qui sont de la forme suivante :

$$H_{ii}^{\lambda\mu} = \varepsilon_{i\lambda}\delta_{\lambda\mu} + \langle i\mu | \sum_{k \neq i} V_k | i\lambda \rangle \quad (2.14)$$

où le second terme de cet équation est appelé l'intégrale de champ cristallin. L'équation 2.14 montre que les termes intra-atomiques dépendent de l'environnement local de l'atome j et modifient la position moyenne des niveaux. Le second terme est habituellement négligé. Le modèle des liaisons fortes sp-d fait intervenir trois types d'orbitales atomiques pour décrire un système. De ce fait, on a trois types de niveaux atomiques $\varepsilon_{i\lambda}$ de l'atome pour l'orbitale λ : ε_{is} , ε_{ip} et ε_{id} . Ces paramètres dépendent de l'environnement atomique.

D'après l'équation 2.13, on peut aussi isoler cette fois les termes inter-atomiques qui sont de la forme :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle j\mu | \sum_{i \neq j} V_i | i\lambda \rangle \quad (2.15)$$

On peut remarquer que ce terme constitue des intégrales à deux centres ($k = i$) et des intégrales à trois centres. Les intégrales à trois centres sont généralement négligées à cause de la décroissance rapide du potentiel et des fonctions d'ondes avec la distance. Parmi les éléments $\langle j\mu | V_k | i\lambda \rangle$, on ne conserve que les termes où $k = j \neq i$. Ceux-ci sont appelés intégrales de saut ou de transfert et sont définis par :

$$\beta_{ij}^{\lambda\mu} = \langle j\mu | V_j | i\lambda \rangle \quad (2.16)$$

Les intégrales de saut représentent l'interaction énergétique entre deux orbitales centrées sur les sites i et j . Elles sont responsables de la formation

d'une bande d'énergie à partir des niveaux atomiques discrets, et permettent aux électrons de sauter de site en site dans le solide. Ces intégrales peuvent être exprimées simplement en fonctions des cosinus directeurs l, m, n du vecteur $(\vec{R}_j - \vec{R}_i)$, son module R_{ij} , et d'un nombre limité de paramètres de Slater-Koster [13]. Pour une bande d , si on envisage le cas particulier d'un couple ij où $\vec{R}_{ij} // \vec{e}_z$, des considérations de symétrie permettent d'affirmer que seuls les termes diagonaux $\langle \lambda | V(r_{ij}) | \lambda \rangle$ sont non nuls, et donc ce nombre se limite à 3 ($dd\sigma, dd\pi, dd\delta$). Mais pour une bande sp-d ce nombre est de 10 (voir fig. 2.1).

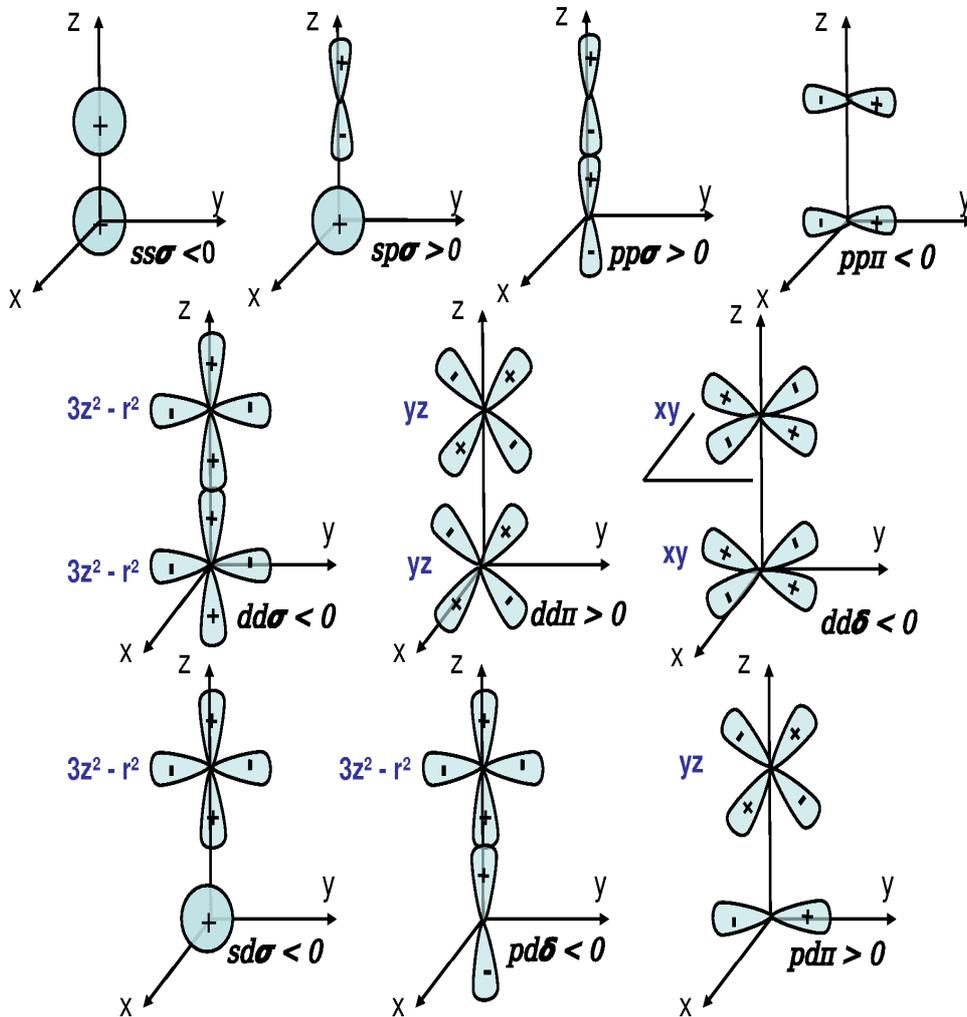


FIG. 2.1 – Représentation des intégrales de saut.

Les intégrales de saut donc sont définies, pour un couple ij donné, comme

les éléments d'une matrice de dimension (9x9) :

$$[\mathbb{B}]^{\lambda\mu}(R_{ij}, l, m, n) = \beta^{\lambda\mu}(\vec{R}_{ij}) = \beta_{ij}^{\lambda\mu} \quad (2.17)$$

Pour une direction de \vec{R}_{ij} non colinéaire avec \vec{e}_z , les intégrales de saut sont obtenues par rotation des axes de quantification locaux. Cette rotation est caractérisée par une matrice unitaire \mathbb{P} dans l'espace des orbitales atomiques. En d'autres termes, cette matrice est fonction des cosinus directeurs (l,m,n) du vecteur \vec{R}_{ij} . On obtient donc ces intégrales $\beta^{\lambda\mu}(\vec{R}_{ij})$ en fonction des paramètres de Slater-Koster et en fonction des cosinus directeurs du vecteur \vec{R}_{ij} pour les bandes s , p et d par la transformation :

$$\mathbb{B}(R_{ij}, l, m, n) = \mathbb{P}^{-1}(R_{ij}, l, m, n)\mathbb{B}(R_{ij}, 0, 0, 1)\mathbb{P}^{-1}(R_{ij}, l, m, n) \quad (2.18)$$

ces intégrales ont été calculées par Slater et Koster [13].

Ces considérations permettent de formuler l'hamiltonien en liaisons fortes en fonction de l'énergie du niveau atomique $\varepsilon_{i\lambda}$ et des intégrales de saut $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$:

$$H = \sum_{i,\lambda} |i\lambda\rangle \varepsilon_{i\lambda} \langle i\lambda| + \sum_{i,j \neq i, \lambda, \mu \neq \lambda} |i\lambda\rangle \beta_{ij}^{\lambda\mu} \langle j\mu| \quad (2.19)$$

2.2 Densités d'états électroniques

L'avantage du formalisme des *Liaisons Fortes* est de pouvoir caractériser la densité d'états dans l'espace direct, sans avoir à diagonaliser l'hamiltonien. La détermination de la densité d'états permet de trouver beaucoup de grandeurs physiques mesurables, ce qui est représenté par la contribution des propriétés électroniques aux propriétés thermodynamiques et de transport (comme la chaleur spécifique et conductivité dans un métal), ou des intensités de pics de photoémission, absorption, Pour cela, au cours de notre étude la détermination de la densité électronique $n(E)$ sera fréquemment utilisée. La densité d'états électronique totale $n(E)$ est simplement le nombre d'états d'énergie comprise entre E et $E + dE$, divisé par dE . On peut l'écrire en utilisant la notation de Dirac :

$$n(E) = \frac{1}{Nl} \sum_n \delta(E - E_n) \quad (2.20)$$

Si on définit l'opérateur $\delta(E.Id - H)$, où Id est la matrice identité, tel que :

$$\delta(E.Id - H) |n\rangle = \delta(E - E_n) |n\rangle \quad (2.21)$$

alors on peut exprimer la densité d'états comme :

$$n(E) = \frac{1}{Nl} \text{Tr} \delta(E.Id - H) \quad (2.22)$$

où la trace est définie sur l'ensemble des états électroniques de l'espace de Hilbert pour une base quelconque, par exemple la base des orbitales atomiques $|i\lambda\rangle$ décrite précédemment. On peut définir la densité d'états au site i projetée sur l'orbitale λ :

$$n_{i\lambda}(E) = \sum_n C_{i\lambda}(E_n) C_{i\lambda}^*(E_n) \delta(E - E_n). \quad (2.23)$$

On obtient ainsi la densité d'états locale *LDOS* (*Local Density Of States*) en moyennant $n_{i\lambda}(E)$ sur toutes les orbitales λ :

$$n_i(E) = \frac{1}{l} \sum_{\lambda=1}^l n_{i\lambda}(E) \quad (2.24)$$

On obtient alors la densité d'états totale par la somme normalisée de toutes les densités locales :

$$n(E) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i(E) = \frac{1}{lN} \sum_{\lambda=1}^l \sum_{i=1}^N n_{i\lambda}(E) \quad (2.25)$$

Pour caractériser cette densité, on peut utiliser la méthode des moments qui permet de définir $n(E)$ par la donnée de ses moments d'ordre p (p est plus ou moins élevé selon le degré de précision souhaité), et la méthode de récursion utilisant la fraction continue, pour caractériser la densité d'états électroniques. Ces deux méthodes, qui sont reliées par des relations simples, permettent de résoudre l'équation de Schrödinger locale. Les techniques de moments et de récursion reposent sur la détermination de la densité d'états locale introduite auparavant (éq. 2.24) dont la définition fait intervenir les fonctions de Dirac δ . Pour éviter l'utilisation de telles fonctions δ ainsi que le calcul des énergies propres du système, nous avons recours à la fonction de Green ou Résolvante.

Fonctions de Green Comme nous l'avons vu (éq. 2.22), la densité d'états électroniques d'un système s'écrit en fonction de la fonction de Dirac :

$$n(E) = \frac{1}{Nl} \text{Tr} \delta(E.Id - H) \quad (2.26)$$

Si on adopte pour définition de la fonction de Dirac

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(-\frac{\text{Im}}{\pi} \frac{1}{x + i\varepsilon} \right) \quad (2.27)$$

et si on introduit l'opérateur de Green défini par :

$$G(E) = \frac{1}{E.Id - H} \quad (2.28)$$

on obtient alors comme expression de $n(E)$:

$$n(E) = \frac{1}{lN} Tr \left(\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(-\frac{Im}{\pi} G(E + i\varepsilon) \right) \right) = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(-\frac{Im}{\pi} \langle i\lambda | G(E + i\varepsilon) | i\lambda \rangle \right) \quad (2.29)$$

On en déduit que :

$$n_{i\lambda}(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(-\frac{Im}{\pi} G_{ii}^{\lambda\lambda}(E + i\varepsilon) \right) \quad (2.30)$$

avec

$$G_{ii}^{\lambda\lambda}(z) = \langle i\lambda | G(z) | i\lambda \rangle = \sum_n \frac{\langle i\lambda | n \rangle \langle n | i\lambda \rangle}{z - E_n} = \sum_n \frac{C_{i\lambda}(E_n) C_{i\lambda}^*(E_n)}{z - E_n} \quad (2.31)$$

On peut alors exprimer l'élément de matrice $G_{ii}^{\lambda\lambda}(z)$ par les deux techniques : la méthode des moments et la technique de fraction continue. Les parties suivantes détaillent ces deux techniques de calcul de la fonction de Green.

2.2.1 Méthode des moments

D'une manière générale, le moment d'ordre p de la fonction $n(E)$ est défini par :

$$\mu_p = \int_{-\infty}^{+\infty} E^p n(E) dE \quad (2.32)$$

En utilisant $E^n Tr \delta(E.Id - H) = Tr H^n \delta(E.Id - H)$ [10], et d'après l'équation 2.22, alors on peut écrire le moment d'ordre p comme :

$$\mu_p = \frac{1}{lN} Tr H^p = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} \langle i\lambda | H^p | i\lambda \rangle \quad (2.33)$$

La deuxième égalité est obtenue en développant la trace dans la base des orbitales atomiques. Cette notation est particulièrement intéressante puisqu'en introduisant p relations de fermeture $\sum_{j\mu} | j\mu \rangle \langle j\mu | = 1$ on obtient :

$$\mu_p = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda, j\mu, k\alpha, \dots} \langle i\lambda | H | j\mu \rangle \langle j\mu | H | k\alpha \rangle \dots \langle \dots | H | i\lambda \rangle, p \text{ fois.} \quad (2.34)$$

Cette relation revient à considérer tous les chemins fermés de p sauts partant du site i (et de l'orbitale λ) et y revenant, y compris les sauts *sur place* concernant les niveaux atomiques. Les premiers moments se calculent aisément et ont une signification physique :

$$\mu_0 = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} \langle i\lambda | i\lambda \rangle = 1, \quad (2.35)$$

$$\mu_1 = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} i\lambda \langle i\lambda | H | i\lambda \rangle = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} \varepsilon_{i\lambda}^0, \quad (2.36)$$

et

$$\mu_2 = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} i\lambda \langle i\lambda | H^2 | i\lambda \rangle = \mu_1^2 + \frac{1}{lN} \sum_{i,j \neq \lambda, \mu \neq \lambda} (\beta_{ij}^{\lambda\mu})^2, \quad (2.37)$$

- μ_0 représente le nombre total d'états disponibles (normé).
- μ_1 définit le centre de gravité de la bande.
- μ_2 nous renseigne sur la largeur moyenne de la bande.
- μ_3 , comparé à $(\mu_2)^2$, nous renseigne sur l'asymétrie de la bande, et μ_4 sur son étalement.....

Les moments peuvent donc être déterminés simplement en regardant dans l'espace réel de l'environnement de l'atome i . La technique des moments relie ainsi la forme de la densité d'états locale aux propriétés topologiques du système. Dans l'approche des *Liaisons Fortes*, le calcul des premiers moments de la densité d'états locale ne présente pas de difficultés majeures, mais il est impossible de connaître tous les moments, pour cela on peut approximer la densité d'états par une fonction ayant les mêmes premiers moments. L'intérêt donc d'utiliser la technique des moments est représenté par son lien direct avec la fonction de Green. D'après l'expression 2.28, un élément diagonal de la matrice $G(z)$ peut s'écrire :

$$G_{ii}^{\lambda\lambda}(z) = \langle i\lambda | \frac{1}{z.Id - H} | i\lambda \rangle \quad (2.38)$$

et d'après le développement de Taylor suivant :

$$\frac{1}{z.Id - H} = \frac{1}{z.Id} + \frac{H}{(z.Id)^2} + \frac{H^2}{(z.Id)^3} + \dots \quad (2.39)$$

cette équation peut se développer en série :

$$G_{ii}^{\lambda\lambda}(z) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\langle i\lambda | \mu_p^{i\lambda} | i\lambda \rangle}{z^{p+1}} \quad (2.40)$$

La connaissance des moments permet de reconstruire la fonction $G_{ii}^{\lambda\lambda}(z)$ et donc de déterminer $n_{i\lambda}(E)$. Cette formulation est particulièrement adaptée à la méthode des *Liaisons Fortes* puisqu'on peut déduire directement les différents moments apparaissant dans l'expression 2.40 à partir du calcul des puissances successives de l'hamiltonien. Il faut donc calculer suffisamment de moments pour que le développement en série de la résolvante soit acceptable. Or les moments deviennent de plus en plus difficiles à calculer au fur et à mesure que leur ordre augmente car le nombre de chemins croît très vite. Mais la série de l'équation 2.40 ne converge que pour $|z|$ assez grand. On pourrait se limiter au calcul des N premiers termes et supposer le reste négligeable pour z tendant vers l'infini. Cette astuce ne convient pas puisque cette série diverge lorsque z approche une énergie permise. Un développement plus astucieux de cette fonction de Green, appelé fraction continue de Jacobi, permet d'obtenir une meilleure convergence du calcul. Il est préférable donc d'utiliser l'autre méthode, dite de récursion, qui assure la meilleure convergence.

2.2.2 Méthode de fraction continue

Le point de départ de cette technique est d'exprimer l'élément de matrice diagonal $G_{ii}^{\lambda\lambda}(z)$ par une fraction continue [3] :

$$G_{ii}^{\lambda\lambda}(z) = \frac{1}{z - a_1^{i\lambda} - \frac{(b_1^{i\lambda})^2}{z - a_2^{i\lambda} - \frac{(b_2^{i\lambda})^2}{z - a_3^{i\lambda} - \frac{(b_3^{i\lambda})^2}{\dots}}}} \quad (2.41)$$

Pour calculer les coefficients nous utilisons l'algorithme récursif de Lanczos dont nous allons rappeler rapidement les principales caractéristiques. On suppose qu'il existe une base $|n\rangle$ orthonormée ($n = 1, 2, \dots, lN$) dont le premier vecteur est l'orbitale $|i\lambda\rangle$ ($|1\rangle = |i\lambda\rangle$) et dans laquelle l'hamiltonien est tridiagonalisable tel que :

$$H = \begin{pmatrix} a_1^{i\lambda} & b_1^{i\lambda} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ b_1^{i\lambda} & a_2^{i\lambda} & b_2^{i\lambda} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & b_2^{i\lambda} & a_3^{i\lambda} & b_3^{i\lambda} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 0 & b_3^{i\lambda} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & b_{n-1}^{i\lambda} & a_n^{i\lambda} & b_n^{i\lambda} & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & b_n^{i\lambda} & a_{n+1}^{i\lambda} & \cdot \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

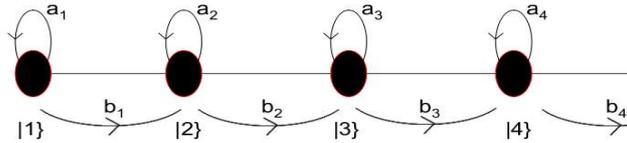
celle-ci peut s'écrire aussi :

$$H = \sum_n |n\rangle a_n^{i\lambda} \{ |n\rangle + |n\rangle b_n^{i\lambda} \{ |n+1\rangle + |n-1\rangle b_{n-1}^{i\lambda} \{ |n| \quad (2.43)$$

tel que les coefficients a et b sont définis comme suit :

$$\begin{cases} a_n^{i\lambda} = \{n | H | n\rangle \\ b_n^{i\lambda} = \{n | H | n+1\rangle \\ 0 = \{n | H | n \pm p\rangle, \quad \text{pour } p > 1 \end{cases} \quad (2.44)$$

D'après cette forme (équation 2.43), on remarque que l'hamiltonien est semblable à celui d'une chaîne linéaire avec interaction entre plus proche voisins où les coefficients ($a_n^{i\lambda}$ et $b_n^{i\lambda}$) représentent respectivement les niveaux atomiques de chaque atome i et les intégrales de saut entre les atomes les plus proches voisins, qui sont représentées par cette figure :



D'après l'équation 2.39, on détermine la matrice inverse $1/(Z.Id - H)$ avec :

$$zId - H = \begin{pmatrix} z - a_1^{i\lambda} & -b_1^{i\lambda} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ -b_1^{i\lambda} & z - a_2^{i\lambda} & -b_2^{i\lambda} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & -b_2^{i\lambda} & z - a_3^{i\lambda} & -b_3^{i\lambda} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 0 & b_3^{i\lambda} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -b_{n-1}^{i\lambda} & z - a_n^{i\lambda} & -b_n^{i\lambda} & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & -b_n^{i\lambda} & z - a_{n+1}^{i\lambda} & \cdot \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

G_{11} est alors donnée par :

$$G_{11} = \frac{D_{n-1}}{D_n} = \frac{D_{n-1}}{(z - a_1^{i\lambda})D_{n-1} - (b_1^{i\lambda})^2 D_{n-2}} = \frac{1}{z - a_1^{i\lambda} - (b_1^{i\lambda})^2 \frac{D_{n-2}}{D_{n-1}}} \quad (2.46)$$

où D_{n-1} est le déterminant d'ordre 1 de la matrice d'ordre n obtenue en supprimant la première ligne et la première colonne. Soit D_{n-p} , le déterminant d'ordre p , on a :

$$D_{n-p} = (z - a_{p+1}^{i\lambda})D_{n-p-1} - (b_{p+1}^{i\lambda})^2 D_{n-p-2} \quad (2.47)$$

En procédant par itérations d'après 2.46, G_{11} peut se mettre sous la forme d'une fraction continue qui s'écrit de manière générale pour le site i et l'orbitale λ comme l'équation 2.41.

Il faut donc trouver le jeu des coefficients $a_n^{i\lambda}$ et $b_n^{i\lambda}$ en utilisant les relations 2.44 pour obtenir G_{11} . En effet, celle-ci permet de construire la nouvelle base des vecteurs $|n\rangle$ par l'utilisation des équations de récurrence suivantes :

$$\begin{cases} \|1\rangle = |\lambda\rangle \\ \|2\rangle = H\|1\rangle - a_1^{i\lambda}\|1\rangle \\ \|3\rangle = H\|2\rangle - a_2^{i\lambda}\|2\rangle - (b_1^{i\lambda})^2\|1\rangle \\ \dots \\ \|n+1\rangle = H\|n\rangle - a_n^{i\lambda}\|n\rangle - (b_{n-1}^{i\lambda})^2\|n-1\rangle \end{cases} \quad (2.48)$$

où $\|1\rangle = |\lambda\rangle$ est le premier vecteur de la nouvelle base. En normalisant cette base $\|n\rangle$ on obtient la nouvelle base $|n\rangle$:

$$|n\rangle = \frac{\|n\rangle}{\sqrt{\langle n|\|n\rangle}} \quad (2.49)$$

Pratiquement, pour calculer les coefficients, et donc $G_{ii}^{\lambda\lambda}(E + i\varepsilon)$, il faut construire un amas autour du site i , constitué des proches voisins du site i , puis des voisins de ceux-ci, et ainsi de suite jusqu'à un amas de N couches pour N jeux de coefficients. Il faut ensuite prolonger cette fraction continue.

2.2.3 Prolongement de la fraction continue

On peut faire ce prolongement de deux façons selon qu'on s'intéresse à un amas fini ou à un solide infini :

- Cas d'un amas fini : Les coefficients b_n s'annulent au bout d'un certain nombre d'étages, ce qui tronque la fraction et conduit à un nombre discret d'états. La densité d'états locale au site i (éq. 2.30) est constitué d'une série de pics delta élargis par la partie imaginaire ε .
- Cas d'un solide infini ou semi-infini : Les coefficients convergent assez rapidement vers des valeurs constantes a_∞ et b_∞ qui sont reliées aux bas et haut de bande lorsque la densité ne présente pas de bande interdite. On peut donc remplacer les coefficients non calculés, par ces valeurs asymptotiques.

On prolonge alors la fraction continue par une fonction $\Gamma(z)$, telle que :

$$\Gamma(z) = \frac{1}{z - a_\infty - b_\infty^2 \Gamma(z)}.$$

Les coefficients a_∞ et b_∞ sont déduits de l'équation du second degré :

$$b_\infty^2 \Gamma^2(z) + (a_\infty - z)\Gamma(z) + 1 = 0 \quad (2.50)$$

Cet équation du second degré (éq. 2.50) a pour solution :

$$\Gamma(z) = \frac{z - a_\infty - \sqrt{(z - a_\infty)^2 - 4b_\infty^2}}{2b_\infty^2} \quad (2.51)$$

Puisque $z = E + i\varepsilon$, où ε tend vers zéro, la partie imaginaire de $G_{ii}^{\lambda\lambda}(z)$ n'est non nulle que si la quantité sous le radical est négative, c.à.d $a_\infty - 2b_\infty < E < a_\infty + 2b_\infty$. La bande s'étend donc de E_{inf} à E_{sup} avec

$$\begin{cases} E_{inf} = a_\infty - 2\sqrt{b_\infty} \\ E_{sup} = a_\infty + 2\sqrt{b_\infty} \end{cases} \quad (2.52)$$

d'où

$$\begin{cases} a_\infty = \frac{E_{inf} + E_{sup}}{2} \\ b_\infty = \frac{E_{sup} - E_{inf}}{4} \end{cases} \quad (2.53)$$

En pratique, on termine la fraction continue en remplaçant $\Gamma(z)$ (éq. 2.51) dans l'équation (2.41).

Des exemples de densités d'états locales sont illustrés dans le chapitre 2 pour des systèmes infinis.

2.2.4 Application à l'étude des surfaces

Dès qu'une rupture de périodicité se produit par rapport au volume parfait (surface, lacune, ...) les paramètres $\varepsilon_{i\lambda}$ et $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ sont modifiés au voisinage du défaut, mais pas de la même façon :

1. Les intégrales de saut varient avec l'environnement atomique et sont sensibles en particulier aux relaxations de surfaces. Cet effet reste faible dans les systèmes métalliques en ce qui concerne les surfaces denses dont la relaxation ne dépasse pas quelques pourcents.
2. Le niveau atomique est décalé sur les sites proches du défaut par rapport à celui du volume pour des raisons d'autocohérence entre la charge et le potentiel.

Dans le cas où le défaut est une surface, la LDOS (*Local Density Of States*) des sites en surface est modifiée et plus étroite par rapport à la LDOS de volume puisque des liaisons sont coupées, le nombre d'électrons sur un site i étant déterminé par l'intégrale suivante :

$$N_i = \int_{-\infty}^{E_F} n_i(E) dE \quad (2.54)$$

Il en résulte un problème de détermination de la charge locale en surface. En effet, le niveau de *Fermi* étant fixé par le volume et la LDOS étant différente sur un site de surface, l'intégration ne fournit pas le même résultat selon la position en surface ou en volume d'un site. Selon le cas, le résultat sera un déficit ou un excès d'électrons sur les sites de surfaces par rapport au volume. Ceci implique que le nombre d'électrons sous le niveau de *Fermi* (fixé par le volume) en surface est, soit plus petit (cas des métaux de début de série), soit plus grand (cas des métaux de fin de série) et donc la surface est chargée positivement ou négativement selon le cas mais dans les deux cas le nombre total d'électrons dans le cristal semi-infini n'est pas conservé. L'autocohérence passe par l'introduction d'un décalage (voir figure 2.2, [14]) δV_s des niveaux atomiques de surface par rapport au volume. En ce qui concerne les métaux de transition, le calcul auto-cohérent des niveaux atomiques peut être approximé convenablement par une condition de neutralité locale [14]. Dans cette condition, le déplacement des niveaux atomiques n'est significatif que pour le plan de surface dans le cas des métaux de transition, autrement formulé, les autres plans ne sont pas affectés ou alors de façon négligeable, par le manque de liaisons du plan de surface. Le déplacement δV_s se fait vers le bas de bande si le niveau de *Fermi* est situé avant le milieu de bande et vers le haut de

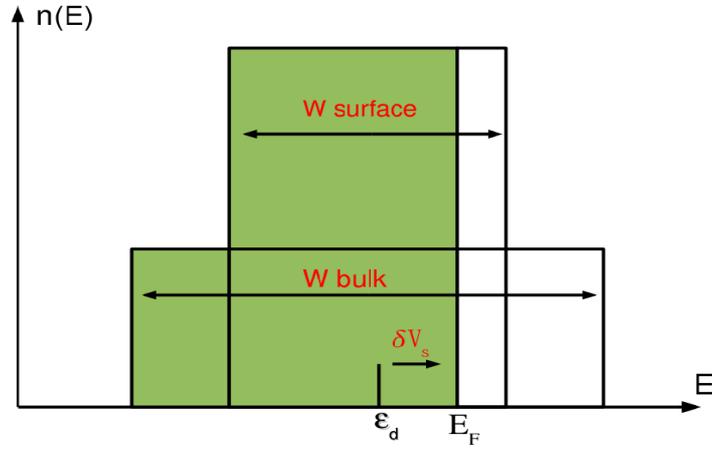


FIG. 2.2 – Variation schématique de densité d'états locale entre la surface et le volume

bande dans le cas contraire. Ce déplacement est pratiquement équivalent à celui des niveaux de coeur observé en spectroscopie de niveaux de coeur [15].

Dans notre étude pour les métaux de transition de fin de série (*Ir*, *Pt* et *Au*), nous nous sommes basés sur l'étude de *Sawaya et al.* qui a montré en *DFT* que l'autocohérence se traduisait par une neutralité de charge par site et par orbitale. Dans cette condition on suppose que la charge de chaque orbitale (*s*, *p* ou *d*) est conservée à la surface, ce qui signifie que les niveaux de chaque orbitale sont déplacés indépendamment les uns des autres et qu'il n'y a pas de transfert de charge entre les orbitales.

2.2.5 Étude énergétique en surface

Pour l'étude énergétique en surface, nous reprenons l'Hamiltonien (éq. 2.19) des *liaisons fortes* qui est exprimé en fonction des paramètres $\varepsilon_{i\lambda}^0$ et $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$:

$$H = \sum_{i,\lambda} |i\lambda\rangle \varepsilon_{i\lambda}^0 \langle i\lambda| + \sum_{i,j \neq i, \lambda, \mu \neq \lambda} |i\lambda\rangle \beta_{ij}^{\lambda\mu} \langle j\mu| \quad (2.55)$$

Avec

- $\varepsilon_{i\lambda}^0 = \varepsilon_{\lambda}^0 + \delta\varepsilon_{i\lambda}$, tel que ε_{λ}^0 est le niveau atomique de l'orbitale λ dans le volume pour l'orbitale (*s*, *p*, *d*), et $\delta\varepsilon_{i\lambda}$ est le décalage de ce niveau cor-

respondant au site i , ce qui est exigé pour réaliser le calcul autocohérent de charge sur chaque site atomique i inéquivalent (surface, défaut) [16], - $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ est l'intégrale de saut entre l'orbitale λ au site i et l'orbitale μ au site j . Dans ce travail, nous avons pris les intégrales de saut déterminées par Papaconstantopoulos [17].

On définit l'énergie de cohésion comme l'énergie par atome nécessaire à 0K pour former un solide volumique à partir de N atomes libres. Elle se décompose en énergies de site E_i , qui s'écrivent comme la somme de deux termes :

$$E_i = E_i^b + E_i^r \quad (2.56)$$

Le premier terme E_i^b correspond à l'énergie de bande qui provient de la délocalisation des électrons de valence lors de la formation du solide, responsable de l'élargissement des niveaux atomiques en une bande d'énergie.

Au site i , l'énergie de bande en général s'exprime par :

$$E_i^b = \sum_{\lambda} \int_{-\infty}^{E_F} (E - \varepsilon_{i\lambda}) n_{i\lambda}(E, \varepsilon_{i\lambda}) dE \quad (2.57)$$

avec

$$\varepsilon_{i\lambda} = \varepsilon_{\lambda}^0 + \delta\varepsilon_{i\lambda} \quad (2.58)$$

où ε_{λ}^0 est le niveau atomique de l'orbitale λ en volume et $\delta\varepsilon_{i\lambda}$ est le décalage de ce niveau correspond au site i . D'après ce qui précède, on a :

$$\begin{cases} \delta\varepsilon_{i\lambda} = 0, & \text{si } i \text{ est un site de volume} \\ \delta\varepsilon_{i\lambda} \neq 0, & \text{si } i \text{ est un site de surface} \end{cases} \quad (2.59)$$

En effectuant la substitution dans l'intégrale de l'énergie de bande (éq. 2.56) :

$$E_i^b = \sum_{\lambda} \left(\int_{-\infty}^{E_F} (E - \varepsilon_{\lambda}^0) n_{i\lambda}(E, \varepsilon_{i\lambda}) dE - \int_{-\infty}^{E_F} \delta\varepsilon_{i\lambda} n_{i\lambda}(E, \varepsilon_{i\lambda}) dE \right) \quad (2.60)$$

donc

$$E_i^b = \sum_{\lambda} \left(\int_{-\infty}^{E_F} (E - \varepsilon_{\lambda}^0) n_{i\lambda}(E, \varepsilon_{i\lambda}) dE - N_{i\lambda} \delta\varepsilon_{i\lambda} \right) \quad (2.61)$$

où $N_{i\lambda}$ est le remplissage de la bande λ au site i et $n_{i\lambda}(E, \varepsilon_{i\lambda})$ est la densité d'états obtenue après calcul auto-cohérent et détermination de δV_s lorsqu'il s'agit d'un site de surface.

Dans nos études nous avons négligé le terme répulsif E_i^r de l'éq. 2.56 pour ne considérer que le terme de bande pour deux raisons :

1. On s'intéresse à déterminer l'origine de phénomènes par rapport à la structure électronique.
2. Ce terme est connu pour être assez faible.

2.2.6 Transferts de charge pour les systèmes mixtes

Dans notre étude des systèmes mixtes (comme CoAu), la méthode mentionnée ci-dessus présente la difficulté d'étudier de déterminer comment les transferts de charges s'effectuent sur les différentes configurations de systèmes mixtes. En effet, dès que l'environnement d'un site i est modifié d'un métal pur à un alliage (comme pour le passage du volume à la surface) il y a une variation des charges électroniques locales, donc a priori des transferts de charge qui en retour viennent changer le niveau électronique. Pour traiter un système mixte A/B , il faut donc trouver une règle d'autocohérence en fonction de l'ordre local ou la concentration qui prenne en compte dans la charge locale un éventuel transfert de charge. Pour cela nous avons choisi d'utiliser la DFT (décrite dans le chapitre suivant) afin de réaliser une série de calculs tests dans l'alliage des métaux considérés de concentration variable pour en tirer une loi de variation du transfert de charge $\delta N_{A,B}$. Les décalages de niveau atomiques $\delta\varepsilon_{A,B}$ associés peuvent ensuite être déterminés en TB dans un calcul autocohérent comme pour les surfaces.

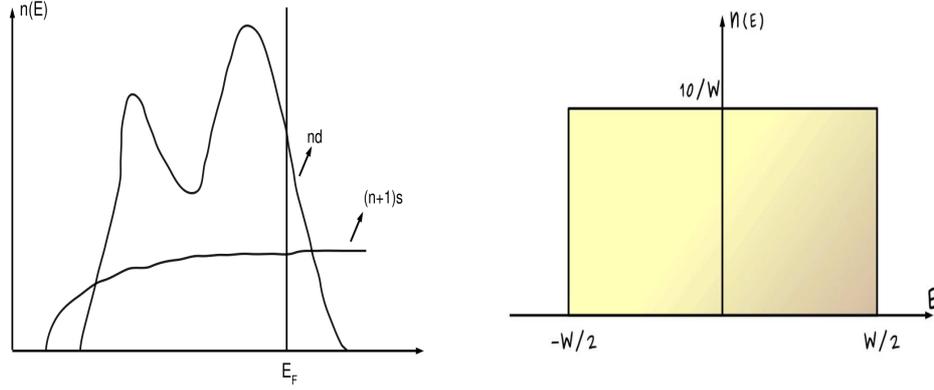
2.3 Méthodes semi-empiriques dérivées des liaisons fortes

2.3.1 Approximation au Second Moment (SMA) et Dynamique Moléculaire

Il a été établi par J. Friedel [18] et F. Ducastelle [10] que les détails de la densité d'états ne sont pas indispensables à la détermination des propriétés de cohésion des métaux de transition et l'évolution de celles-ci le long d'une série. L'approximation au *Second Moment* consiste à caractériser la densité d'états en se limitant aux moments d'ordre inférieur ou égal à 2, développés précédemment (eq. 2.35, 2.36 et 2.37).

Les seules orbitales de valence considérées sont les orbitales d . À partir de là la densité d'états réelle (figure 2.3(a)) peut être remplacée par une densité schématique rectangulaire (figure 2.3(b)) de même largeur W que la densité

réelle, le centre de gravité ε_d est choisi comme origine des énergies et la hauteur égale à $\frac{10}{W}$ de manière à avoir une densité d'états normalisée à 10 électrons.



(a) Illustration de la bande d et s (b) Approximation rectangulaire, de largeur W_i , de la bande d

FIG. 2.3 – Densité d'états réelle (a) approximée au second moment (b)

En intégrant $En(E)$ au niveau de Fermi on trouve :

$$E_i^b = -N_d \left(1 - \frac{N_d}{10}\right) \frac{W}{2} = -\frac{N_d}{2} \left(1 - \frac{N_d}{10}\right) \sqrt{12 \sum_{j \neq i, \mu \neq \lambda} (\beta_{ij}^{\lambda\mu})^2} \quad (2.62)$$

Les intégrales de saut étant rapidement décroissantes, leurs variations sont données par la fonction exponentielle suivante :

$$\beta_{ij}^{\lambda\mu} = \beta_0^{\lambda\mu} e^{-q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)} \quad (2.63)$$

r_{ij} est la distance entre les sites atomiques i et j et r_0 la distance d'équilibre entre les premiers voisins. $\beta_0^{\lambda\mu}$ est la valeur de $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ pour $r_{ij} = r_0$. En posant ensuite $\xi = \beta_0^{\lambda\mu} \sqrt{12} N_d \left(1 - \frac{N_d}{10}\right) / 2$, l'énergie de bande peut alors se réécrire telle que :

$$E_i^b = -\sqrt{\xi^2 \sum_j e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)}} \quad (2.64)$$

La variation de ξ avec N_d fait que ce terme s'annule pour une bande d pleine et que l'expression du terme de bande semble non fondée pour les métaux nobles. En fait, on peut donner une justification de cette généralisation du *SMA* aux métaux nobles en supposant que l'énergie de bande ne dépend plus de la largeur de la bande d mais est reliée à l'intégrale de dérive de la bande d , qui est, elle aussi, proportionnelle à la racine carrée du second moment [19]. Ce terme de dérive ne devient important devant celui d'élargissement que pour les métaux cfc de fin de série de transition et naturellement pour les métaux nobles. Cela est probablement lié à l'importance de l'hybridation $sp-d$ en fin de série.

L'expression de l'énergie de bande (éq. 2.64) déterminée à partir de la structure électronique constitue le terme attractif du potentiel, en *Liaisons Fortes*, dans l'approximation au second moment de la densité d'états locale. Cette expression est cependant insuffisante pour décrire à elle seule la liaison. En effet, dans une liaison, les distances d'équilibres sont en principe le résultat de la minimisation d'une partie attractive et répulsive de l'énergie, la répulsion étant due aux interactions entre noyaux atomiques. Le terme répulsif est déterminé empiriquement par un potentiel de type *Born – Mayer* :

$$E_i^r = \sum_j A e^{-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)} \quad (2.65)$$

L'énergie par atome est donc la somme du terme attractif et du terme répulsif de paires :

$$E_i = E_i^b + E_i^r = -\sqrt{\xi^2 \sum_j e^{-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)} + \sum_j A e^{-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)}} \quad (2.66)$$

par suite l'énergie totale est obtenue en sommant sur les énergies de sites :

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N E_i \quad (2.67)$$

Les paramètres du modèle ξ , A , q et p sont ajustés de telle sorte que les valeurs expérimentales comme l'énergie de cohésion, le paramètre de maille ou encore le module de compressibilité soient bien reproduites par le modèle. Le tableau (2.1) présente les paramètres ¹ utilisés pour nos calculs [20]. Ce potentiel est comparable à celui dérivé de l'approche *EAM* (*Embedded Atom Model*) [21, 22]

¹Paramètres calculés par I. Meunier.

	Ir	Pt	Au
p	15.980	10.470	10.145
q	2.760	3.935	4.030
A	0.124	0.295	0.210
ξ	2.376	2.693	1.818
E_c	6.95	5.86	3.82
$a(\text{Ang})$	3.84	3.92	4.08
$B \text{ calc}(10^{11}\text{J}/\text{m}^3)$	3.94	3.15	1.66
$B \text{ exp}(10^{11}\text{J}/\text{m}^3)$	3.70	2.88	1.66

TAB. 2.1 – Paramètres ξ , q , A et p ajustés sur le paramètre de maille a , l'énergie de cohésion E_c , le module de compressibilité volumique B .

Les interactions calculées avec le potentiel interatomique SMA sont étendues aux seconds voisins afin de mieux reproduire les propriétés élastiques des matériaux simulés, et raccordées de façon continue à zéro aux troisièmes voisins par un polynôme d'ordre 5 [23] afin de ne pas créer une discontinuité dans les forces. Il faut noter que le potentiel SMA peut être utilisé efficacement dans des simulations de dynamique moléculaire en résolvant numériquement l'équation $\vec{F}_i(t) = d\vec{E}_{tot}/dr_i(t)$ pour trouver la structure atomique correspondant à l'énergie minimale. E_{tot} est l'énergie totale qui se décompose en énergies de sites (éq. 2.67). Ce type de simulations utilise une technique de trempe (*quenched*, en anglais) qui permet de faire converger le système vers l'équilibre. Pour ce faire, la trempe consiste à annuler la vitesse d'un atome à chaque pas de simulation où le produit scalaire entre son vecteur force et son vecteur vitesse devient négatif. Nous pouvons par cette technique obtenir l'énergie potentielle de l'atome sur son site (éq. 2.66) à température nulle (en pratique 0.005 K) en garantissant que le système est à l'équilibre. Les résultats trouvés avec la méthode $TB - SMA$ sont présentés dans le chap.4 .

2.3.2 Modèle d'Ising Effectif

F. Ducastelle et F. Gautier [10, 24, 25] ont élaboré la description de l'influence de l'ordre chimique sur la structure électronique des alliages de métaux de transition et de métaux nobles dans le volume. Cette description a été étendue aux surfaces par G. Tréglia et B. Legrand dans le cas d'un modèle d'Ising (Tight Binding Ising Model) dont les paramètres énergétiques sont calculés à partir du formalisme des *Liaisons Fortes*. Ces paramètres dépendent de δ/\overline{W} , où δ ($\delta = \varepsilon^B - \varepsilon^A$) est la différence entre les niveaux atomiques ou les centres de gravité de la densité d'état des métaux purs, et \overline{W} est la largeur de bande

moyenne, ce terme δ/\overline{W} représente le désordre diagonal. Comme la variation essentielle des niveaux atomiques de métaux de transition est gouvernée par le niveau de la bande d , alors dans ce travail nous quantifions le paramètre δ par le paramètre $\delta_0 = \varepsilon_{0d}^B - \varepsilon_{0d}^A$. Si on considère β^{AA} et β^{BB} comme les intégrales de saut entre atomes d'une même espèce et β^{AB} comme $\sqrt{\beta^{AA}\beta^{BB}}$ (selon l'approximation de Shiba), alors le désordre non-diagonal est quantifié par $(W^A - W^B)/\overline{W}$ qui est très faible devant δ/\overline{W} et donc négligé en général. Dans le cas où le désordre non diagonal est négligé l'étude de la tendance d'ordre et de désordre en volume et à la surface (dépôt d'une couche complète et d'un atome) est décrite par un *Hamiltonien* effectif de type *Ising* [7] qui s'exprime à une constante près par :

$$H^{eff}(\{p_n^i\}) = \sum_{n,i} p_n^i h_n^i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=A,B} \sum_{n,m \neq n} p_n^i p_m^j V_{nm}^{ij} \quad (2.68)$$

où h_n^i est un terme de champ local qui dépend seulement de la nature géométrique du site i . Il est donc différent en surface par rapport aux sites de volume [7]. V_{nm}^{ij} est un terme d'interaction de paires effectives en volume, entre un atome de type i au site n et un atome de type j au site m . $\{p_n^i\}$ est l'ensemble des facteurs d'occupation de site tel que :

$$\begin{cases} p_n^i = 1, & \text{si le site } n \text{ est occupé par l'atome de type } i \text{ (} i = A, B \text{)} \\ p_n^i = 0, & \text{si non.} \end{cases} \quad (2.69)$$

Pour un alliage binaire $A_c B_{1-c}$ tel que $p_n^A = 1 - p_n^B$, nous pouvons aussi écrire :

$$H^{eff}(p_n) = \sum_n p_n (h_n^{eff} - \sum_{m \neq n} V_{nm}) + \sum_{n,m \neq n} p_n p_m V_{nm} \quad (2.70)$$

avec

$$h_n^{eff} = h_n^A - h_n^B + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} (V_{nm}^{AA} - V_{nm}^{BB}) \quad (2.71)$$

et

$$V_{nm} = \frac{1}{2} (V_{nm}^{AA} + V_{nm}^{BB} - 2V_{nm}^{AB}) \quad (2.72)$$

Le terme d'interactions de paires effectives V_{nm} caractérise la tendance à l'ordre (formation de paires hétéroatomiques, $V_{nm} > 0$) ou la tendance à la démixtion (formation de paires homoatomiques, $V_{nm} < 0$). Le cas où $V_{nm} = 0$

est celui d'une solution idéale, c.à.d où l'énergie de configuration est nulle. Il faut aussi noter que les V_{nm} sont négligeables au delà des premiers voisins.

Ce type d'interactions est très utile dans les calculs de phénomènes d'ordre (à l'équilibre ou cinétique) en volume et en surface notamment en utilisant des méthodes de simulation de type Monte-Carlo très efficaces pour des systèmes de très grande taille ($\sim 100\ 000$ atomes) et avec des temps de simulations compatibles avec les phénomènes observés (cinétique). La principale difficulté est d'appuyer ces simulations sur des interactions fiables. Nous allons montrer que ceci peut être réalisé grâce à des calculs *ab initio* que nous allons à présent décrire.

Approche *ab initio*

Sommaire

3.1	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (<i>DFT</i>, <i>Density Functional Theory</i>)	30
3.2	Equations de <i>Kohn et Sham</i>	33
3.3	Les Approximations <i>LDA</i>, <i>LSDA</i> et <i>GGA</i>	34
3.3.1	Approximation de la densité locale (<i>LDA</i>)	34
3.3.2	Approximation de la densité de spin locale (<i>LSDA</i>)	35
3.3.3	Approximation du Gradient Généralisé (<i>GGA</i>)	36
3.4	Résolution numérique des équations <i>Kohn-Sham</i>	37
3.5	Pseudo-Potentiels	38
3.6	Mise en œuvre du code <i>SIESTA</i>	40
3.6.1	Le Pseudopotentiel	40
3.6.2	Base des orbitales localisées	46
3.6.3	L'Hamiltonien électronique en <i>SIESTA</i>	49
3.6.4	Outils pour l'étude électronique : Densité électronique et analyse de Mulliken	50

Les méthodes *ab initio* visent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique à N corps, sans utiliser de variables ajustables. D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de N_n noyaux (situés en R_n) (de charge Z_n et de masse m_n), et de N_e électrons (situés en r_i) en interaction coulombienne (atomes, molécules ou solides). On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$H\psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E_n\psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (3.1)$$

où ψ_n est la fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n , avec n un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système. H est l'opérateur Hamiltonien du système $\{N_n \text{ noyaux} + N_e \text{ électrons}\}$ et s'écrit d'une manière générale :

$$H = V_{nn} + T_n + V_{en} + V_{ee} + T_e \quad (3.2)$$

avec :

- * V_{nn} : terme d'interaction noyaux-noyaux.
- * T_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- * V_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- * V_{ee} : terme d'interaction électrons-électrons.
- * T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

En détail, le développement de l'hamiltonien¹ H du système s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{N=1}^{N_n} \frac{\nabla_n^2}{m_n} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_n} \sum_{N'<N} \frac{Z_n Z_{n'}}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_n} \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|} \quad (3.3)$$

Les termes contenant ∇_i^2 et ∇_n^2 représentent l'énergie cinétique respectivement du i^{eme} électron et du n^{ieme} noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électrons. En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux, l'équation de Shrödinger peut s'exprimer pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre l'Hamiltonien électronique suivant :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_n} \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4)$$

Le problème de la résolution de l'équation de Shrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause de l'existence du terme d'interactions électron-électron (dernier terme de l'équation 3.4). Cette difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation de *Hartree - Fock* et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous.

3.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*, Density Functional Theory)

Parmi les méthodes *ab initio*, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité *DFT* est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

L'approche de la fonctionnelle de la densité exprime les propriétés de l'état

¹Cet hamiltonien est développé en unités atomiques, c'est à dire $\hbar = 1$, $e^2 = 1$ et $m_e = 1$, ce qui donne des énergies en Hartree.

fondamental, telles que l'énergie totale, les positions d'équilibre et les moments magnétiques en termes de densité électronique $\rho(r)$ ou de densité par spin $\rho_\sigma(r)$. La méthode évite ainsi d'avoir à calculer la fonction d'onde de l'état fondamental. Les théorèmes constituant la théorie de base de la fonctionnelle de densité ont été formulés par *Hohenberg, Kohn* et *Sham* [26, 27]. L'origine de ces théorèmes est tirée du travail de *Slater* et des travaux de *Thomas* et *Fermi* [28, 29].

D'une manière général, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* montre que l'énergie totale d'un gaz d'électrons soumis à un potentiel externe quelconque est une fonctionnelle unique de la densité du gaz. On peut donc obtenir, à l'aide du principe variationnel, l'état fondamental du système en minimisant l'énergie par rapport à la densité. Les principes de base peuvent s'exprimer d'après *Hohenberg* et *Kohn* en considérant un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. L'hamiltonien est alors :

$$H_{el} = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (3.5)$$

où T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interactions électrons-électrons. Pour des densités $\rho(\vec{r})$ obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e})$, Lévy [30] a reformulé la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ comme :

$$F[\rho(r)] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V_{ee} | \phi \rangle \quad (3.6)$$

où le minimum cherché est pris sur tous les ϕ qui donnent la densité $\rho(\vec{r})$.

Les deux théorèmes de base de la *DFT* sont alors :

- L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons en interaction placés dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ est une fonctionnelle unique de $\rho(r)$:

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + F[\rho(r)] \quad (3.7)$$

où $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. La fonctionnelle $F[\rho]$ est indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$, et elle n'est pas connue de manière exacte. Le terme $\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons.

- Pour tout système multiélectronique, la fonctionnelle $E[\rho]$ atteint son minimum selon les variations de $\rho(r)$ quand la densité atteint sa valeur exacte à l'état fondamental :

$$\min(E[\rho]) = E[\rho_0] \quad (3.8)$$

La valeur minimale de $E[\rho]$ est l'énergie de l'état fondamental.

Le problème est donc de déterminer $F[\rho]$. L'approximation employée consiste à écrire l'équation suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.9)$$

où :

- $T_s[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1} f_i \int \phi_i(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \phi_i(\vec{r}) \quad (3.10)$$

où f_i sont les nombres d'occupation des orbitales ϕ_i compris entre 0 et 1. La densité se met sous la forme : $(\rho(\vec{r}) = \sum_i f_i |\phi(\vec{r})|^2)$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i f_i |\phi(\vec{r})|^2 \quad (3.11)$$

- $E_H[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'interaction classique de Coulomb, c'est à dire la contribution de Hartree à l'énergie. Elle s'écrit dans une approximation de champ moyen :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} \quad (3.12)$$

- $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation qui décrit toutes les contributions quantiques à N-corps qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de Hartree.

Il reste maintenant la question de connaître la densité qui minimise l'énergie. En principe, il est possible de calculer la densité électronique fondamentale en minimisant directement la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$. Cependant, cela sous-entend que tous les termes de cette fonctionnelle sont connus. Or, la forme explicite de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ reste inconnue à ce jour, et il n'existe pas de formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. L'une des méthodes pour résoudre ce problème est d'utiliser la formulation de *Khon* et *Sham*.

3.2 Equations de *Khon* et *Sham*

Khon et *Sham* [31] ont montré comment remplacer le problème à plusieurs corps par un système simple de particules sans interaction ayant la même densité électronique $\rho(\vec{r})$ à l'état fondamental que le système à plusieurs corps. *Khon* et *Sham* [31] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.13)$$

Le principe variationnel appliqué à cette dernière équation donne :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon \quad (3.14)$$

où ε est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de normalisation de la densité. La comparaison de cette équation avec l'équation similaire pour un système d'électrons non-interagissants, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$,

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) = \varepsilon \quad (3.15)$$

nous donne que les deux équations sont identiques sous la condition que le potentiel effectif de *Kohn - Sham* est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.16)$$

avec :

- $V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}'$ est le potentiel de *Hartree* des électrons.
- $V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

Les équations de *Kohn* et *Sham*, qui permettent de résoudre le problème et de trouver la densité $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie de système d'une manière auto-cohérente, sont alors :

$$H_{KS}\phi_i(\vec{r}) = [-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS}\phi_i(\vec{r}) \quad (3.17)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.18)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.19)$$

ε_i^{KS} et $\phi_i(\vec{r})$ étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes propres mono-électroniques (dites de *Kohn* et *Sham*) à partir desquelles on détermine la densité $\rho(\vec{r})$.

En remplaçant dans l'équation [3.13], l'énergie cinétique et la densité électronique par celles trouvées en résolvant les équations de *Kohn-Sham*, on trouve l'énergie totale de l'état fondamental du système :

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i^{N_e} \varepsilon_i + \int V_{ext}\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.20)$$

L'équation (3.17) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (3.18). Cependant les orbitales $\phi_i(\vec{r})$ solutions de l'équation (3.17) n'ont pas de signification physique et peuvent être utilisées seulement pour déterminer la densité d'électrons. Tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange et corrélation. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer.

3.3 Les Approximations LDA, LSDA et GGA

En résumé pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, on a besoin de deux approximations. La première approximation est numérique et nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes. La deuxième approximation concerne la construction de l'expression inconnue de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ que nous allons discuter.

3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation LDA (*Local Density Approximation*) *Kohn* et *Sham* ont proposé que la densité fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme, d'où le nom d'Approximation Locale de la Densité. Pour un système non polarisé, l'approximation locale de densité pour l'échange d'énergie de corrélation s'écrit comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (3.21)$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante et égale à sa valeur en \vec{r} . Ainsi, pour un élément de volume $d^3 \vec{r}$ centré au point A de position r , l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité électronique au point A .

Il existe de nombreuses paramétrisations pour l'énergie d'échange et de corrélations ε_{xc}^{hom} d'un gaz homogène d'électrons et chacune d'entre elles mène à des résultats très similaires, comme par exemple Vosko, Wilk et Nusair [32] ou encore de Perdew et Zunger [33].

3.3.2 Approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Pour tenir compte de l'échange et corrélation pour un système avec des électrons non appariés, il faut alors distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spin différent dans la formulation de la densité. Cette méthode est connue sous le nom de *Local Spin Density Approximation (LSDA)*. L'introduction de spin consiste à considérer deux densités $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (*up* et *down*) pour l'échange et corrélation $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Le terme d'échange et corrélation dans cette formulation prend alors la forme [32] :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3(\vec{r}) \quad (3.22)$$

où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. La majorité des paramétrisations de ces fonctionnelles *LSDA* ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données. L'équation d'onde de *Kohn* et *Sham* est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^{\uparrow}(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow}\phi_i(\vec{r}) \quad (3.23)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^{\downarrow}(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\downarrow}\phi_i(\vec{r}) \quad (3.24)$$

Dans ces deux dernières équations le potentiel effectif ne montre pas un dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement la contribution échange-corrélation. Notons que les différentes méthodes de paramétrisation (citées au-dessus) de

$\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ ont toutes des résultats similaires qui sont obtenus avec une précision numérique de ε_{xc} telle que le calcul du terme de E_{xc}^{LSDA} est suffisamment fiable. Les formes analytiques de $\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

En général, la *LDA* (et *LSDA*) fonctionne bien pour les propriétés structurales, c.à.d qu'elle permet de déterminer correctement les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion. Elle donne de bons paramètres de maille à quelques pourcents (1-4%) près pour la majorité des solides, de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope $B = -V(\partial^2 E_{tot}/\partial V^2)_{V_0}$, où V_0 est le volume de la structure considérée. Dans le cadre de notre travail nous utilisons pour tous les systèmes que nous avons considérés la *LDA* (pour *Ir*, *Pt* et *Au*) et *LSDA* (pour le *Co*). La fonctionnelle que nous avons utilisée dans ce travail est la fonctionnelle de *Ceperly-Alder* (notée *CA*) implémentée dans le code *SIESTA*.

3.3.3 Approximation du Gradient Généralisé (*GGA*)

Pour améliorer certains nombres de problèmes de la *LDA* (ou *LSDA*) pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'Approximation du Gradient Généralisé (*GGA*, *Generalized Gradient Approximation*). Dans cette approximation, (*GGA*) le terme E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sous la forme suivante [34]

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (3.25)$$

où $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Comme ε_{xc}^{hom} en *LDA* (et *LSDA*) est paramétrée, f_{xc} doit être paramétrée sous forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction f_{xc} en *GGA* [35, 36, 37]. Ces différentes paramétrisations de la fonction f_{xc} dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales et électroniques, structure de bande, réactivité). La fonctionnelle proposée par *Perdew*, *Becke* et *Ernzerhof* (notée *PBE*) [38] est la plus utilisée en physique.

3.4 Résolution numérique des équations *Kohn-Sham*

Pour pouvoir résoudre numériquement les équations de *Kohn-Sham*, il est nécessaire de décrire et d'exprimer les fonctions d'onde mono-électronique ϕ_i comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de base. La décomposition de telles fonctions dans une base est possible, mais la dimension de la base est infinie. Ceci nécessite donc de limiter la base avec certains critères pour pouvoir mener à bien le calcul numérique. L'ensemble des fonctions de base définit un espace de *Hilbert* et l'expansion des fonctions propres de l'équation *Kohn-Sham* peut s'écrire sous la forme suivante :

$$h^{KS}C_i = SC_i\varepsilon_i \quad (3.26)$$

La forme matricielle de l'hamiltonien *Kohn-Sham* et la matrice des recouvrements (*overlap*, en anglais) S sont données par :

$$h_{\mu\nu}^{KS} = \langle \varphi_\mu | h^{KS} | \varphi_\nu \rangle \quad (3.27)$$

$$S = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle \quad (3.28)$$

Le problème alors est réduit à l'ensemble des équations différentielles couplées à la diagonalisation d'une matrice ($N_b \times N_b$). Les C_i représentent les coefficients du développement, et φ_μ et φ_ν représentent les fonctions de base. Les deux grandes types de bases, utilisées par la majorité des codes pour résoudre l'équation de *Kohn-Sham* numériquement, sont la base d'ondes planes et la base des orbitales localisées. Nous pouvons citer, parmi les codes de simulation utilisant une base d'ondes planes, les logiciels *PWscf*, *VASP*, ..., et celles qui utilisent une base des orbitales localisées, le code *GAUSSIAN*, et *SIESTA*, etc. Nous allons discuter les principes de ce dernier code, que nous utilisons dans notre travail, dans la suite. Dans tous les codes qui sont basés sur la théorie de la *DFT*, les équations de *Kohn-Sham* sont résolues par une technique itérative, dite auto-cohérente, qui vise à diagonaliser la matrice de l'Hamiltonien. Pour cela, on choisit une densité de charge électronique de départ (en général, une superposition de potentiels atomiques), à partir de laquelle on calcule le potentiel de *Hartree* et le potentiel d'échange-corrélation dans l'approximation choisie (*LDA*, *LSDA* ou *GGA*), pour résoudre les équations de *Kohn-Sham* une première fois. Les N orbitales de plus basse énergie serviront à construire une nouvelle densité électronique qui permet de remonter au potentiel de *Hartree* par inversion de l'équation de *Poisson*, et au potentiel d'échange-corrélation dans l'approximation choisie. Un nouveau potentiel $\rho_{out}(r)$ est calculé avec toutes les contributions. S'il est suffisamment

proche du potentiel d'entrée $\rho_{in}(r)$, l'algorithme se termine et nous obtenons les propriétés de l'état fondamental de la géométrie considérée, si non, on définit une nouvelle densité d'entrée à partir d'une combinaison de $\rho_{in}(r)$ et $\rho_{out}(r)$. Le potentiel ainsi généré sert de départ à une nouvelle itération. Cet algorithme itératif de résolution des équations de *Kohn-Sham* est représenté sur la figure 3.1.

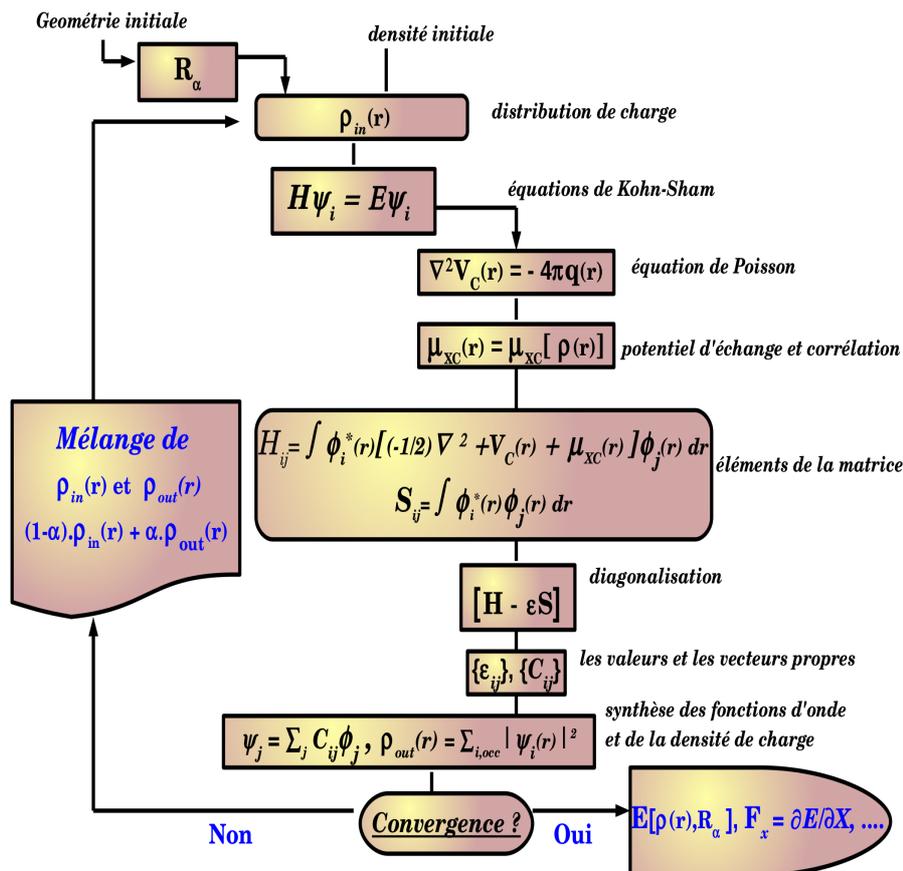


FIG. 3.1 – Schéma typique des calculs de structure électronique. Ce cycle représente la procédure auto-cohérente de résolution des équations de Kohn-Sham. La diagonalisation de la matrice peut être faite soit par diagonalisation explicite soit par des procédures itératives.

3.5 Pseudo-Potentiels

En général, l'objectif est d'étudier l'état fondamental d'un système formé des noyaux, électrons de coeur et électrons de valence. On a déjà mentionné

que le terme qui contient le potentiel V_{ext} créé par le noyau pose un problème technique, où les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille du système étudié augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d . Ce problème est résolu par une approche appelée *pseudo-potentiel*, qui est basée sur l'orthogonalisation de la fonction d'onde aux fonctions des électrons de cœur.

L'interaction des électrons de valence avec l'ensemble noyau et électrons de cœur peut être alors remplacée par un *pseudo-potentiel* moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Autrement dit, le fort potentiel atomique est remplacé par un *pseudo-potentiel* plus doux qui reproduit les effets des électrons de cœur et du noyau. La seule contrainte pour qu'un *pseudo-potentiel* utilisé soit intéressant, est qu'il conduise pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé (dans l'état fondamental ou dans un état excité, avec tous les électrons) aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c . Ces fonctions propres, appelées *pseudo-fonctions*, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'onde réelles. Autrement dit, il doit être transférable, c.à.d qu'une fois créé dans une configuration donnée (atome isolé), il doit pouvoir donner des calculs précis pour d'autres environnements chimique comme le solide. Le *pseudo-potentiel* permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul, en conséquence de réduire le nombre des fonctions d'ondes nécessaires.

À partir de ces différentes propriétés, on peut construire des *pseudo-potentiels* qui prennent en compte la physique des électrons de cœur, et par suite les équations de *Kohn* et *Sham* seront résolues pour les électrons de valence. Il y a plusieurs types des méthodes des *pseudo-potentiels* qui sont mises en oeuvre numériquement, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires comme par exemple les *pseudo-potentiels* à *norme conservée* introduits par *Hamman et al* [39], puis utilisés par la méthode de *Troullier* et *Martins* [40, 41], les *pseudo-potentiels ultra-doux* introduits par *Vanderbilt* [42], et les *pseudo-potentiels dual-space Gaussian* introduit par *Goedecker et al* [43, 44, 45]. Dans notre travail, nous avons choisi d'utiliser les *pseudo-potentiels* à norme conservée du type *Troullier-Martins* compatibles avec le code *SIESTA* utilisé pour ce travail, et pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation. La construction et les propriétés de ce type de *pseudo-potentiel* seront détaillés plus loin.

3.6 Mise en œuvre du code SIESTA

Le code *SIESTA* (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) est fondé sur la *DFT*, et peut utiliser les deux fonctionnelles la densité locale *LDA* et les gradients généralisés *GGA* [36], incluant la polarisation de spin, collinéaire et non-collinéaire [46]. Les électrons de coeur sont remplacés par un pseudo-potential à norme-conservée [40] factorisé dans la forme non-local de *Klienman-Bylander* [47], avec la possibilité d'inclure les effets relativistes scalaires, et les corrections non-linéaires des états de coeur partiels [48]. Le problème d'une seule particule est résolu avec *SIESTA* en utilisant la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO). *SIESTA* utilise un ensemble de base en confinant les orbitales atomiques pour construire l'ensemble de base à l'intérieur d'un rayon de coupure fini. Ce confinement est effectué en prenant soin que la norme soit conservée et en appliquant une troncature lisse au niveau du rayon de coupure (les deux premières dérivées continues). Les fonctions de base obtenues sont appelées les orbitales atomiques numériques (*Numerical Atomic Orbitals (NAO's)*) [49, 50]. *SIESTA* calcule les forces sur les atomes et le tenseur des contraintes à partir du Théorème de *Hellmann-Feynman* (incluant les corrections *Pulay*), et peut être utilisé pour la relaxation de structures ou la simulation de dynamique moléculaire. Les principales caractéristiques de la méthode [5, 6, 51, 52, 53, 54, 55] sont données ci-dessous.

3.6.1 Le Pseudopotentiel

La théorie et l'utilisation des principes ² de pseudo-potential [56] à norme conservée est déjà bien établie. *SIESTA* le lit en forme semi-locale (pour chaque valeur du moment angulaire l le potentiel a une différente valeur ra-

²En général, la famille des pseudo-potentials à norme conservée respecte les conditions suivantes :

- A. l'égalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelles (AE) pour une configuration donnée : $\varepsilon_{ln}^{PS} = \varepsilon_{ln}^{AE}$. (cette propriété assure la précision numérique du pseudo-potential)
- B. Les fonctions d'onde pseudo sont égales aux fonctions d'onde réelles au-delà du rayon de coupure (r_c) choisi : $\chi_{ln}^{PS}(r) = \chi_{ln}^{AE}(r)$ pour $r > r_c$
- C. La pseudo-fonction ne possède pas de noeuds qui posent de problème technique dans le calcul.
- D. L'intégrale, entre 0 et r_c , de la densité électronique obtenue avec le pseudo-potential et celle réelle doivent être identiques pour chaque orbitale de valence (propriété de conservation de la norme).
- E. Les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde pseudo et réelles par rapport à l'énergie doivent être identiques pour $r > r_c$, ainsi que leurs dérivées. (cette propriété assure la transférabilité du pseudopotential qui minimise l'erreur lors du changement chimique, c.à.d avec les variations de l'énergie)

diale), en utilisant généralement les paramétrisations de *Troullier-Martins* [40]. Enfin, *SIESTA* transforme cette forme semi-locale en forme entièrement non-locale proposé par *Kleinman* et *Bylander* (KB) [47]. De façon générale, la forme semi-locale du pseudo-potential s'écrit sous la forme :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_{lm} | Y_{lm} \rangle V_{nonlocal,l}(r) \langle Y_{lm} | \quad (3.29)$$

où le premier terme représente le potentiel local qui dépend que des coordonnées des point r et qui peut être choisi d'une manière arbitraire, mais on le prend en général un des $V_{ion,l}^{PS}(r)$. Le deuxième terme est la partie qui contient le terme non-local de pseudo-potential et qui dépend du moment angulaire l , où $\langle Y_{lm} |$ sont les projections du moment angulaire. Avec *SIESTA* cette forme s'écrit de la manière suivante :

$$V_l^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + V_{nonlocal}^{KB} \quad (3.30)$$

où V^{KB} est la partie non-locale, qui a été démontré par *Kleiman* et *Bylander* et qui peut être écrite sous la forme :

$$V_{nonlocal}^{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{m=-1}^l \sum_{n=1}^{N_l^{KB}} | \chi_{lmn}^{KB} \rangle v_{ln}^{KB} \langle \chi_{lmn}^{KB} | \quad (3.31)$$

et

$$v_{ln}^{KB} = \langle \varphi_{ln} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln} \rangle \quad (3.32)$$

où $\delta V_l(r) = V_l(r) - V_{local}(r)$. La somme dans l'équation 3.31 est tronquée à une valeur de $l = l_{max}^{KB}$ ³, elle doit être choisie pour que le pseudo-potential total reproduise bien le comportement de l'atome pour tous les moments angulaires. Les $\chi_{lmn}^{KB}(r) = \chi_{ln}^{KB}(r) Y_{lm}(r)$ (avec $Y_{lm}(r)$ sont les harmoniques sphériques) représentent les projections de fonction *KB* :

$$\chi_{ln}^{KB}(r) = \delta V_l(r) \varphi_{ln}(r) \quad (3.33)$$

Les fonctions $\varphi_{ln}(r)$ sont obtenues à partir des états propres ϕ_{ln} du pseudo-potential semi-locale (écrané par la densité de charge de valence) à l'énergie ε_{ln} en utilisant le schéma d'orthogonalisation proposé par Blöchl [57]

$$\varphi_{ln}(r) = \phi_{ln} - \sum_{n'=1}^{n-1} \varphi_{ln'}(r) \frac{\langle \varphi_{ln'}(r) | \delta V_l(r) | \phi_{ln}(r) \rangle}{\langle \varphi_{ln'}(r) | \delta V_l(r) | \varphi_{ln'}(r) \rangle} \quad (3.34)$$

³Lorsque la partie locale est bien choisie correctement, alors la valeur l_{max}^{KB} n'a pas besoin d'être grande.

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_i(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \phi_{ln}(r) = \varepsilon_{ln} \phi_{ln}(r) \quad (3.35)$$

où $V_H(r)$ et $V_{xc}(r)$ sont respectivement les potentiels de *Hartree* et d'échange-corrélation de la densité de charge de valence. On note que l'équation 3.35 est développée en unités atomiques.

Puisque les valeurs propres et orbitales sont tenus d'être les mêmes pour le pseudo et tous les électrons pour $r > r_c$, alors chaque potentiel $V_l(r)$ égale au potentiel local (indépendant de l) de tous les électrons et $V_l(r) \rightarrow \frac{-Z_{ion}}{r}$ pour $r \rightarrow \infty$. Ainsi $\delta V_l(r) = 0$ pour $r > r_c$ et tous les effets à longue portée du potentiel de Coulomb sont inclus dans le potentiel local $V_{local}(r)$. Nous optimisons $V_{local}(r)$ pour être douce, ce qui en fait égal au potentiel créé par une distribution de charge positive de la forme [58] suivante :

$$\rho_{local} \equiv \exp[-\sinh^2(abr)/\sinh^2(b)] \quad (3.36)$$

avec a et b sont des constantes choisis pour assurer simultanément une convergence et une localisation optimale dans l'espace réel et réciproque.

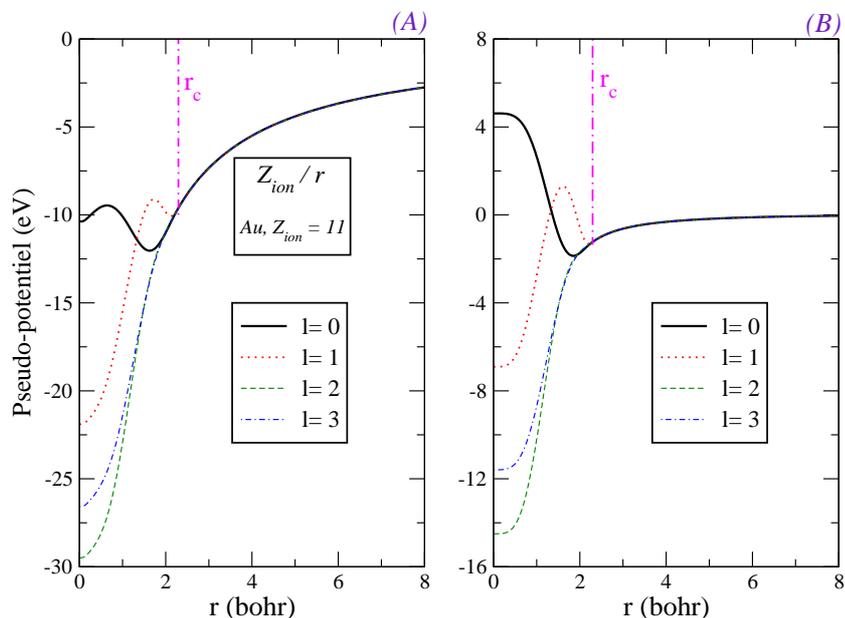
Généralement, il n'y a pas un meilleur choix de pseudo-potential, mais chaque choix doit être optimisé pour une utilisation particulière. Pour établir de bons choix de pseudo-potentiels à norme conservée, il faut vérifier les cinq conditions citées précédemment. Les pseudo-potentiels utilisés ici sont de la forme définie par *Trouiller* et *Martins*. En plus, pour les atomes lourds (comme les atomes *Ir*, *Pt*, *Au* et *Co*) que nous considérons dans ce travail, les électrons de coeur possèdent des vitesses très grandes et la formulation non-relativiste de *Schrödinger* n'est pas suffisante alors que les corrections relativistes peuvent être négligées sans trop de problèmes pour les atomes ayant un nombre atomique plus petit que 20. Pour cela, nous adoptons pour ces quatre métaux l'approche utilisée en *SIESTA* qui inclut les principales corrections relativistes sans le terme de couplage spin-orbite qui n'est pas introduit dans la version 2.0 de *SIESTA* que nous utilisons. Les figures (3.2 et 3.3) illustrent les pseudo-potentiels construits pour les atomes d'*Au* et *Co*, qui sont utilisés largement dans notre travail, en respectant les conditions de la norme conservée. Elles représentent (3.2(b), 3.3(b)) aussi les fonctions d'onde réelles, les pseudo-fonctions d'onde de valence pour chaque l . Les figures (3.2-a(A), 3.3-a(A)) montrent la partie locale désécrantée du pseudo-potential, qui est générée comme un potentiel électrostatique produit par une distribution localisée de charge positive (3.42, dont l'intégrale est égale à la charge de l'ion de valence ($Z_{ion}(Au, Co) = 11, 9$)). Les deux figures (3.2-a(B), 3.3-a(B)) représentent la

partie locale écrantée par une distribution de charge électronique, générée en remplissant les orbitales de base du premier-zeta (voir le paragraphe suivant) par l'occupation de valence de l'atome libre. Puisque ces orbitales de la base sont strictement confinées à un certain rayon r_c^{max} , alors ces parties du pseudo-potential tendent vers zero au delà de ce rayon. Le tableau (3.1) représente la charge du pseudo-ion (noyau + électron de coeur), la charge de valence, la configuration électronique et les rayons de coupure pour chaque l , pour les quatre métaux (*Ir*, *Pt*, *Au* et *Co*) considérés dans notre travail.

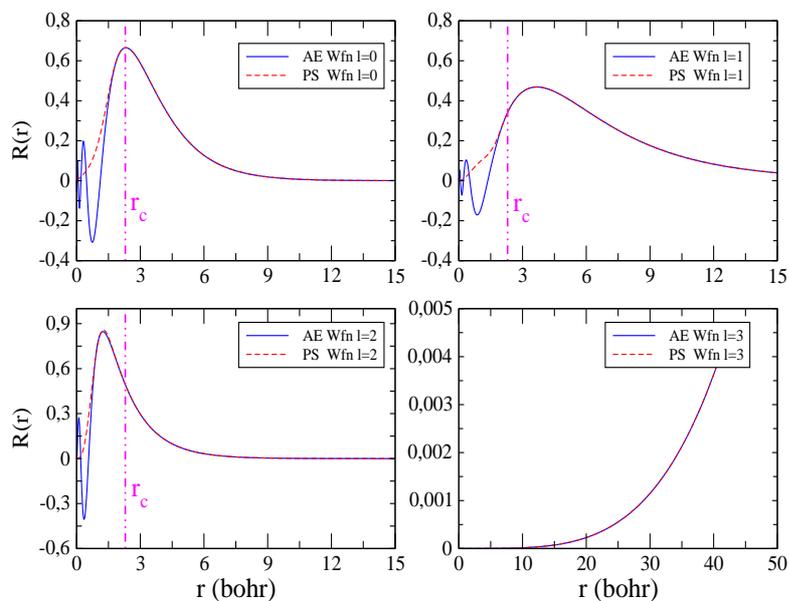
atome	Z_{ion}	configuration	r_c (bohr)			
			r_s	r_p	r_d	r_f
<i>Co</i> , $Z=27$	9	$4s^2 4p^0 3d^7$	2.05	2.05	2.05	2.05
<i>Ir</i> , $Z=77$	9	$6s^1 6p^0 5d^8 5f^0$	2.60	2.77	2.60	2.60
<i>Pt</i> , $Z=78$	10	$6s^1 6p^0 5d^9 5f^0$	2.32	2.47	1.23	2.32
<i>Au</i> , $Z=79$	11	$6s^1 6p^0 5d^{10} 5f^0$	2.29	2.29	2.29	2.29

TAB. 3.1 – Charge ionique, configurations électroniques et valeurs des rayons de coupure pour chaque orbitale, pour les différentes atomes utilisés.

En utilisant ces pseudo-potentiels, seuls les électrons de valence sont traités explicitement dans les calculs. Les pseudo-potentiels sont ajustés sur les fonctions d'onde de ces quatre atomes dans leurs configurations électroniques (voir tableau). Ces pseudo-potentiels sont sélectionnés dans notre travail après avoir trouvé des propriétés énergétiques et structurale (lattice constant, plus le rapport c/a dans le cas de Co, énergie de cohésion, bulk modulus, ...) bien comparables avec les autres travaux expérimentaux et théoriques (voir chapitre 4). En général, l'utilisation de pseudo-potentiels est étroitement liée à la base de fonctions d'onde. Nous verrons dans le paragraphe suivant la base utilisée en *SIESTA* et nos bases générées et utilisées dans ce travail pour les quatre métaux (*Co*, *Ir*, *Pt* et *Au*).

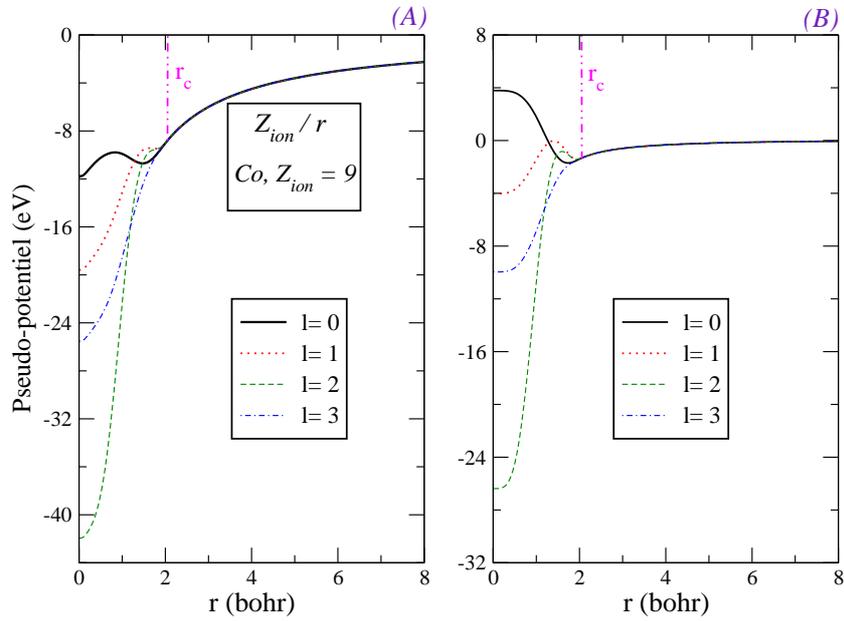


(a) Pseudo-potentiels en fonction de r pour chaque canal (channel, en anglais) s , p , d et f ($l=0, 1, 2, 3$ respectivement).

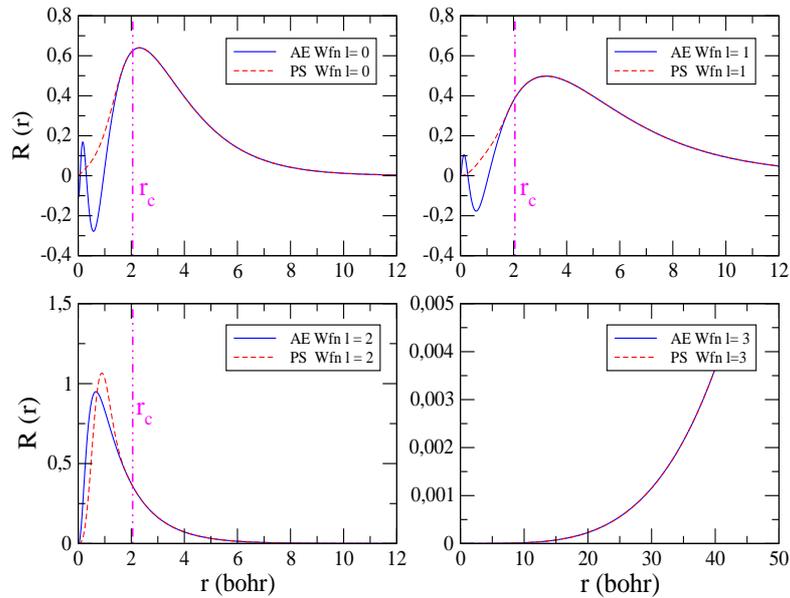


(b) Pseudo fonctions d'onde et fonctions d'onde réelles en fonction de r pour chaque canal s , p , d et f ($l=0, 1, 2, 3$ respectivement).

FIG. 3.2 – Pseudo-potentiels et fonctions d'onde de l'atome Au.



(a) Pseudo-potentiels en fonction de r pour chaque canal s , p , d et f ($l=0, 1, 2, 3$ respectivement).



(b) Pseudo fonctions d'onde et fonctions d'onde réelles en fonction de r pour chaque canal s , p , d et f ($l=0, 1, 2, 3$ respectivement).

FIG. 3.3 – Pseudo-potentiels et fonctions d'onde de l'atome Co.

3.6.2 Base des orbitales localisées

Les équations de *Kohn-Sham* sont résolues en décomposant les orbitales ϕ sur une base de fonctions φ_i :

$$\phi(r) = \sum_i C_i \varphi_i(r) \quad (3.37)$$

En effet, *SIESTA* considère ces fonctions d'ondes de base φ_i comme des orbitales atomiques numériques (*NAO's*, Numerical Atomic Orbitals) localisées dans \mathbb{R}^3 , centrées sur les atomes et non-orthonormées [55], et par suite les calculs de la matrice dans cette base comprennent la matrice d'overlap (éq.3.28). Les *NAO's* sont trouvées en résolvant l'équation de *kohn-Sham* pour le pseudo-atome isolé dans une grille radiale avec mêmes approximations (*LDA*, *LSDA* ou *GGA*) pour les solides ou les molécules. Dans le code *SIESTA*, nous avons deux méthodes implémentées pour résoudre l'équation 3.26 d'une manière itérative, la méthode d'ordre-N et la diagonalisation (échelle d'ordre N^3) [51, 55]. La méthode d'ordre-N utilise notamment des combinaisons d'orbitales de type fonctions de *Wannier* localisées dans l'espace réel, qui permettent d'obtenir un coût calculatoire linéaire avec le nombre d'atomes. Malgré cet avantage important de gagner du temps de calcul avec un grand nombre d'atomes, nous n'avons pas utilisé cette méthode car elle assez imprécise. Mais elle peut servir pour obtenir des infos qualitatives pour de gros systèmes. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode traditionnelle de diagonalisation. Avec cette dernière, on peut quand même étudier des systèmes d'assez grande taille, comme les matrices avec impuretés sans interaction, la reconstruction de la surface $22 \times \sqrt{3}$ d'Or (ce système contient 600 atomes). La méthode des orbitales atomiques numériques (*NAO's*) introduite dans la méthode *SIESTA* est basée sur la méthode *split-norm* et la polarisation des orbitales [55, 59]. Dans la méthode *split-norm*, qui est utilisée énormément en chimie quantique [60, 61, 62], les orbitales de la base minimale (single ζ) sont contractées des combinaisons linéaires des orbitales *Gaussienne*, déterminées, soit variationnellement soit en cherchant les fonctions propres des atomes isolés et confinées dans un puit de potentiel sphérique de forme variable (shapes), ou directement en changeant ces fonctions propres des ces atomes. Ce modèle donne des orbitales strictement localisées, c.à.d strictement zéro au delà d'un rayon de coupure donné. Une première extension vers un ensemble de base plus complet (multiple- ζ)⁴ est aussi proposée par cette méthode. L'orbitale *DZ* (double- ζ) est alors l'un de *Gaussiennes* (décroit lentement), qui est libérée ou *split* des combinaisons contractés. Les orbitales ζ les plus élevées

⁴les fonctions radiales multiples pour les mêmes l et m sont notés multiple- ζ , c.à.d single- ζ ou *SZ*, double- ζ ou *DZ*, triple- ζ ou *TZ* pour 1, 2 ou 3 fonctions radiales, ...

sont générées d'une même manière en libérant plus des *Gaussians*. *SIESTA* adopte cette idée de la méthode *split-norm* pour les orbitales numériques, qui a montré une commodité et efficacité dans le cas d'une ensemble de base minimale *SZ* utilisée avec la méthode *tight-binding* par *Sanky* et *Niklewski* [63, 64]. Leurs orbitales de la base sont les fonctions propres de pseudo-atome (ces orbitales s'appellent PAO's, *Pseudo Atomic Orbitals*) à l'intérieur d'une boîte sphérique, même si le rayon de la boîte peut être différent pour chaque orbitale. En d'autre terme, elles sont les fonctions propres numériques (dépendent de moments angulaires) $\varphi_l(r)$ de pseudopotentiel atomique.

L'objectif principal de la méthode *SIESTA* est de gagner le temps durant le calcul, avec un grand nombre d'atomes. Pour cela, il faut diminuer le nombre de fonctions d'onde de base d'une manière adéquate et on peut augmenter alors le nombre des atomes, ce qui distingue cette méthode des autres méthodes qui sont basées sur les ondes planes. Le prix à payer de cette diminution du nombre de fonctions d'onde de base, apparaît par la manque systématique de convergence, qui dépend de l'élargissement de la base, c.à.d la convergence sera meilleure avec une base élargie qu'une base contractée. L'efficacité maximale est alors obtenue en choisissant des orbitales atomiques permettant la convergence avec la localisation de petites *portées* et *quelques orbitales*. Nous allons décrire maintenant les trois caractéristiques principales d'un ensemble de base des *NAO's* utilisée en *SIESTA* :

La taille (\ll Size \gg) : Le nombre d'orbitales par atome Dans la méthode *SIESTA*, en suivant le même esprit que la méthode *split-valence* (utilisée en chimie quantique) et la méthode proposée par *Sanky*, les ensembles de bases des orbitales atomiques numériques ont été établis d'une façon hiérarchique, de single- ζ à multiple- ζ . L'ensemble de base (minimale) single- ζ a une seule fonction radiale par moment angulaire, et seulement pour les moments angulaires avec une population importante des électrons de valence de l'atome libre. La flexibilisation radiale est obtenue en ajoutant une seconde fonction par canal, cette fonction s'appelle *DZ*. Le modèle utilisé dans le *SIESTA* jusqu'ici est basé sur l'idée de *split-valence* d'ajouter, au lieu d'une *GTO* (*Gaussian Type Orbital*), une orbitale numérique $\varphi_l^{2\zeta}(r)$ qui a la même queue (*tail*) que l'orbitale de premier- ζ $\varphi_l^{1\zeta}(r)$ à partir d'un rayon r_l^m (*matching*), mais un simple changement de comportement d'un polynôme dans la partie intérieure :

$$\varphi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2), & \text{si } r < r_l^m \\ \varphi_l^{1\zeta}(r), & \text{si } r \geq r_l^m \end{cases}$$

où a_l et b_l sont choisis de manière à assurer la continuité de la fonction et de ses dérivées à r_l^m . Ces orbitales décroissent avec un comportement lisse à l'intérieur de r_l^m . Les multiples- ζ sont alors obtenues par la répétition de cette procédure. Pour atteindre des résultats bien convergés et pour obtenir la flexibilité de moments angulaire, il faut tenir compte de la déformation induite par la formation de liaison. Pour ce faire, *SIESTA* a introduit l'idée de polariser les orbitales [60, 61, 54, 65] mais sans changer leurs formes. *eSIESTA* polarise les orbitales numériques en appliquant un petit champ électrique, en utilisant la théorie de perturbation de premier ordre [55]. Avec *SIESTA* l'ensemble de base conseillé comme ensemble de base standard est *DZP* (*double- ζ polarisée*), parce qu'elle représente un bon équilibre entre des résultats bien convergés et un coût de calcul raisonnable.

«**Range**» : **rayon de coupure des orbitales** La nécessité de localiser les orbitales atomiques dans la méthode *SIESTA* impose une série finie des éléments de la matrice, qui a une forte influence sur l'efficacité de la méthode. Le défi est alors de trouver des bases à courte-portée (*short-range*) qui donne encore une haute précision. La manière traditionnelle est de négliger les éléments de la matrice entre les orbitales qui ne sont pas les proches voisins. Dans le contexte de *SIESTA* ces orbitales sont strictement localisées, c.à.d zéro au delà de rayon de coupure r_c , afin d'obtenir la séparation de l'Hamiltonien et des matrices de recouvrement (*overlap*, en anglais). Le seul paramètre qui définit le rayon de confinement (ou coupure) des différentes orbitales est l'énergie de *Shift* [52], c.à.d l'énergie soulevée, subie par l'orbitale lorsqu'elle est confiné. Cette énergie définit tous les rayons dans un même endroit bien équilibré, et donne une convergence systématique des différentes quantités physiques.

«**La forme**» Dans le contexte de *SIESTA*, l'utilisation de pseudo-potentiels impose des bases adaptées. Les orbitales pseudo-atomique *PAOs* sont alors utilisées, c.à.d la solution de l'équation de Shrödinger de cet atome avec le pseudo-potentiel. Pour cela, il est important de garder la cohérence entre le pseudo-potentiel et la forme des orbitales pseudo-atomique dans la région de coeur (core). La méthode *SIESTA* offre une approche simple et flexible pour générer des ensembles afin de résoudre le problème de structure électronique d'un atome isolé avec un potentiel de confinement à symétrie sphérique pour localiser les orbitales atomiques. En *SIESTA*, ce problème est traité en utilisant un potentiel de confinement, qui doit être doux (*soft confinement potential*). Il est zéro dans la région de coeur et commence à certains rayon interne r_i avec toutes les dérivées continues et diverge au rayon du coupure r_c

en assurant une stricte localisation. La forme de ce potentiel (*soft confinement potential*) proposée par *SIESTA* est :

$$V(r) = V_0 \cdot \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r} \quad (3.38)$$

où r_i et V_0 sont des constantes qui peuvent être donnée en *SIESTA*.

3.6.3 L'Hamiltonien électronique en SIESTA

Les équations de *Kohn-Sham* sont résolues en utilisant l'Hamiltonien suivant :

$$H^{KS} = T + \sum_l V_l^{local}(r) + \sum_l V_l^{KB} + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (3.39)$$

où $V_l^{local}(r)$ est la partie locale du pseudo-potential et V_l^{KB} est la partie non-locale du pseudo-potential dans la forme de *Klienman-Bylander*. Dans une étape préalable, pour éviter de traiter avec la longue portée la partie locale du pseudopotential, nous réécrivons l'Hamiltonien ci-dessus en ajoutant et en soustrayant le potentiel de Hartree créé par la charge $\rho_0(r)$ de l'atome neutre, qui est définie comme :

$$\rho_0(r) = \sum_I \rho_I^{NA}(r - R_I) \quad (3.40)$$

avec I est l'indice d'un atome du système, et ρ_I^{NA} est la densité de charge sphérique de l'atome I dans sa neutralité. Nous définissons $\delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_0(r)$, la différence entre la densité électronique d'auto-cohérence $\rho(r)$ et la somme de densités atomiques $\rho_0(r)$. Le potentiel de *Hartree* peut être alors décomposé en deux contributions $\delta V_H(r)$ généré par $\delta\rho(r)$ et $V_H^0(r)$ créée par $\rho_0(r)$, avec $\delta\rho(r)$ très petite devant $\rho_0(r)$. En outre, le pseudo-potential est décomposé en un terme non-local V_{NL} à courte portée et un terme local V_L à longue portée. Suivant *Sanky et Niklewski* [63], la définition de potentiel d'un atome neutre donné à la position R_I utilisée par *SIESTA* est la suivante :

$$V_{NA}(r - R_I) = V_L(r - R_I) + e^2 \int \frac{\rho_I^{NA}(r - R_I)}{|r - r'|} dr'. \quad (3.41)$$

où V_{NA} est à courte portée, parce que les orbitales atomiques sont zéro au delà du rayon du coupure $r_I^c = \max_l(r_{Il}^c)$, ce qui implique que l'attraction de coeur

et la répulsion de Coulomb de charge de l'atome neutre se neutralisent au-delà de chaque r_l^c (voir fig.3.2-B et fig.3.3-B). En conséquence, l'Hamiltonian *kohn-Sham* est réécrit finalement comme :

$$H^{KS} = T + \sum_I V_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(r) + \delta V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (3.42)$$

Les deux premiers termes T et V_I^{KB} de l'équation 3.42 sont indépendants de la densité $\rho(r)$. Leurs éléments de matrice peuvent être exprimés dans l'espace réciproque comme la somme de deux intégrales à deux centres, qui ne dépendent que de la position relative des paires d'atomes. Les éléments de matrice des trois derniers termes, qui dépendent de la densité de charge auto-cohérente $\rho(r)$, sont calculés numériquement sur une grille de l'espace réel d'une manière auto-cohérente (*Self-consistent*) en prenant en compte aussi $\delta\rho(r)$ et $\rho_0(r)$ [55]. Une fois que la matrice Hamiltonienne est obtenue, la méthode de diagonalisation est utilisée pour calculer l'énergie de structure de bande E_{BS} , qui égale la somme des valeurs propres occupés. Après la minimisation de E_{BS} , la densité de charge est calculée à nouveau d'une manière itérative pour avoir la convergence. Enfin, nous obtenons les propriétés du système étudié, comme l'énergie totale, les forces atomiques et le tenseur de stress, les distributions de charges, les densités d'état totales et partielles. *SIESTA* permet aussi d'effectuer de la dynamique moléculaire, d'étudier les propriétés optiques, vibrationnelles et le transport électronique. Parmi de ces propriétés, nous nous sommes intéressés aux propriétés électronique (densité électronique, analyse de charges et moment magnétique) et aux propriétés structurales.

3.6.4 Outils pour l'étude électronique : Densité électronique et analyse de Mulliken

Densité électronique Vu que nous utilisons des pseudo-potentiels, seule la densité électronique des électrons de valence est calculée. Le code *SIESTA* permet de calculer la densité d'états et la projection de cette densité. L'étude de cette densité et sa projection sur les différents atomes du système étudié nous permet de comprendre le lien entre sa structure électronique et ses propriétés structurales et magnétiques. Dans le formalisme de *SIESTA* la densité d'états totale est définie par l'expression suivante :

$$g(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (3.43)$$

où i représente les bandes et ε_i sont les énergies de bandes. En outre, la densité des états projetée *PDOS* (*Projected Density Of States*), dans le cas où nous

utilisons des orbitales localisées, est donnée par :

$$g_{\mu}(\varepsilon) = \sum_{\nu} \rho_{\mu,\nu} S_{\nu,\mu} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (3.44)$$

et

$$\rho_{\mu,\nu} = \sum_i C_{\mu,i} C_{\nu,i}^* \quad (3.45)$$

où i représente les bandes, $S_{\nu,\mu}$ représente la matrice des recouvrements (*overlap*), et $C_{\mu(\nu)}$ représentent les coefficients de la combinaison linéaire des fonctions de base. Pour analyser les densités d'états et leur comparaison avec des autres résultats expérimentaux ou théoriques (utilisant des autres méthodes), un élargissement artificiel est employé. Alors, la projection de la densité d'états (*PDOS*) peut être écrite comme :

$$g(\varepsilon) \simeq \sum_i \sum_k \frac{1}{\sigma \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_i(k))^2}{\sigma^2}\right) \quad (3.46)$$

σ est la largeur du pic choisie. Les $\varepsilon_i(k)$ sont les solutions des équations de *Kohn-Sham* pour chaque vecteur k . Dans notre travail, les DOS (*Density Of States*) et les PDOS ont été calculées (pour les quatre métaux *Ir*, *Pt*, *Au* et *Co* et dans tous les systèmes étudiés), en utilisant le technique *smearing* de type *Fermi-Dirac* à température finie, avec la largeur de pic choisie de 0.1 eV. Pour adoucir (*smooth*, an anglais) les pics, et pour les lisser nous utilisons l'élargissement de type *Gaussian* (*broadening schemes Gaussian*) qui est approchée comme une largeur finie dans la distribution de *Fermi-Dirac*.

Analyse de charge : Analyse de Mulliken La méthode d'analyse des charges utilisée en *SIESTA*, que nous présentons ici, est celle proposée par *Mulliken* [66]. La méthode de *Mulliken* est l'analyse de la distribution de charge en terme des orbitales moléculaires ou atomiques. Elle permet de calculer les charges des atomes, les populations des orbitales atomiques et le recouvrement orbitalaire. Pour ce faire, l'analyse de *Mulliken* propose une partition (arbitraire) simple de nuage électronique, permettant de calculer les populations de recouvrement, qui renseignent sur les forces de liaison, et les charges atomiques nettes, qui donnent une idée des sites réactifs. Dans notre étude où les bases localisées sont utilisées, alors les fonctions d'ondes mono-électroniques s'écrivent comme :

$$\phi_i(r) = \sum_{\mu} C_{\mu i}(r) \varphi_{\mu}(r) \quad (3.47)$$

Les $C_{\mu i}(r)$ sont les coefficients de la combinaison linéaire des fonctions de base $\varphi_{\mu}(r)$ résultats du calcul. Pour comprendre bien ce modèle, nous considérons le cas diatomique AB le plus simple et après on le généralise. Tout d'abord, on considère que la fonction d'onde contient n_i électrons, et elle s'écrit comme :

$$\phi_i = C_i^A \cdot \varphi^A + C_i^B \cdot \varphi^B \quad (3.48)$$

et sa norme au carré :

$$\|\phi_i\|^2 = (C_i^A)^2 + (C_i^B)^2 + 2.C_i^A.C_i^B.S^{AB} \quad (3.49)$$

où $(C_i^A)^2$ représente la probabilité de trouver un électron, situé dans ϕ_i , localisé sur l'atome A et $(C_i^B)^2$ de le trouver localisé sur l'atome B. S^{AB} est le terme de recouvrement entre les deux orbitales atomiques, et il représente plus ou moins la probabilité de délocalisation sur A et B. En revenant à l'hypothèse de *Mulliken* qui considère la partition par moitié du terme de recouvrement sur chacun des atomes A et B, les probabilités de présence de l'électron sur chacun des atomes s'écrivent alors :

$$\begin{cases} P_i^A = (C_i^A)^2 + C_i^A.C_i^B.S^{AB} \\ P_i^B = (C_i^B)^2 + C_i^A.C_i^B.S^{AB} \end{cases} \quad (3.50)$$

En conséquence, nous pouvons calculer la population électronique qui se trouve sur chacun des atomes, par exemple sur A :

$$q^A = -e \sum_i n_i \cdot p_i^A = -e \sum_i \sum_B n_i \cdot ((C_i^A)^2 + C_i^A.C_i^B.S^{AB}) \quad (3.51)$$

et la charge nette s'écrit :

$$Q^A = -e.Z^A - e \sum_i \sum_{B \neq A} n_i \cdot ((C_i^A)^2 + C_i^A.C_i^B.S^{AB}), \text{ avec } \sum_A Q^A = 0 \quad (3.52)$$

En généralisant maintenant cette analyse pour un système de N électrons, la densité électronique s'écrit alors :

$$\rho(r) = \sum_i \phi_i(r) \phi_i^*(r) \quad (3.53)$$

En développant cette équation sur les fonctions de base, la densité devient :

$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu} C_{\mu,i} C_{\nu,i}^* \varphi_{\mu}(r) \varphi_{\nu}^*(r) \quad (3.54)$$

et qu'on peut l'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\rho = \mathbf{P}\mathbf{S} \quad (3.55)$$

avec \mathbf{P} et \mathbf{S} sont définies comme de matrice de densité et de recouvrement respectivement, et dont les éléments $P_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ sont donnés par

$$\begin{cases} P_{\mu\nu} = \sum_i C_{\mu,i} C_{\nu,i}^* \\ S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu(r) \varphi_\nu^*(r) dr \end{cases} \quad (3.56)$$

D'autre part, la densité électronique est définie aussi par le nombre d'électrons N , tel que :

$$N = \int \rho(r) dr = \sum_{\mu} (\mathbf{P}\mathbf{S})_{\mu\mu} \quad (3.57)$$

Les éléments $\mathbf{P}\mathbf{S}$ peuvent être regroupés en fonctions des atomes sur lesquels sont centrés les fonctions de base. Maintenant, nous pouvons calculer la charge nette d'un atome et la population de recouvrement. Nous prenons par exemple les atomes A et B présentés avant pour un système diatomique. La charge nette $Q^{A(ouB)}$ de l'atome A (ou B) et la population de recouvrement N^{AB} (c.à.d le nombre d'électrons associé à la liaison A-B) sont exprimées comme :

$$\begin{cases} Q^A = Z^A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{P}\mathbf{S})_{\mu\mu} \\ N^{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \end{cases} \quad (3.58)$$

Cette dernière équation montre que la charge nette et la population de recouvrement calculées par la méthode de *Mulliken* dépendent des projections sur les fonctions de base. Alors, la précision de cette analyse est gouvernée par la qualité de la base, ce qui représente plutôt un inconvénient. Pourtant elle reste très utilisée du fait de la simplicité de l'analyse qui la rend disponible dans tous les codes basés sur les orbitales localisées. Nous n'avons pas utilisé cette méthode pour une analyse fine et quantitative mais pour obtenir des tendances sur la redistribution de charge par type d'orbitales pour différentes configurations de systèmes mixtes à base de Co et Au. Par ailleurs, d'autres méthodes existent pour analyser la population de charges comme l'analyse de Bader et Löwdin. L'analyse de Bader est très connue et utilisée efficacement avec les codes qui sont basés sur les ondes planes (comme VASP, PWscf,...). Dans notre travail, on a essayé de vérifier notre étude de distribution de charge avec cette dernière analyse en utilisant les données (comme le densité électronique, notée RHO dans le code *SIESTA*) issues du code *SIESTA*. La vérification de notre étude avec l'analyse de Bader ne montre pas une grande différence par rapport à celle de la méthode de *Mulliken*. Dans

le cadre du code SIESTA où les données dépendent finalement beaucoup de la base utilisée.

Surfaces des métaux de transition de fin de série

Sommaire

4.1	Introduction	55
4.2	Simulations atomistiques (TB-SMA)	58
4.2.1	Ajustement et caractéristiques du potentiel SMA	58
4.2.2	Faute d'empilement en surface : Ir, Pt, Au(111)	58
4.3	TB en combinaison avec la méthode de fraction continue	61
4.3.1	Prise en compte de l'hybridation sp-d	62
4.3.2	Stabilité relative d'empilement cfc/hc en volume	64
4.3.3	Stabilité relative d'empilement cfc/hc à la surface	67
4.4	Calculs DFT avec la méthode SIESTA	71
4.4.1	Cristal massif : Ir, Pt et Au	72
4.4.2	Etude de surfaces pures	77
4.4.3	Faute d'empilement : calculs avec SIESTA	82
4.4.4	Stabilité de la surface reconstruite de l'Au	84
4.4.5	Caractéristiques électroniques pour l'Au(111)	86
4.5	Discussion et conclusion	89

4.1 Introduction

TOUT solide est limité par une surface de contact avec le vide ou avec une atmosphère. L'existence de cette surface peut modifier les propriétés du matériau, comme les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Généralement, les surfaces sont obtenues en coupant un mono-cristal suivant le plan repéré par les coordonnées de son vecteur normal. La coupure des liaisons à la surface d'un matériau pur génère un champ de contrainte que le système voudrait relaxer en déplaçant les atomes superficiels par rapport à leur position de volume (relaxation, reconstruction). Il n'est toutefois pas évident que le

système cherche à minimiser ses contraintes [67] en surface, et le seul critère non ambigu pour prédire une possible reconstruction est la minimisation de l'énergie de surface. Autrement dit les atomes de surfaces se déplacent afin de minimiser leur énergie libre. Par exemple, lorsque ces déplacements conduisent à une nouvelle maille de surface, on nomme ce phénomène *reconstruction*. Ainsi on peut sommairement classer les reconstructions en deux types :

- Celles qui représentent une systématique le long d'une colonne comme la surdensification des cfc (100) [68].
- Celles qui représentent une systématique le long d'une ligne et dépendent donc du remplissage électronique comme la reconstruction à la base de la faute d'empilement cfc/hc (111) (cubiques à faces centrées/hexagonal compact) pour les métaux de fin de série [69].

En outre, comme la façon dont les atomes de surfaces sont disposés influence la structure électronique, alors la structure atomique et électronique doivent être explorées et comprises ensemble. Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux surfaces compactes de métaux de transition et métaux nobles, qui ont été beaucoup étudiées parce que leurs propriétés structurales montrent une grande variété de comportements à l'égard de la reconstruction, l'adsorption sur des sites préférentiels, la nanostructuration par épitaxie [70, 71]. À ce stade notre but vise à étudier le lien entre les propriétés structurales et électroniques pour les différents systèmes purs Ir(111), Pt(111) et Au(111), considérés dans notre travail. Notre choix est tombé sur ces 3 matériaux parce qu'ils ont montré des propriétés structurales importantes. A titre d'exemple, il a été observé pour ces trois métaux, des reconstructions de surfaces dans le cas du platine [72] et de l'or [73], et des réarrangements particuliers dans le cas d'un dépôt d'iridium [69] sur un substrat d'iridium. Par exemple, la reconstruction de l'Au(111) a une caractéristique importante qui est représentée par la formation des différentes zones latérales alternativement d'empilement cubique à faces centrées (cfc) et hexagonal compact (hc) par rapport à l'empilement cfc de l'or volumique. Ces zones sont séparées par des lignes de discommensuration formant un motif en *chevron* (voir fig. 4.1-a) [73].

En fait, l'importance relative entre l'empilement cfc/hc sur les surfaces métalliques (111) intéresse beaucoup les théoriciens et les expérimentateurs, non seulement pour les phénomènes de reconstruction, mais plus généralement pour la nanostructuration de surfaces et pour la croissance des agrégats métalliques [69, 74]. La nanostructuration des surfaces est rendue possible au moyen de l'utilisation des phénomènes de reconstruction des surfaces par la formation de réseaux réguliers de défauts obtenus par hétéroépitaxie ou encore par la création de surfaces vicinales [70, 71]. Ce phénomène est très utile afin d'organiser des collections de clusters de manière naturelle. La connaissance de la formation préférentielle de l'une des régions cfc (cubiques à faces cen-

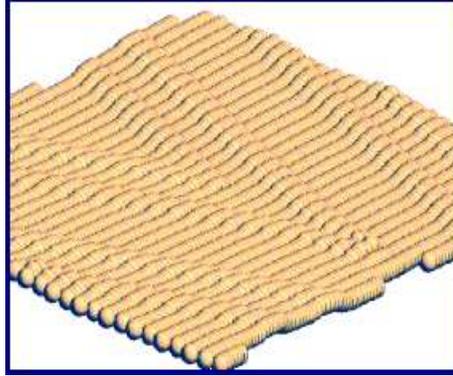


FIG. 4.1 – *Propriétés structurales de la surface nue de l’Au(111). Reconstruction de la surface d’Au (111) ($22 \times \sqrt{3}$) dite en chevron*

trées) ou hc (hexagonal compact), au cours du dépôt d’un métal sur métal par épitaxie, est également un sujet très important pour l’élaboration des couches minces. Du point de vue théorique, nous nous sommes basés sur l’approche proposée par *M.C. Désjonquères et col.* pour étudier la stabilité relative entre l’empilement régulier cfc (suivant l’empilement du volume) et la faute d’empilement lors de l’adsorption de couches minces sur la surface cfc (111) et hc (0001), et de l’adsorption des îlots ou adatoms sur une surface cfc (111) [75, 76]. Cette approche est fondée sur le modèle de *Liaisons Fortes* dans lequel les électrons de la bande *d* et le remplissage électronique de cette bande sont pris en compte. En effet, dans les métaux de transition, les propriétés de cohésion sont largement dominées par les électrons de la bande *d* au moins pour les éléments de transition assez éloignés des débuts ou fins de séries considérées. Dans ce contexte, nous avons mis l’accent sur les éléments de la fin de série de transition comme la série 5d (Ir, Pt et Au(111)) pour lesquels les simulations basées sur un modèle de bande-*d* (cf. Chap.2 Sec.??) pourraient être insuffisantes pour traiter les phénomènes de surface liés à la formation de la faute d’empilement cfc/hc. Pour cela, nous avons utilisé un modèle de *Liaisons Fortes* étendu aux électrons *sp*, afin d’étudier le rôle de l’hybridation *sp – d*. Nous avons donc utilisé les méthodes décrites dans le Chap.3. La première est adoptée avec deux approches complémentaires : l’une basée sur des simulations atomistiques et l’autre sur des calculs de structure électronique. Nous utilisons, en premier lieu, l’approximation du Second Moment (*SMA*) des liaisons fortes qui permet d’obtenir des potentiels semi-empiriques pouvant être utilisés efficacement dans des simulations de dynamique moléculaire. Ensuite, en étendant le formalisme de *TB*, à des moments d’ordre supérieur à deux, en combinaison avec la méthode de fraction continue, nous avons étudié

les défauts d'empilement sur des surfaces (111) de métaux de fin de série de transition (Ir, Pt et Au). Finalement, pour déterminer la stabilité relative cfc/hc d'une manière plus précise, nous avons employé la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (*DFT*), à l'aide du code *SIESTA*. En général, la *DFT* peut être appliquée tant que le système à l'étude n'est pas trop complexe ou de trop grande taille.

4.2 Simulations atomistiques (TB-SMA)

4.2.1 Ajustement et caractéristiques du potentiel SMA

Rappelons que le potentiel interatomique que nous utilisons pour étudier nos systèmes purs est un potentiel simple (éq. 2.66) à quatre paramètres (A , ξ , p , q) que nous pouvons ajuster sur un certain nombre de données expérimentales. Ce potentiel provient de la méthode *TB* approximée au *Second Moment (TB-SMA)* [18, 10] (voir Chap.2).

Les paramètres¹ que nous utilisons pour les métaux purs sont ajustés (voir le tableau 2.1) de façon exacte sur l'énergie de cohésion (E_{coh}), la distance entre premiers voisins (a) et sur le module de compressibilité (B).

Pour bien comprendre la manière et la procédure d'ajuster les paramètres de ce type de potentiel, on peut se référer à l'explication détaillée des équations qui relient ces paramètres aux valeurs expérimentales dans les thèses de Christine Mottet [9] et S. Olivier [23]. Les 3 systèmes purs (Ir, Pt et Au) sont étudiés en utilisant l'approche (*TB-SMA*) avec relaxations atomiques, qui sont obtenues par dynamique moléculaire classique utilisée à $0K$ (minimisation d'énergie interne).

La dynamique moléculaire avec *TB-SMA* permet d'obtenir ainsi les positions d'équilibre des atomes, l'énergie totale du système, les énergies de sites, ainsi que des bilans énergétiques tels que l'énergie d'adsorption et l'énergie de surface. On note que l'énergie de surface des métaux purs, et surtout les métaux de transition de la fin de série [77], est sous-estimée par rapport à celle déterminée expérimentalement par le potentiel *SMA*, comme la plupart des potentiels équivalents [21, 78, 79].

4.2.2 Faute d'empilement en surface : Ir, Pt, Au(111)

Les systèmes Ir(111), Pt(111) et Au(111) utilisés dans cette méthode (*TB-SMA*) sont des cristallites cubiques à faces centrées constitués de 20 rangées d'atomes dans chacune des directions du repère cartésien (x,y,z). Au total,

¹Ces paramètres sont calculés par I. Meunier

ΔE_{CFC-HC} (eV/at)	Structure	Cristal CFC		
		Ir ($N_e = 8$)	Pt ($N_e = 9$)	Au ($N_e = 10$)
<i>Sans relaxation</i>	Volume	0.0004	0.0004	0.0001
	Surface	0.0005	0.0004	0.0003
<i>Avec relaxation</i>	Volume	0.0050	0.0060	0.0005
	Surface	0.0222	0.0169	0.0100

TAB. 4.1 – Variation de l'énergie de bande totale E^b entre l'empilement cfc et hc dans le volume ou à la surface (111) d'un d'un cristal cfc calculée par la simulation atomistique. $\Delta E_{CFC-HC} > 0$ signifie que hc favorisé.

est inférieur de $10^{-3}eV$. Il serait alors tentant d'envisager qu'aucune différence énergétique n'existe entre ces deux types de structures. À ce niveau, il est clair que le *SMA* ne permet pas de distinguer d'un point de vue énergétique l'empilement régulier (cfc) et (hc), alors que l'Ir, Pt et l'Au, sont connus pour cristalliser uniquement dans la structure cfc en volume. En ce qui concerne la surface, des études expérimentales en épitaxie ont montré qu'il devrait y avoir une différence non négligeable, qui conduit à des dépôts présentant des zones (ou îlots) partiellement cfc et hc l'Ir et Pt tout en étant majoritairement cfc. La même chose est observée pour la surface d'Au(111) reconstruite en *chevron*, dans laquelle la région fautée correspond à une proportion d'environ 25% du point de vue de la surface occupée, et la région régulière cfc à une proportion de 45%. Même si on tient compte de l'effet de la relaxation les résultats changent peu. Nous trouvons que la différence d'énergie reste positive et elle est petite mais différente de zéro. Une valeur positive de ΔE_{CFC-HC} renforce la tendance à l'empilement hc, ici surtout en surface, ce qui est contradictoire avec les expériences. Cette contradiction est une conséquence de l'approximation au second moment (*SMA*) de la densité d'états qui nous fournit le potentiel utilisé. En effet, l'environnement atomique d'un site normal et d'un site fauté sur une surface (111) d'un cristal cubique à faces centrées est identique jusqu'au second voisin, il faudrait aller au-delà pour commencer à observer des différences significatives. Pour cela, nos calculs avec *SMA* conduisent donc à des différences d'énergies qui ne sont pas pertinentes et il est préférable de passer à une description plus précise de la structure électronique. Il faut donc aller au-delà du second moment puisque, pour un hamiltonien raisonnable (portée des intégrales de sauts limitée au 1^{ers} voisins), des études antérieures ont déjà montré que la stabilité relative de structures compactes cfc et hc et la description précise de fautes d'empilement ne pouvaient être atteints avec moins de six moments [80, 81]. Après avoir illustré les limites des simulations atomistiques dans le cas de la transition structurale cfc/hc nous allons nous

intéresser aux calculs de densités d'états par la méthode de fraction continue.

4.3 TB en combinaison avec la méthode de fraction continue

Les deux structures cfc et hc ont les mêmes distances interatomiques et les deux structures cfc et hc ne diffèrent que par l'empilement. De plus, la relaxation des distances n'induit pas de différence entre les deux types de structure. Pour ces raisons, nous avons négligé les effets de la relaxation et toutes les densités d'états sont alors calculées avec les distances d'équilibre afin d'en déduire la différence d'énergie entre les deux structures cfc et hc en volume et aux surfaces denses (111).

La structure électronique de la bande de valence de métaux de transition et des métaux nobles est bien décrite par l'approximation des liaisons fortes, qui développe les fonctions d'onde sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (*CLOA*). Rappelons ici que l'avantage essentiel de cette méthode est de permettre le calcul des densités d'états et des énergies dans l'espace direct, sans avoir besoin du théorème de Bloch, d'où la possibilité de traiter des solides non cristallins et des systèmes dont la périodicité structurale est rompue (surface, défauts, etc.). On peut ainsi définir la densité d'états locale *LDOS* $n_i(E)$ (*Local Density Of States*, en anglais) sur un site i donné en projetant sur les orbitales atomiques en ce site la fonction de *Green* $G(E) = (E - H)^{-1}$ (éq.2.28, Chap.2). Cette projection s'écrit sous la forme d'une fraction continue (cf. Chap.2, éq.2.41), dont les coefficients a et b sont directement liés aux premiers moments de la densité d'états, et sont calculés par une méthode de récursion [82]. La *LDOS* dépend de la structure cristallographique et sera connue d'autant plus précisément que le nombre de coefficients exacts sera grand. En pratique dans tout ce qui suit nous avons utilisé 11 coefficients ($2n + 1$ moments, soit 23 moments).

Si pour les métaux de transition de milieu de série, il est suffisant de considérer les électrons de valence d , la situation est plus compliquée pour les éléments de fin de série (qui vont nous préoccuper ici), où les électrons de valence s et p jouent aussi un rôle, en particulier lié à leur hybridation avec les électrons d . Cet effet représente un de nos objectifs dans l'étude présente et il sera discuté par la suite en le comparant avec l'étude faite pour la bande d seule. Dans la suite, on s'intéresse à tirer des calculs de *LDOS* les propriétés cohésives en volume et en surface des métaux étudiés (Ir, Pt et Au) et à vérifier l'influence de l'hybridation sur celles-ci.

4.3.1 Prise en compte de l'hybridation sp-d

Une fois la *LDOS* calculée, il est possible de définir le remplissage par orbitale $N_{i\lambda}$ d'une bande considérée. $N_{i\lambda}$ est alors obtenu en intégrant la densité d'états partielle jusqu'à l'énergie de Fermi E_F :

$$N_{i\lambda} = \int_{-\infty}^{E_F} n_{i\lambda}(E, \delta\varepsilon_{i\lambda}) dE \quad (4.1)$$

Ensuite, le remplissage total des bandes (le nombre des électrons de valence) peut être alors obtenu par la sommation sur toutes les orbitales, tel que $N_i = \sum_{\lambda} N_{i\lambda}$. Le terme $\delta\varepsilon_{i\lambda}$ représente le décalage du niveau atomique $\varepsilon_{i\lambda}$ (voir éq. 2.55, Chap.2) au site i , qu'il faut déterminer pour réaliser le calcul autocohérent de charge sur chaque site atomique i inéquivalent (surface, défaut) [16]. La difficulté principale est de calculer ce décalage. Quand seuls les électrons de la bande d sont pris en compte, il est déjà connu que l'auto-cohérence de charge se réduit à une condition de neutralité locale de charge [83]. Selon cette condition, le nombre d'électrons sur un site i des défauts (surface, marche, SF,...) est le même que sur un site en volume, c.à.d quel que soit le site i , on a $N_{i,d} = N_{bulk,d}$. Alors tous les niveaux de cœur sont censés suivre ce décalage de la bande d de façon rigide, comme observé expérimentalement en photoémission de niveaux de cœurs [84, 15]. La situation est plus complexe lorsque les orbitales de différents caractères doivent être prises en compte. Heureusement, il a été montré à partir de calculs ab initio antérieurs, que lorsqu'on tient de l'hybridation *sp-d* il faut atteindre une neutralité locale par orbitale pour les sites de surface [85]. Cela signifie que nous devons considérer les orbitales s , p et d séparément et trouver pour chaque orbitale son décalage approprié, comme il serait fait en tenant compte d'un seul type de l'orbite (d). Autrement dit, les niveaux de chaque orbitale se déplacent indépendamment les uns des autres et il n'y a pas de transfert de charge entre les orbitales. Nous rappelons (voir Chap.2, Sec.2.2.5) que le fait d'introduire des corrections de niveaux atomiques (δV_i^λ) implique de retrancher à l'énergie de bande un terme de double-comptage des interactions électron-électron. Une fois la *LDOS* calculée, on peut déduire alors l'énergie de bande E_i^b correspondante, qui peut être écrite comme :

$$E_i^b = \sum_{\lambda=s,p,d} \int_{-\infty}^{E_F} E n_{i\lambda}(E, \varepsilon_{i,\lambda}) dE - \sum_{\lambda=s,p,d} N_0^\lambda \delta V_i^\lambda \quad (4.2)$$

où N_0^λ est le nombre d'électrons par orbitale en volume, inchangé en surface selon la condition de neutralité mentionnée ci-dessus. Cette expression est en fait la contribution attractive (négative) de l'énergie totale due à la formation de bandes à partir des niveaux atomiques. Rappelons ici que la contribution

repulsive (terme positif) a été omise dans cette étude. Si l'on veut étudier les stabilités respectives des structures cfc et hc de façon systématique en fonction du remplissage de la bande de valence spd , comme ça l'a déjà été fait en ne considérant que la bande d seule, il faut s'affranchir des détails des variations des paramètres de *Slater-Koster* d'un élément à l'autre. Il faut donc trouver des paramètres *canoniques* décrivant aussi l'hybridation. C'est difficile à faire pour tous les éléments des trois séries de transition, mais nous nous intéressons ici aux seuls métaux cfc de fin de série, et plus particulièrement de la 3^{ème} série, comme on a vu avant : Ir, Pt et Au. Il est possible pour ces trois éléments de définir un tel jeu canonique de paramètres à partir des valeurs tirées des tables de *Papaconstantopoulos* [17], de sorte que les *LDOS* peuvent être interprétées en fonction du remplissage de bande selon le matériau considéré. Les paramètres sont les suivants :

- ε^λ : $\varepsilon^d = 0.0eV$, $\varepsilon^s = 4.6eV$, $\varepsilon^p = 14.0eV$
- β^{dd} : $dd\sigma = -1.0eV$, $dd\pi = 0.5eV$, $dd\delta = -0.1eV$
- β^{ss} : $ss\sigma = -1.0eV$
- β^{pp} : $pp\sigma = 2.5eV$, $pp\pi = -0.3eV$
- β^{sp-d} : $sd\sigma = -0.8eV$, $pd\sigma = -1.1eV$, $pd\pi = 0.3eV$
- β^{sp} : $sp\sigma = 1.5eV$

L'effet de l'hybridation $sp-d$ sur la densité d'états en volume est illustré sur la figure 4.3, qui montre la décomposition de la *LDOS* totale en ses partielles d et sp . Cette densité a été tracée pour une structure cfc volumique avec l'ensemble de paramètres canoniques. Afin d'être plus démonstratif, nous introduisons une paramètre de couplage x_{sp-d} variant de 1 (couplage fort) à 0 (sans couplage). x_{sp-d} est tout simplement un coefficient multiplicateur appliqué aux paramètres β définis ci-dessus comprenant les orbitales s et p , tels que $x_{sp-d} = 0$ correspond au calcul de la bande d seule et $x_{sp-d} = 1$ au calcul $sp-d$ complet. La première chose évidente est que la bande d domine largement entre $-5eV$ et $+5eV$. Ceci semble justifier l'argument usuel selon lequel le calcul en bande d seule est suffisant pour étudier les propriétés de cohésion en fonction du remplissage de cette bande. En fait, il n'en est rien si l'on compare la *LDOS* en bande d seule (fig.4.3-d) à la partielle d de la figure 4.3-a. La différence entre les deux courbes signifie que l'effet de l'hybridation est plus complexe qu'on ne l'imagine en général, et qu'il ne se limite pas à modifier le bas et le haut de la bande d , mais qu'il la modifie dans sa globalité. Ceci est dû à des paramètres de couplage $s-d$ et $p-d$ qui sont très forts (ce qui a un sens physique), comme on peut le voir en faisant varier ces paramètres de couplage (et eux seuls) en les multipliant par le facteur x_{sp-d} . Les *LDOS* obtenues pour des couplages intermédiaires entre 0 et 1 et reportées sur les figures (4.3-b) et (4.3-c), illustrent bien comment la partielle d évolue continûment du calcul spd au calcul en bande d seule en abaissant ce couplage.

L'effet de l'hybridation devrait être pris en compte, même pour des bandes d partiellement remplies (cas de l'Ir). Nous allons maintenant étudier cet effet sur les stabilités relatives cfc/hc en volume et en surface cfc (111).

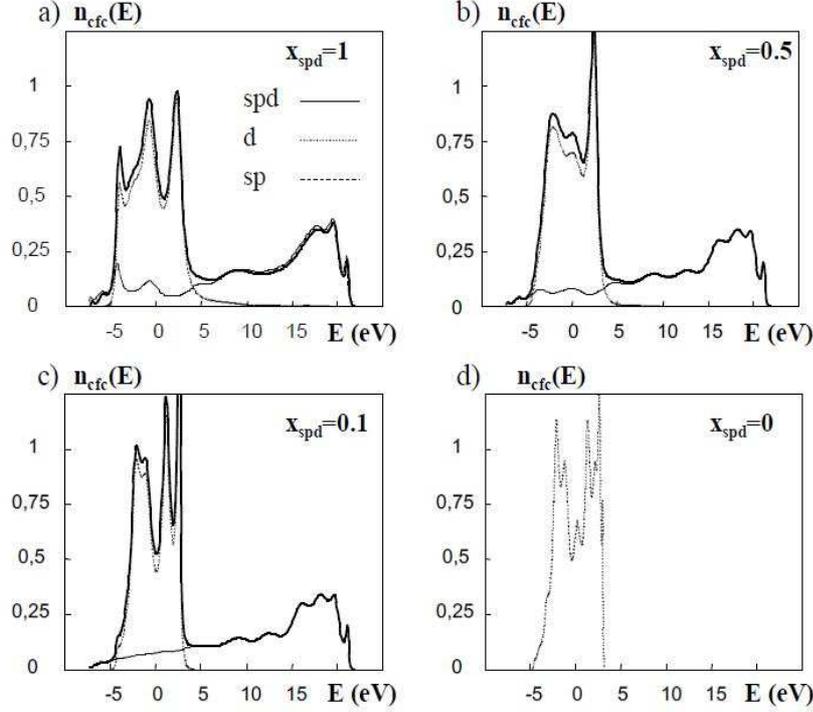


FIG. 4.3 – Influence de l'hybridation $sp-d$ sur la densité d'états totale pour une structure cfc volumique. (a)- Calcul complet $sp-d$; (b et c)- Calcul $sp-d$ en diminuant le facteur de couplages x_{sp-d} ; (d)- Calcul en bande d seule ($x_{sp-d} = 0$).

4.3.2 Stabilité relative d'empilement cfc/hc en volume

Dans la procédure de la méthode de récursion (cf. Chap.2, Sec.2.2.2) (ou la méthode de fraction continue). Nous sommes intéressés par l'évolution de l'énergie en fonction du remplissage électronique de la bande de valence, alors nous avons utilisé les valeurs de paramètres ε^λ et $\beta^{\lambda\mu}$ données dans la section Sec.4.3.1. Il est alors facile de calculer les énergies de bande (éq.4.2 avec $\delta V = 0$) en intégrant les densités d'états locales pour les deux structures cfc et hc volumique.

Leur différence donne la stabilité relative de l'une et l'autre structure en fonction du remplissage. Notons que pour porter les courbes de différences sur une même figure, on a supposé pour le calcul en bande d seule, qu'il fallait ajouter

1 électron (bande s) pour avoir le nombre total d'électrons de valence, en accord avec la configuration électronique de l'atome libre. La comparaison entre le calcul complet en bande spd et le calcul en bande d seule est illustré sur la figure 4.4-(a). La différence d'énergie en bande d avait déjà été calculée par Piveteau et al. [75] et reproduit bien les tendances dans le tableau périodique concernant la stabilité entre les structures cristallines cfc et hc en fonction du remplissage de la bande d comme déjà mentionné dans la réf.[75] (Hf, Re et Os sont hc et Ir, Pt sont cfc). Notre calcul spd est comparable à ce dernier, où on a trouvé la même tendance pour les trois métaux Ir, Pt et Au. On vérifie sur la figure 4.4-(b) que, en ce qui concerne le calcul en bande spd , le résultat est quasiment superposable à celui fait avec la partielle d seulement, en accord avec la densité d'état de la figure 4.3 qui montrait que cette partielle domine complètement la densité totale dans l'intervalle de remplissage [1-11].

La figure (4.4-a) montre que le calcul spd ne change pas qualitativement les résultats de bande d seule pour Ir et Pt qui sont bien cfc plutôt que hc dans les deux cas. Le calcul spd permet de conclure dans le même sens pour Au, ce qui n'était pas possible en bande d seule puisque cette bande est pleine et donc la différence d'énergie nulle. Il convient de rappeler que nous travaillons ici avec un ensemble canonique de paramètres et que nous nous intéressons au terme attractif (énergie de bande). Il est donc intéressant de comparer ces énergies de bande avec les énergies du site obtenu en calculant les énergies totales dans un modèle des liaisons fortes complet. De cette façon, certaines valeurs obtenues par Mehl et Papaconstantopoulos [12] ont été ajoutées aux courbes de fig.4.4-(a). Une tendance similaire est observée en considérant ces calculs d'énergies totales et calculs $sp - d$ qui confirme la pertinence de notre calcul $sp - d$. Du point de vue quantitatif le calcul spd décale les énergies de stabilité vers les plus grandes valeurs d'énergies (renforçant la stabilité de la structure cfc) de façon presque rigide. On peut être surpris par un tel décalage rigide si l'on part avec l'idée (la notre au départ) que l'effet de l'hybridation devrait se faire moins sentir pour Ir que Pt puis Au. Mais ce serait raisonner trop vite. En effet, un tel argument ne peut pas s'appliquer à la comparaison entre calculs en bande spd et calcul en bande d seule, dont on a vu plus haut qu'ils conduisaient à des densités déformées sur toute la gamme d'énergie (et pas seulement en haut et en bas de bande) par la forte hybridation mise en jeu (cf. fig. 4.3). Au contraire, on retrouve bien la tendance induite par notre argument si l'on compare le calcul fait en bande spd totale à celui fait en ne considérant que la partielle d déduite du calcul spd . C'est ce qu'on vérifie sur la figure 4.4-(b) où le calcul fait avec la densité partielle d montre bien que l'effet est sensible pour Au, diminue pour Pt et s'annule pour Ir où les deux courbes se rejoignent, illustrant la faible contribution sp pour ce remplissage.

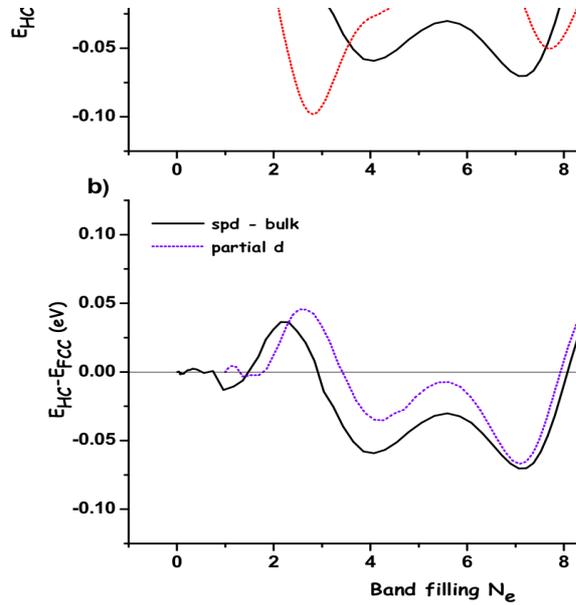


FIG. 4.4 – $E_{hc} - E_{cfc}$ est la différence de l'énergie de bande entre les deux empilements hc et cfc en volume. (a)- Comparaison entre le calcul $sp-d$ et bande d seule. Les valeurs notées par des étoiles correspondent à l'énergie totale calculée sur le modèle complet des Liaisons Fortes [12]. (b)- Nous comparons la différence $E_{hc} - E_{cfc}$ calculée dans le modèle $sp-d$ avec celle de la bande d partielle extraite de ce calcul.

4.3.3 Stabilité relative d'empilement cfc/hc à la surface

En présence d'une surface, les paramètres ε_i^λ et $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ intervenant dans l'Hamiltonien (éq.2.55) sont modifiés en surface mais pas de la même façon. En effet, les variations d'intégrales de saut $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$, (qui varient avec l'environnement atomique) restent faibles pour les surfaces denses dans les systèmes métalliques, comme l'Ir, le Pt et l'Au. Par contre le niveau atomique effectif est décalé en surface par rapport à celui du volume pour des raisons de conservation de la charge en surface. Le niveau atomique, qui correspond au centre de gravité de la bande et qui est ainsi déplacé de manière à ce que soit conservée la charge en surface, est donné par l'équation suivante :

$$\varepsilon_{i,\lambda} = \varepsilon_{0,\lambda} + \delta V_{i,\lambda} \quad (4.3)$$

Alors, la prise en compte de la neutralité en surface nécessite un calcul autocoherent de la charge et du potentiel qui peut être approché convenablement par une condition de neutralité locale. En général, la présence d'une surface compacte (111) modifie sensiblement la densité d'états locale au moins en surface, le plan au-dessous étant similaire à un plan de volume du point de vue de l'environnement atomique autour d'un site, c.à.d ses proches voisins (du moins dans le cadre d'une description au second moment). On peut donc supposer que la condition de neutralité devrait être satisfaite en appliquant le décalage de niveau atomique (éq.4.3) $\delta V_{0,\lambda}$ seulement pour le plan de surface. Cependant il est clair que, si on applique le décalage de niveau atomique dans le plan de surface, les moments d'ordre supérieur à 2 pris sur des sites du second plan sont contenus donc dans $(\varepsilon_{0,\lambda} + \delta V_{0,\lambda})$ et non seulement dans $\varepsilon_{0,\lambda}$. Afin de vérifier l'influence de cette légère modification sur la neutralité de charge du système, nous avons effectué les calculs en prenant d'abord en compte les décalages de niveaux seulement dans le plan de la surface ($\delta V_{0,\lambda}$). Nous avons vérifié ensuite l'effet de la prise en compte des décalages de niveau atomique dans le second plan ($\delta V_{1,\lambda}$), c.à.d le plan sous la surface.

Dans cette optique, nous avons déterminé les décalages de niveaux atomiques dans le modèle de la bande d seule et puis dans le modèle spd pour extraire à nouveau le rôle exact de l'hybridation. Dans un premier temps, nous avons calculé les décalages de niveaux $\delta V_{0,\lambda}$, pour une large gamme de N_e (remplissage électronique) afin de comparer les calculs du modèle bande- d avec les calculs faits avec le modèle $sp-d$, et ensuite de déduire une tendance générale en fonction du remplissage N_e de la bande. Les résultats pour les décalages $\delta V_{0,d}$ de la bande d sont représentés sur les quatre courbes de la figure 4.5, pour une surface régulière cfc (111) et une surface fautée hc. Pour les calculs $sp-d$, chaque décalage calculé correspond à la contribution partielle

de la bande d extraite de la $LDOS$ de la bande spd .

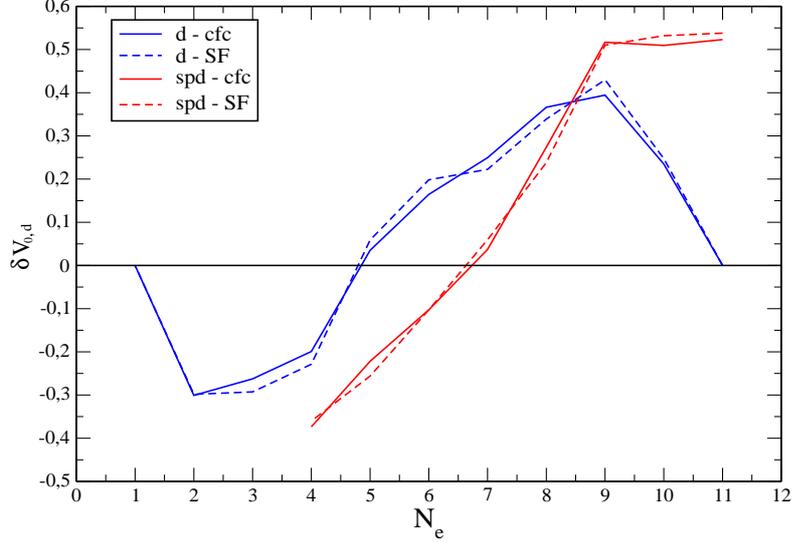


FIG. 4.5 – $\delta V_{0,d}$ est le décalage de la bande d en fonction du remplissage N_e . $\delta V_{0,d}$ est obtenu en appliquant la condition de neutralité au plan de la surface (111). Traits pleins : Calculs pour l'empilement régulier cfc avec les deux modèles $sp-d$ (courbe rouge) et d (courbe bleue). Tirets : Calculs pour l'empilement fauté sur une surface (111), faits aussi avec les deux modèles $sp-d$ (courbe rouge) et d (courbe bleue).

Il est facile de voir, dans le cas de la bande d seule, que le décalage au remplissage $N_e = 11$ (Au) est nul. Mais dans le cas $sp-d$, nous trouvons pour $N_e = 11$ (Au) des valeurs raisonnables de décalage de niveau qui sont du même ordre que celles trouvées pour $N_e = 9, 10$ (Ir, Pt), et donc en accord avec les décalages observés expérimentalement en photoémission de niveaux de cœurs ($\delta^{Ir(111)} = 0.5$ eV, $\delta^{Pt(111)} = 0.4$ eV et $\delta^{Au(111)} = 0.51$ eV) [15, 84]. La comparaison entre les calculs pour les deux surfaces régulière (cfc) et fautée (SF) montre qu'il n'y a pas une grande différence dans tous les cas et les valeurs sont très proches. En fait, cette faible différence montre qu'il serait difficile d'effectuer des expériences fiables de photoémission pour bien identifier une telle faute. Les décalages de niveaux étant connus, l'énergie totale de la faute d'empilement (SF) à la surface (111) peut être calculé. Elle est donnée par la somme des différences d'énergie prises dans chaque plan de même indice des structures cfc et fautée en considérant tous les sites qui, après la création de la faute, sont différents de la structure cfc idéale.

En effet, pour calculer l'énergie totale de la faute d'empilement (SF), ΔE_{tot}^{SF} , nous avons besoin de calculer non seulement les différences d'énergie dans le plan de surface, mais aussi dans les plans sous-jacents qui peuvent ressentir l'influence électronique du plan fauté. En sommant sur tous les sites inéquivalents (ou plans) i , l'énergie totale de la faute d'empilement peut être écrite de la manière suivante :

$$\Delta E_{tot}^{SF} = \sum_i \Delta E_i^{SF} \quad (4.4)$$

où

$$\Delta E_i^{SF} = E_i^{SF} - E_i^{cfc} \quad (4.5)$$

Dans cette approche, nous avons appliqué premièrement l'auto-cohérence de la neutralité de charge par orbitale au plan de la surface ($i = 0$) pour une structure parfaite (surface régulière cfc) et puis une structure fautée (SF). Ensuite, l'énergie pour chaque bande devrait être calculée par l'intégration de la LDOS $n_{i,\lambda}(E)$, tels que :

$$E_0^{emp} = \sum_{\lambda=s,p,d} \int_{-\infty}^{E_F} E n_{0,\lambda}^{emp}(E, \varepsilon_{0,\lambda}^{emp}) dE - \sum_{\lambda=s,p,d} N_{0,\lambda} \delta V_{0,\lambda}, \quad (4.6)$$

et

$$E_{i>0}^{emp} = \sum_{i>0} \sum_{\lambda=s,p,d} \int_{-\infty}^{E_F} E n_{i,\lambda}^{emp}(E, \varepsilon_{i,\lambda}^{emp}) dE \quad (4.7)$$

avec emp correspond soit à la structure cfc ou SF en surface. Dans une première approximation, en considérant seulement les voisins les plus proches des atomes dans le plan sous la surface ($i = 1$), la différence ΔE_1^{SF} peut être prise comme $E_{bulk}^{hc} - E_{bulk}^{cfc}$ et $\Delta E_{i \geq 2}^{SF} = 0$. Les valeurs de ΔE_{tot}^{SF} obtenues de cette manière en fonction du remplissage électronique de la bande sont représentées sur les courbes en traits pleins dans la figure 4.6. Dans la même figure, la courbe des valeurs obtenues dans un calcul de la bande d seule est représentée par une ligne pointillée (courbe bleue). On voit sur cette figure que la structure fautée (SF) est beaucoup plus défavorisée pour $N_e = 9, 10$ lorsque l'hybridation $sp-d$ est prise en compte. Pour $N_e = 11$ (Au), ΔE_{tot}^{SF} est différente de zéro uniquement dans les calculs $sp-d$. En d'autres termes un calcul en bande d seule sous-estime l'énergie liée à la formation de faute d'empilement en surface.

Comme déjà mentionné, la neutralité a été vérifiée plan par plan et il a été remarqué que la neutralité au plan ($i = 1$) en dessous de la surface n'est pas entièrement satisfaite (il y a un petit excès de charge dans ce plan). Pour cela nous avons effectué un calcul complet en tenant compte des décalages de

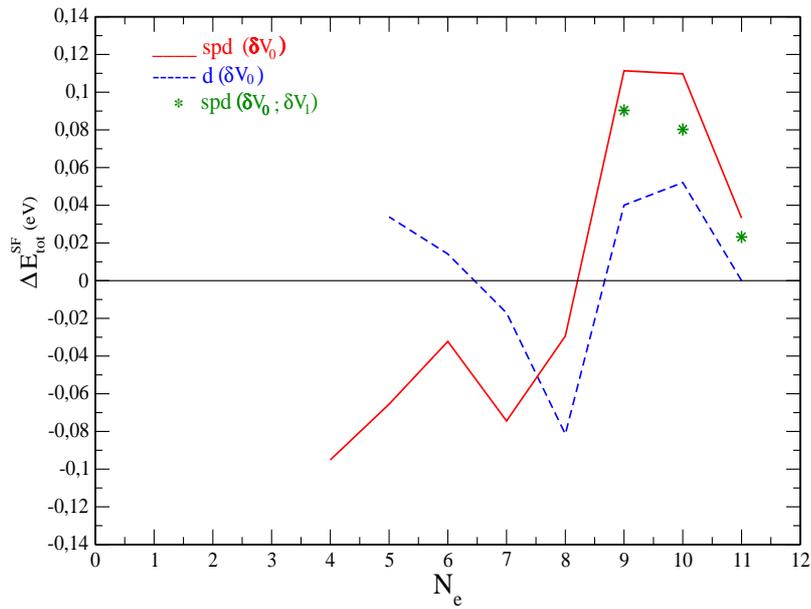


FIG. 4.6 – *Energie de défaut d'empilement (SF) sur une surface (111) en fonction du remplissage électronique N_e de la bande. Comparaison entre les calculs sp-d (courbes en traits pleins et étoiles) et les calculs de la bande d seule (courbes en tirets). Les lignes continues (traits et tirets) correspondent aux calculs faits en tenant compte seulement du décalage $\delta V_{0,\lambda}$ de niveaux au plan de la surface. Les étoiles correspondent aux valeurs obtenues dans les calculs faits en tenant compte des décalages à la surface et au plan en dessous $\delta V_{1,\lambda}$.*

niveaux pour tous les plans. Mais, pour les plans $i \geq 2$ nous avons trouvé que les décalages de niveaux atomiques sont négligeables dans tous les cas, c.à.d à partir de ce plan on a une conservation de charge. Pour le plan $i = 1$ (le plan en dessous de la surface), nous avons trouvé des valeurs non négligeables pour $\delta V_{1,\lambda}$, à titre d'exemple $\delta V_{1,d} = -0.133eV$ pour $N_e = 9$ dans le cas d'une structure normale (surface régulière cfc), et pour $N_e = 9, 10, 11$ nous trouvons le décalage de la bande s compris entre $-0.30 \leq \delta V_{1,s} \leq 0.37$. En revenant aux nouvelles valeurs de $\delta V_{0,\lambda}$, elles ne sont pas significativement modifiées par rapport aux valeurs obtenues dans les premiers calculs (les calculs qui sont faits pour le plan de la surface seulement). Pour augmenter le degré de précision de notre étude, nous avons recalculé les énergies de bande correspondant à ces estimations et par suite l'énergie de la faute est recalculée comme $\Delta E_{tot}^{SF} = \sum_{i=0,2} \Delta E_i^{SF}$. Les trois nouvelles valeurs de cette dernière énergie calculées dans le modèle $sp-d$ pour $N_e = 9, 10, 11$ ont été ajoutées sur la figure 4.6. On y voit bien que toutes les valeurs des énergies de fautes (SF) sont ensuite légèrement réduites (de moins de 0.02 eV), mais cette différence ne change pas du tout les tendances obtenues pour le rôle de l'hybridation $sp-d$ en fonction de remplissage de la bande. Cependant, pour faire des calculs plus précis quantitativement, il serait préférable de prendre en compte les décalages de niveaux dans le plan en-dessous de la surface pour des études structurales mettant en jeu des surfaces.

4.4 Calculs DFT avec la méthode SIESTA

Maintenant, nous allons vérifier la tendance trouvée avec les calculs $sp-d$ par des calculs DFT , avec le code *SIESTA*, qui devraient donner des valeurs numériques plus précises en considérant spécifiquement Ir, Pt et Au. Avant de présenter les résultats obtenus avec *SIESTA*, nous avons vérifié les performances de ce code à l'aide de divers tests sur ces matériaux. Comme tous les codes qui utilisent la DFT , une étape préliminaire est nécessaire : c'est l'étude des propriétés structurales en volume et en surface pour tester les pseudo-potentiels et les bases choisies. Alors, avant d'étudier la faute d'empilement et la tendance trouvée avec les calculs $sp-d$ (en utilisant le modèle des Liaisons Fortes avec la méthode de récursion), nous devons effectuer des tests en vue de l'utilisation de *SIESTA* (c.à.d tester nos choix d'approximations) pour nos systèmes (Ir, Pt et Au) en volume et en surface. La validité des tests se fait sur des propriétés connues des matériaux en volume (paramètre de maille, bulk modulus) et en surface (énergies de surface). Nous rappelons que l'étude de la faute d'empilement n'est pas le but principal de notre travail avec *SIESTA*, mais cette étude présente une étape préliminaire avant

d'étudier les distributions de charges pour les systèmes mixtes basés sur les alliges CoAu (cf. Chap.5).

4.4.1 Cristal massif : Ir, Pt et Au

La première étape de cette étude pour les trois systèmes Ir, Pt et Au, est la génération du pseudo-potentiel et la base adéquate pour la caractérisation de chaque système volumique (paramètre de maille, bulk modulus, énergie de cohésion, structure de bande,). Les meilleurs résultats pour les trois matériaux ont été obtenus en utilisant des pseudo-potentiels relativistes (sans spin-orbite, voir Chap.3 et Sec.3.6.1) de type Troullier-Martins, l'approximation *LDA* pour la densité et une base double- ζ polarisée en prenant en compte les orbitales de valence $6s^1$, $6p^0$ et $5d^{N_d}$, avec $N_d = 8, 9, 10$ pour l'Ir, Pt et l'Au respectivement. Il faut noter que (pour les trois métaux) l'orbitale p n'est pas polarisée et seulement les orbitales s et d le sont. La bande p a été prise en compte pour étudier l'effet de l'hybridation $sp-d$ sur la faute d'empilement et la distribution de charge. Après l'optimisation des paramètres de *SIESTA* (les plus importants étant les rayons de coupure pour les pseudo-potentiels et la base) un bon accord est obtenu pour les trois systèmes massifs avec d'autres résultats (voir le tableau 4.2), mais avec une légère surestimation (attendue en *LDA*) de l'énergie de cohésion qui est définie comme l'énergie à fournir pour dissocier le solide en atomes neutres situés à l'infini les uns des autres. Alors, cette dernière énergie peut être calculée comme la différence entre l'énergie totale de l'état fondamental trouvée avec le paramètre de maille ($a = a_0$) optimisé (voir tab.4.2) et l'énergie de l'atome isolé obtenue à très grande distance, c.à.d quand a tend vers l'infini. Les valeurs du tableau 4.2 sont déterminées numériquement en utilisant un ajustement sur l'équation d'état de Murnaghan [86]. Ce tableau montre d'une part que nos résultats obtenus dans l'approximation *LDA* sont en bon accord avec d'autres travaux et avec les données expérimentales. D'autre part, il montre que la *GGA* conduit à réduire l'énergie de cohésion E_c et à augmenter a_0 par rapport à la *LDA*, ce qui est déjà connu [87] et dû au fait que la *GGA* représente mieux l'inhomogénéité de la densité électronique. Enfin, nous pouvons dire que la *GGA* n'apporte pas d'amélioration suffisamment satisfaisante des propriétés structurales et implique des temps de calculs beaucoup plus longs ce qui n'est pas raisonnable dans le cas de systèmes relativement grands que nous prévoyons d'étudier. Pour cela dans ce travail qui est focalisé sur l'étude des propriétés structurales, nous n'utilisons que la *LDA*. Il faut noter que les résultats de l'Ir (B et E_c) ne sont pas aussi bons que pour l'Au. Ils devraient pouvoir être améliorés avec une meilleure optimisation de la base.

	Au	Pt	Ir	réf.
$a_0(\text{Ang})$	4.07	3.93	3.83	Notre travail
	4.08	3.92	3.84	Exp. [88]
	4.05	3.90	3.82	[89], [90], [91] (LDA)
	4.20	3.97	3.89	[92], [93], [23] (GGA)
$B(\text{Gpa})$	191	296	221	Notre travail
	173	278	355	Exp. [88], [88], [94]
	191	305	420	[89], [95], [96]
$E_c(\text{eV})$	4.30	7.400	10.977	Notre travail
	3.81	5.840	6.9389	Exp. [88]
	4.19	7.347	10.470	[89], [97], [97] (LDA)
	3.02	5.510	7.4600	[98], [98], [99] (GGA)

TAB. 4.2 – Calcul du paramètre de maille a_0 , du module de compressibilité B et de l'énergie de cohésion E_c des métaux Au, Pt et l'Ir pour une structure cfc. Ces résultats sont comparés aux autres calculs théoriques et aux données expérimentales.

Comme on s'intéresse dans ce travail en général, aux propriétés électroniques locales, nous avons étudié l'évolution de la structure électronique lors du passage de l'atome isolé au cristal massif qui est illustrée dans le cas cfc pour chaque matériau (Ir, Pt et Au) sur les figures fig.4.7 et fig.4.8. Dans les calculs des atomes isolés, les cellules utilisées pour les trois métaux sont de l'ordre de 10 Ang de chaque côté. Ces calculs sont faits en utilisant le point Γ pour le maillage de la première zone de Brillouin. Les densités d'états (voir les fig.4.7-a,b,c) de ces systèmes isolés sont calculées avec même paramètre de l'élargissement des pics (smearing) $\sigma = 1\text{eV}$, qui est assez large pour raisons de clarté. L'intégration de ces trois densités donne le nombre d'électrons sur chaque orbitale, par exemple pour l'Au on trouve $N_d = 10$ ($N_{tot}^{eg} = 4$ et $N_{tot}^{t2g} = 6$), $N_s = 1$ et $N_p = 0$. Après cette vérification (pour les trois systèmes), nous avons testé les propriétés électroniques de nos systèmes en volume cfc avec les paramètres optimisés. Dans cette étude volumique, chaque système contient un seul atome par maille élémentaire et la zone de Brillouin est échantillonné suivant la méthode de Monkhorst et Pack [100]. Pour décrire bien cette zone, nous avons pris 14 points k en gardant la même densité de points k suivants les trois directions x , y et z pour les trois systèmes. Cette grille régulière pour chaque dimension de l'espace a été choisie après certains tests systématiques de la convergence. Le calcul avec ce maillage des structures de bandes et des densités d'états électroniques pour chaque système, nous a permis de retrouver

leurs caractéristiques. L'intégration de ces densités nous donne la distribution de charge sur les orbitales sp et d pour chaque système massif et nous permet de vérifier que la charge totale (la somme des populations des deux orbitales sp et d) est bien égale à celle obtenue dans l'atome isolé. Le tableau (tab.4.3) montre les distributions de charge pour chacun de nos systèmes massifs, qui sont obtenues par l'analyse de *Mulliken* (cf. Chap.3, Sec.3.6.4). Ce tableau montre que le découpage entre s et p n'est pas pertinent. Pour cela, nous allons considérer à partir de maintenant les bandes s et p comme une seule bande sp . Dans ce tableau, on voit bien qu'il y a des transferts de charges des bandes d vers les bandes sp dans les trois cas, mais la charge totale est toujours conservée. D'autre part, ceci assure qu'il y a une hybridation entre ces orbitales. L'effet de cette hybridation sera étudié par la suite pour les systèmes Ir(111), Pt(111) et Au(111), dans le but de vérifier et comparer cet effet sur les défauts d'empilements trouvés en *Liaisons Fortes*.

Métal	population électronique				
	s	p	sp	d	$total$
Ir	0.783	0.615	1.398	7.602	9
Pt	0.571	1.116	1.687	8.313	10
Au	0.729	0.756	1.485	9.515	11

TAB. 4.3 – *Distributions de charges sur les bandes sp et d pour les trois cristaux massifs cfc.*

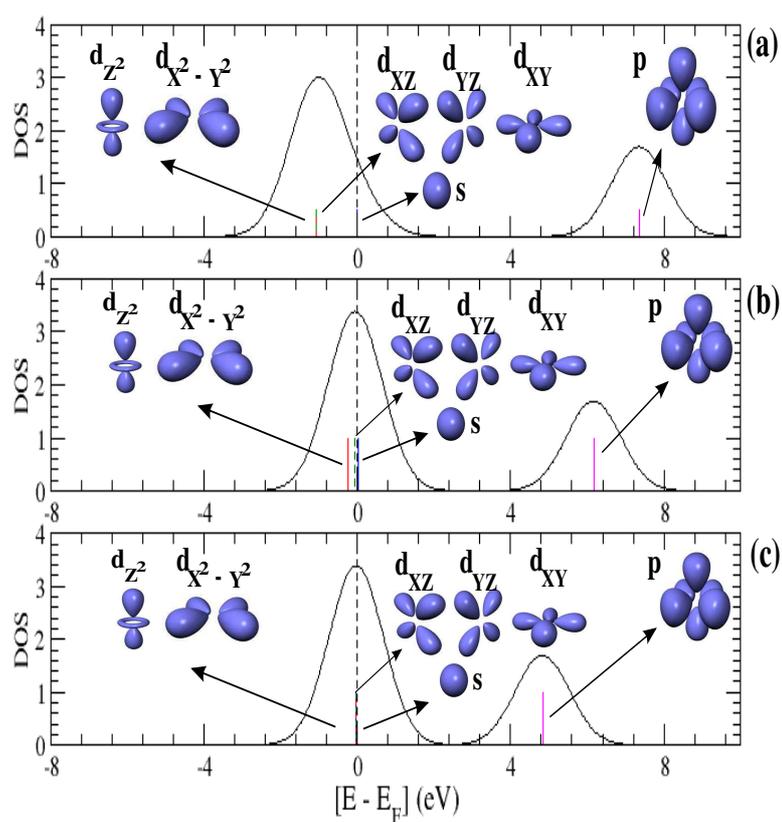
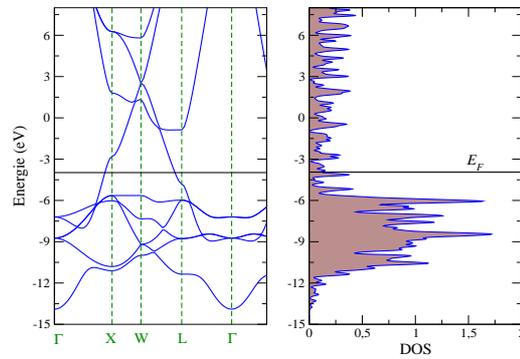
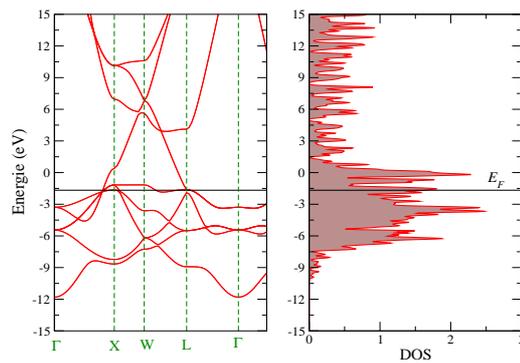


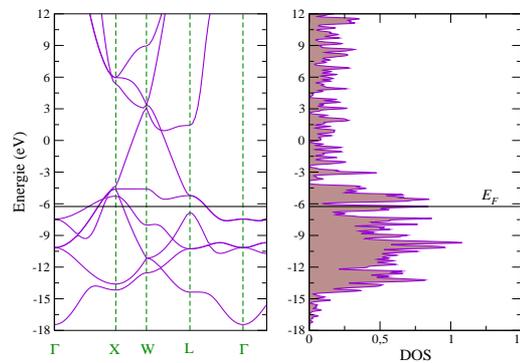
FIG. 4.7 – Densité d'état d'un atome d'au isolé (a), Pt (b) et Ir (c).



(a) Structure de bande et densité d'états totale pour l'Au dans son volume cfc à la distance d'équilibre entre premiers voisins (voir tab.4.2).



(b) Structure de bande et densité d'états totale pour le Pt dans son volume cfc.



(c) Structure de bande et densité d'états totale pour l'Ir dans son volume cfc.

FIG. 4.8 – Propriétés électroniques d'Au (a), Pt (b) et Ir (c).

4.4.2 Etude de surfaces pures

Une surface représente un cristal semi-infini qui est constitué par un empilement régulier de plans cristallins qu'on peut l'obtenir à partir d'un cristal infini en coupant toutes les liaisons entre deux plans cristallographiques adjacents de direction déterminée. Cette rupture des liaisons ou de symétrie par rapport aux atomes de volume peut modifier les forces agissant sur les atomes. En conséquence, il n'y a donc aucune raison que la structure de la surface prolonge celle du volume, sauf si cette configuration de surface présente la plus faible énergie. En général, on a deux types de modifications de la structure de surface par rapport à la structure de volume. Dans le premier cas de modification, appelé relaxation de surface, seule la distance entre plans est modifiée (par rapport au volume) en approchant la surface. Dans le second cas, c'est la structure cristallographique même du plan de surface qui est modifiée, où les atomes se déplacent dans le plan de surface par rapport à un plan équivalent dans le volume en modifiant la maille de surface par rapport au cas d'une surface idéale. Dans ce cas on parle de phénomène de reconstruction de surface. En ce qui concerne la reconstruction, nous avons étudié seulement la stabilité de la surface cfc d'Au(111) reconstruite par rapport à la surface non reconstruite. Avant d'étudier les fautes d'empilements sur une surface (111), la reconstruction et la redistribution de charges en surfaces avec la méthode *SIESTA*, nous avons tout d'abord vérifié la bonne reproduction des énergies de surface avec les orientations cristallographiques principales [(100) et (111)] en respectant les conditions techniques discutées par la suite.

En présence d'une surface, la symétrie de translation n'est plus respectée donc suivant OZ , la direction perpendiculaire à la surface. Dans ce cas nous devons insérer un espace vide afin de préserver la périodicité 3D requise dans les calculs *DFT*. Pour cela, nous utilisons la technique de la supercellule qui est basée sur l'idée de créer un système fictif périodique qui aura la même structure électronique que le système réel. Les systèmes à étudier sont alors représentés par la répétition d'une supercellule (voir figure 4.9) qui est formée d'une succession de films minces (slab) et d'espace vide.

Ces films ou plans atomiques sont empilés selon l'orientation cristallographique choisie pour représenter la surface. Le modèle possède en fait, deux surfaces tout en conservant la périodicité bidimensionnelle. Dans cette étude, il faut s'assurer que la taille du vide est suffisante pour que l'interaction entre les slabs soit négligeable. Pour cela, nous avons fait une série de calculs pour différentes valeurs de taille de la région vide pour s'assurer de retrouver des propriétés caractéristiques d'un système semi-infini. On cherche alors à éviter

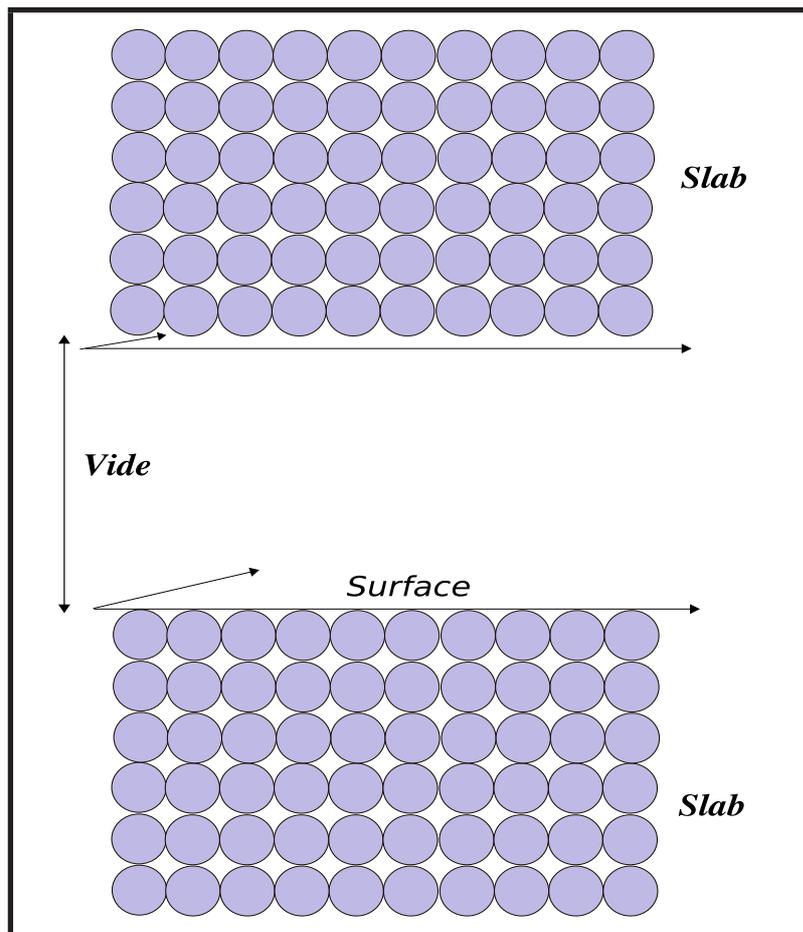


FIG. 4.9 – Représentation de la supercellule.

les interactions entre slabs et à conserver une taille assez petite pour garder des temps de calcul raisonnables. À ce stade, on a testé la convergence (pour les trois systèmes) des résultats en fonction de la taille de la supercellule en utilisant les paramètres de mailles déterminés et optimisés en volume. Le critère adopté dans les convergences des résultats pour chaque système est la variation de l'énergie totale, ce qui implique implicitement la variation de l'énergie de surface. L'optimisation doit se faire conjointement en déterminant la taille de l'espace vide et le slab le plus petit ², qui nous a permis de retrouver des propriétés de volume (au centre de slab) pour les slabs (100) et (111). En effet, nous avons trouvé pour toutes les surfaces et pour les trois métaux qu'à partir de 9 couches nous pouvons retrouver au centre de ces slabs des propriétés de volume (charges, LDOS, paramètre de maille, ...). Mais nous avons préféré, par sécurité adopter des slabs formés de 12 plans atomiques. Après de nombreuses séries de simulations pour optimiser l'épaisseur de la région vide avec ce dernier slab, nous avons trouvé que la taille 15 *Ang* (6 plans vides) est suffisante pour avoir des interactions négligeables pour chaque métal et dans les deux directions cristallographiques (100) et (111). À titre d'exemple, nous présentons sur les figures 4.10-(a) et 4.10-(b) un test de convergence ³ que nous avons fait pour le slab cfc d'Au(111). La figure 4.10-(a) montre que la variation de l'énergie totale de la supercellule de l'Au(111) avec sa taille devient presque inchangé à partir de l'épaisseur 12 *Ang*. Précisément la différence entre l'énergie totale trouvée pour la taille du vide 12 *Ang* et celle trouvée avec la taille 15 *Ang* est 1.3 meV, et entre cette dernière et l'énergie trouvée avec l'épaisseur 18 *Ang* est presque nulle 6×10^{-4} (eV). En plus, sur la figure 4.10-(b) qui représente le potentiel électrostatique moyen, on voit bien que cette taille (15 *Ang*) du plan vide est largement suffisante pour que les interactions entre les slabs successifs deviennent négligeables. D'autre part, pour mener à bien toutes nos simulations nous devons décrire la zone de Brillouin. Pour cela et comme pour notre étude en volume nous avons choisi d'utiliser une grille de points k selon la méthode de Monkhorst et Pack. En effet plus la supercellule est grande et plus la zone de Brillouin qui lui est associée est petite. Autrement dit, ça signifie que la nature du système intervient aussi dans le maillage. En outre, l'augmentation de nombre de points k augmente le temps de calcul mais la bonne précision sur la valeur de l'énergie totale demande un nombre important de points k . Dans le cas d'une surface, on peut réduire la grille à un seul point dans la direction normale à la surface et il suffit de considérer un

²C.à.d le nombre minimum de plans atomiques qui forment le slab avec une épaisseur de l'espace vide très grande (25 *Ang*).

³Ce test a été fait pour chaque métal dans les deux orientations principales de surfaces considérées ici. Dans tous les cas, on a trouvé que l'épaisseur 15 *Ang* de l'espace vide est largement suffisante pour négliger les interactions.

maillage bidimensionnel pour déterminer la convergence. En ce qui concerne nos études de surfaces dans les directions cristallographiques [(100) et (111)] et pour tous les métaux, nous avons trouvé des convergences raisonnables de l'énergie totale avec la grille ($12 \times 12 \times 1$). Un dernier point à noter est que tous nos calculs *SIESTA* ont été faits à la température électronique (pour le smearing de type *Fermi*) 300 K afin de faciliter la convergence.

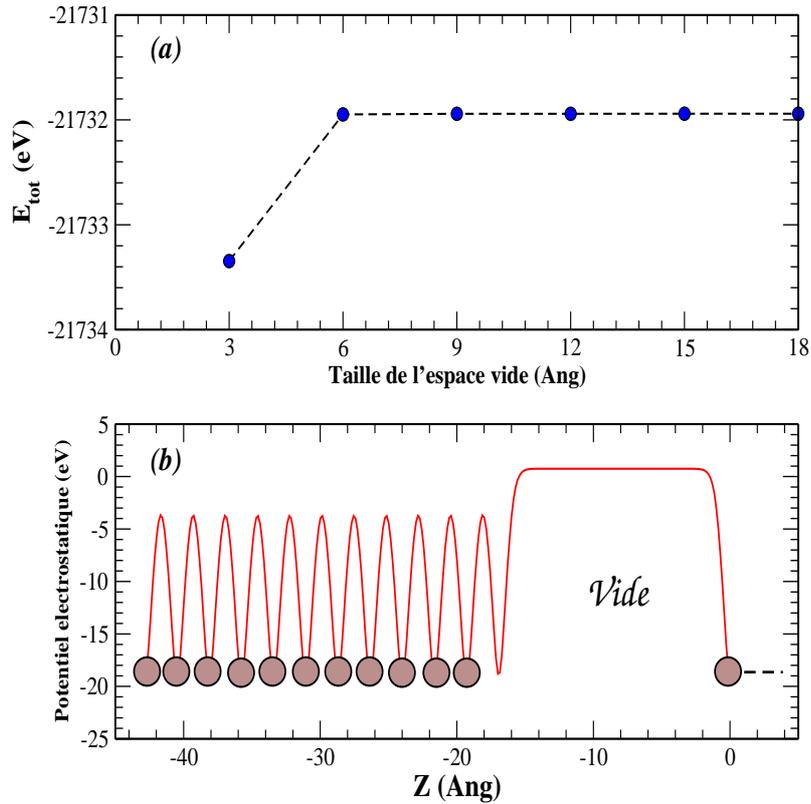


FIG. 4.10 – (a)- Variation de l'énergie totale de la supercellule d'Au cfc (111) en fonction de la taille de la région vide. (b)- Potentiel électrostatique moyen dans la direction OZ normale au slab de 12 plans atomiques d'Au cfc (111) [ABC/ABC/ABC/ABC]. La taille de la région vide entre deux slabs apparaît suffisante pour éliminer toute interaction.

Énergie de la surface Rappelons que le travail de formation de surface défini par un processus de clivage nous a permis d'introduire la quantité γ comme l'excès de densité de grand potentiel. Cette quantité γ nécessaire pour cliver le cristal selon une direction donnée s'appelle l'énergie de surface. Nos supercellules sont décrites dans une configuration symétrique, c.à.d chaque slab formé de N couches a deux surfaces libres, l'énergie de surface pour une telle supercellule s'obtient donc à partir de l'énergie totale de cette supercellule (E_{tot}^{supcel}) et l'énergie par atome du cristal massif E_b :

$$\gamma = \frac{1}{2A}(E_{tot}^{supcel} - nE_b) \quad (4.8)$$

où n est le nombre d'atomes de slab et A est l'aire du plan de surface. Le facteur $1/2$ provient du fait que le slab comporte deux surfaces libres. En utilisant des supercellules formées de 12 plans atomiques⁴ et épaisseur de vide 15 \AA avec le maillage $(12 \times 12 \times 1)$, nous obtenons les énergies de surface suivantes pour les plans principaux pour chaque matériau. Après la relaxation de nos slabs qui a été réalisée par un algorithme de gradient conjugué (CG), nous avons obtenu les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} - \gamma[Ir(100)] &= 3.94 J/m^2; \gamma[Ir(111)] = 3.24 J/m^2 \\ - \gamma[Pt(100)] &= 2.72 J/m^2; \gamma[Pt(111)] = 2.15 J/m^2 \\ - \gamma[Au(100)] &= 1.47 J/m^2; \gamma[Au(111)] = 1.26 J/m^2 \end{aligned}$$

Il faut noter qu'on a trouvé que l'effet de relaxation est très faible et ne dépasse pas quelques pourcents (par exemple : 1%, et 5%, pour l'Au et Pt respectivement), ce qui est déjà bien connu pour les systèmes métalliques présentant des surfaces denses, comme Ir, Pt et Au. Nos calculs des énergies de surface de Pt et d'Au pour les différentes surfaces considérées montrent un bon accord avec les valeurs expérimentales moyennes : 2.49 J/m^2 et 1.50 J/m^2 pour le Pt et Au respectivement [101]. L'énergie de surface expérimentale de l'Ir est 3.05 J/m^2 [101], ce qui montre que l'accord dans ce cas est moins bon mais encore raisonnable pour les applications actuelles sur l'Ir(111) (la faute d'empilement en surface cfc d'Ir (111)). Lorsque l'on considère les différentes orientations cristallographiques, il est logique que la valeur de l'énergie de surface la plus faible est obtenue pour la surface la plus dense (111). Nous observons généralement que nos calculs de l'énergie de surface sont tout à fait satisfaisants par rapport aux valeurs expérimentales moyennes et aux valeurs théoriques obtenues par un calcul complet en liaisons fortes [12]. Arrivé à ce point de vérification de nos simulations, on peut étudier alors la stabilité

⁴Chaque plan atomique contient un seul atome dans le cas d'une surface (100) et 2 atomes pour la surface (111).

relative cfc/hc en volume et en surface (111), et la redistribution de charge en surface d'au(111).

4.4.3 Faute d'empilement : calculs avec SIESTA

La stabilité relative cfc/hc en volume peut être directement déduite du calcul de l'énergie totale des configurations correspondantes. Pour le volume, nous avons rapporté les valeurs de la différence d'énergie totale dans la figure 4.11 pour $N_e = 9, 10, 11$, c.à.d pour l'Ir, Pt et l'Au respectivement.

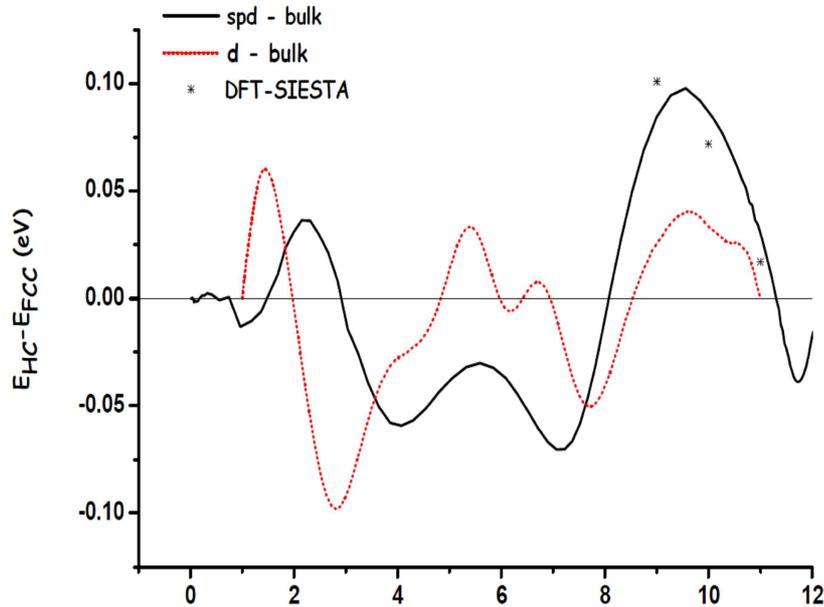


FIG. 4.11 – Différence de l'énergie totale entre les deux structures cfc et hc en volume. Cette figure représente la comparaison entre les valeurs trouvées en calcul sp-d complet et celles trouvées avec la méthode SIESTA.

Ces valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées dans notre calcul *sp-d*, ce qui implique une bonne consistance entre les deux méthodes. La faible valeur de l'Au est aussi tout à fait en accord avec la forte décroissance des courbes de la figure fig.4.11 aux remplissages électronique les plus grands.

Passant aux effets de surface, l'énergie de défaut d'empilement ΔE_{dft}^{SF} est donnée par la différence entre l'énergie totale d'un slab déterminé par deux surfaces libres régulières cfc et l'énergie totale d'un slab pour lequel l'une des deux surfaces libres a été mise dans une position fautée hc :

$$\Delta E_{dft}^{SF} = (E_{tot}^{SF} - E_{tot}^{cfc})/\eta \quad (4.9)$$

où η est le nombre d'atomes par couche du slab ($\eta = 2$ dans notre calcul). Les résultats *DFT* pour la surface (111) avec la relaxation sont représentés sur la figure 4.12 par des croix. On note que notre calcul *SIESTA* montre que l'effet de la relaxation est faible où on a trouvé que l'énergie de défaut d'un système rigide est quasiment égale à celle trouvée pour un système relaxé.

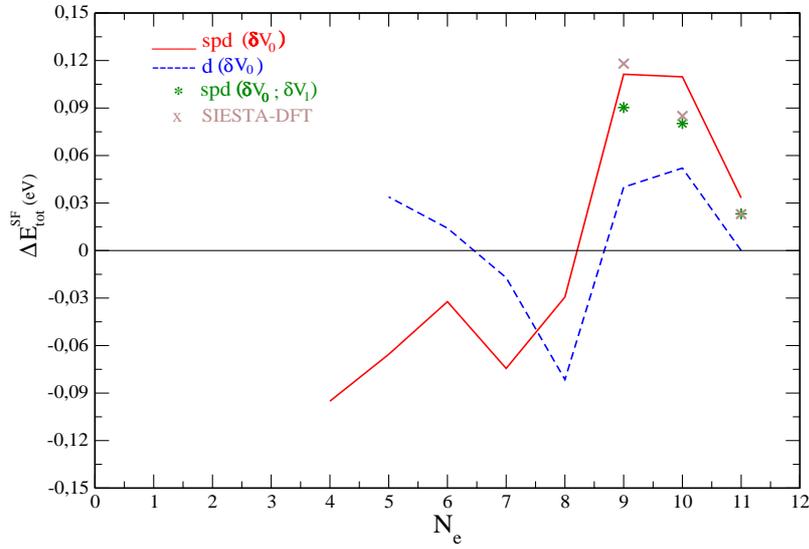


FIG. 4.12 – Différence de l'énergie totale entre les deux structures *cfc* et *hc* en surface. Cette figure représente la comparaison entre les valeurs trouvées en calcul *sp-d* complet et celles trouvées avec la méthode *SIESTA*.

Cette figure montre que nos résultats *SIESTA* et *TB* sont cohérents. Un accord global est donc obtenu entre les deux méthodes en ce sens que les variations d'énergie dues à l'empilement sont assez importantes pour Ir et Pt, et l'énergie de la surface fautée diminue fortement pour les matériaux avec une bande *d* pleine comme l'Or. Comme il a été obtenu pour les calculs *sp-d*, il apparaît également dans les calculs DFT que la différence d'énergie obtenue à la surface est proche de la valeur du volume. Le petit décalage quantitatif entre DFT et nos calculs *sp-d* était attendu puisque la méthode *sp-d* appliquée ici est plus approximative du point de vue numérique et surtout il n'y a pas de contribution répulsive en *TB*. Avec cet petit décalage on peut dire que l'accord est quand même plutôt meilleur que ce qu'on espérait ce qui signifie que

les approximations de ne pas tenir compte du terme répulsif E_i^r ni des relaxations sont justifiées dans notre cas. Dans ce contexte pour Pt et Au, l'accord entre les calculs *DFT* et les calculs *TB*, en tenant compte des décalages de niveau atomique du plan en dessous la surface, est très bonne. Ce dernier effet montre que les calculs *TB* de décalages du niveaux atomiques dans le plan sous la surface devraient être effectivement pris en compte. En comparant l'énergie de défaut d'empilement de l'Ir trouvée dans notre calcul *DFT* avec celle de nos calculs *TB*, on remarque qu'elle est un peu surestimée en *TB* mais elle suit bien le même comportement. Généralement, nous pouvons conclure que dans tous les cas nos calculs *SIESTA* confirment la tendance du rôle de l'hybridation *sp-d* trouvée dans le calcul *TB* complet, surtout pour l'Or. La faible valeur de l'énergie de faute trouvée pour la surface d'Au(111) confirme la raison pour laquelle cette surface présente une reconstruction où coexistent zones cfc et hc en surface.

Puisque l'Or représente une grande partie de ce travail, le reste de ce chapitre est consacré à étudier deux propriétés de la surface d'Au(111). La première est la stabilité de la surface reconstruite par rapport à celle non-reconstruite (111) qu'on ne peut pas étudier avec des méthodes semi-empiriques. La deuxième concerne les caractéristiques électroniques de la surface cfc d'Au(111) non-reconstruite, en préliminaire à notre étude des alliages mixtes (CoAu).

4.4.4 Stabilité de la surface reconstruite de l'Au

La reconstruction de l'Au est basée sur l'alternance de zones cubiques à faces centrées (cfc) poursuivant l'empilement des plans (111) sous-jacents et de zones fautées créant en surface un empilement hexagonal compact (hc). Ces zones sont séparées par des défauts linéaires de discommensuration. Ce motif de base est appelé la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ et il est représenté sur la figure 4.13.

Ce motif est la base de la reconstruction de l'Au(111) dite en *chevrons* ou en *zigzag* présentant un réseau régulier de défauts (coudes) [73]. Dans cette structure, la proportion des sites réguliers (cfc) par rapport aux sites fautés (hc) est 2. Dans notre étude, nous avons fait une étude systématique en dynamique moléculaire classique (en relaxation) de la périodicité de la reconstruction de l'Au(111) en fonction de la contrainte appliquée à un cristallite d'Au. Même si les potentiels semi-empiriques permettent de simuler la reconstruction d'un point de vue de sa structure atomique, ils sont incapables de prédire sa stabilité par rapport à une surface non reconstruite. A fortiori une étude quantitative prédisant la stabilité d'une périodicité par rapport à une autre est impossible. Pour cette raison nous sommes passés aux calculs

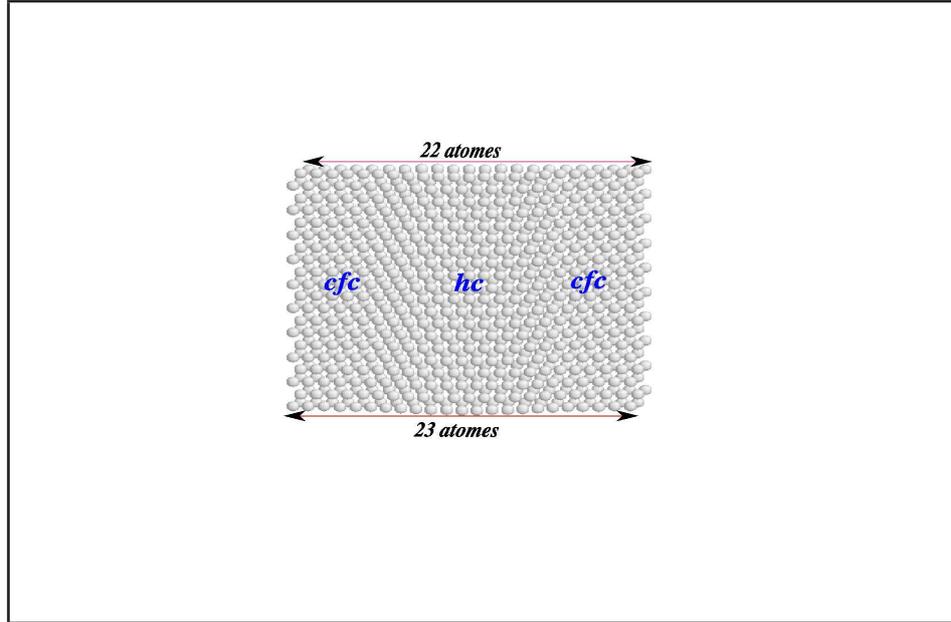


FIG. 4.13 – Motif de base de la reconstruction de l’Au obtenu par une simulation de dynamique moléculaire classique. 2 plans sont présentés, le plan de surface reconstruit et le 1er plan sous-jacent d’Au(111).

plus précis basés sur la structure électronique (*SIESTA*) pour déterminer cette stabilité. En résumé, nous avons utilisé la dynamique moléculaire *TB-QM* pour obtenir les positions atomiques et ensuite on les a utilisées avec la méthode *SIESTA* afin de déterminer la stabilité. Nous avons testé plusieurs périodicités possibles du motif. Nous avons mené l’étude sur la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ nécessitant environ 600 atomes. Pour une plus grande efficacité on a utilisé des configurations déjà optimisées d’un point de vue de la structure atomique et dont on peut évaluer l’énergie par l’intermédiaire du calcul *DFT*.

On obtient la stabilité relative entre les différentes configurations par l’intermédiaire du calcul de l’énergie de surface, c.à.d en cherchant la structure qui a l’énergie de surface la plus petite. L’énergie de surface de la surface reconstruite est calculée de la manière suivante :

$$\gamma^{rec} = \frac{1}{2A} \left[E_{tot}^{supcel}(N) - \frac{N}{N_{at}^{vol}} E_{tot}^{vol} \right] \quad (4.10)$$

où $E_{tot}^{supcel}(N)$ est l’énergie totale de la supercellule constituée de N atomes et délimitée par deux surfaces libres reconstruites. Le deuxième terme E_{tot}^{vol} représente l’énergie totale d’un volume de N_{at}^{vol} atomes. Dans cette étude, nous avons calculé l’énergie totale pour un système d’Au(111) formé de 6 plans et délimité par une surface non reconstruite dans un premier temps puis par une

surface reconstruite dans un second calcul ce qui correspond respectivement à des boîtes 528 atomes et 600 atomes. Nous avons effectué pour référence le calcul pour un volume de 528 atomes. Ceci nous a permis d'évaluer les énergies de surfaces $\gamma_{\nu \times \sqrt{3}}$ et celle de la surface (1×1) non-reconstruite $\gamma_{1 \times 1}$, avec $\nu \times \sqrt{3}$ représentent les différentes configurations pseudo-périodiques ($21 \times \sqrt{3}$; $22 \times \sqrt{3}$; $23 \times \sqrt{3}$, ...). Avec la méthode *SIESTA* nous avons trouvé que la différence entre l'énergie de surface de la surface reconstruite $22 \times \sqrt{3}$ et celle non-reconstruite (1×1) est égale -0.02 J/m^2 . Cette valeur est très faible mais néanmoins négative ce qui explique que la reconstruction de l'Au(111) soit favorisée. Par contre, cette stabilité ne peut pas être déterminée dans les calculs atomistiques (*TB-SMA*), ce qui est montré sur la figure 4.14. Cette figure représente des calculs atomistiques (fig.4.14-(a)) et *DFT* (fig.4.14-(b)) de l'énergie de surface en fonction de θ qui est le recouvrement en monocouches (ML). La figure (fig.4.14-(a)) montre que l'énergie de surface de surfaces reconstruites est plus grande que celle non reconstruite (1×1) et en plus elle augmente toujours en fonction de θ . Mais les calculs *DFT* (fig.4.14-(b)) montrent que l'énergie de surface pour la surface reconstruite $22 \times \sqrt{3}$ est la plus basse. En conséquence, notre étude montre que les calculs semi-empiriques ne peuvent pas prédire la stabilité de la surface reconstruite par rapport à celle non-reconstruite pour l'Au. En revanche, elle montre la faisabilité d'étudier la reconstruction de l'Au en *DFT*. La possibilité de moduler la reconstruction constitue un progrès dans le domaine expérimental de la croissance organisée de nanostructures et l'utilisation de la *DFT* devrait permettre d'étudier cet aspect d'un point de vue théorique.

4.4.5 Caractéristiques électroniques pour l'Au(111)

Bien qu'il ait été précédemment démontré que la charge électronique à la surface est inchangée par rapport au volume, par site et par orbitale [85], il est important de vérifier si cet effet est vérifié dans nos calculs en *DFT*. En effet, la surface d'Au(111) est la surface qui nous intéresse aussi pour étudier la croissance de Co à partir des deux méthodes, *TB* et *DFT*. Pour cela, il faut avant étudier et comparer les caractéristiques de la structure électronique de la surface d'Au(111) obtenues par *TB* en combinaison avec la technique de résursion et par *DFT* avec le code *SIESTA*. Nous avons calculé ces LDOS et elles sont représentées dans la figure 4.15.

Pour la surface, une neutralité de charge par orbitale a été utilisée pour assurer l'autocohérence dans les calculs *TB*. Un nombre de 50 moments a été utilisé dans les calculs *TB* afin d'obtenir des détails suffisants pour faire une comparaison pertinente avec les calculs *DFT*. Notre étude montre qu'il y a un bon accord entre les deux approches *TB* et *DFT*. Nous pouvons

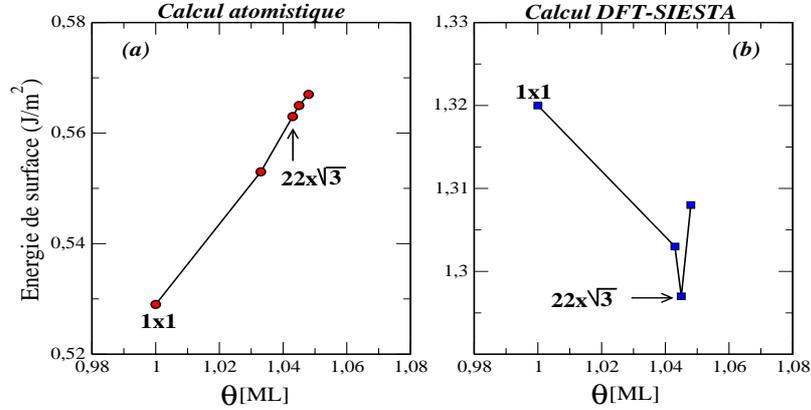


FIG. 4.14 – Calcul de l'énergie de surface des surfaces reconstruite et non-reconstruite. (a)- Énergies de surfaces obtenues dans les simulations atomistiques. (b)- Énergies de surfaces obtenues dans les simulations en DFT (SIESTA).

maintenant comparer la distribution de charge obtenue en appliquant la règle de neutralité par orbitale dans la méthode *TB* et celle sortie de l'analyse de *Mulliken* utilisée dans le code *SIESTA*. Les distributions de charge par orbitale de l'Au (5d, 6s et 6p) dans le cas d'un site en volume et en surface (111) sont données dans le tableau 4.4

Tout d'abord, en s'intéressant uniquement aux résultats *DFT*, il semble que la redistribution de charge entre *s* et *p* est changée légèrement du volume à la surface. Cependant, puisque l'analyse de *Mulliken* peut être trop sommaire pour séparer correctement *s* et *p*, nous pouvons admettre que la condition de neutralité est satisfaite entre les orbitales *d* et *sp* si on rassemble les électrons *s* et *p*. Il est satisfaisant de voir que seulement une petite différence (0.01 électrons) est obtenue entre les distributions de charge *TB* et *DFT* dans cette répartition. Cette petite valeurs d'excès (0.01 électrons) implique que la différence entre les distributions de charge entre le volume et la surface est très faible, ce qui est comparable avec l'étude faite en utilisant le code *FP – LMTO* [97] pour le *Pd*. Ce qui implique que l'atome de la surface a une tendance à gagner des électrons du plan en dessous à cause des liaisons coupées. Ce résultat de notre analyse est aussi comparable avec l'analyse faite au moyen de la méthode *LMTO* par Sawaya et al. [97], où ils ont trouvé que la perturbation de charge due à la surface reste localisée à celle-ci et s'étend peu

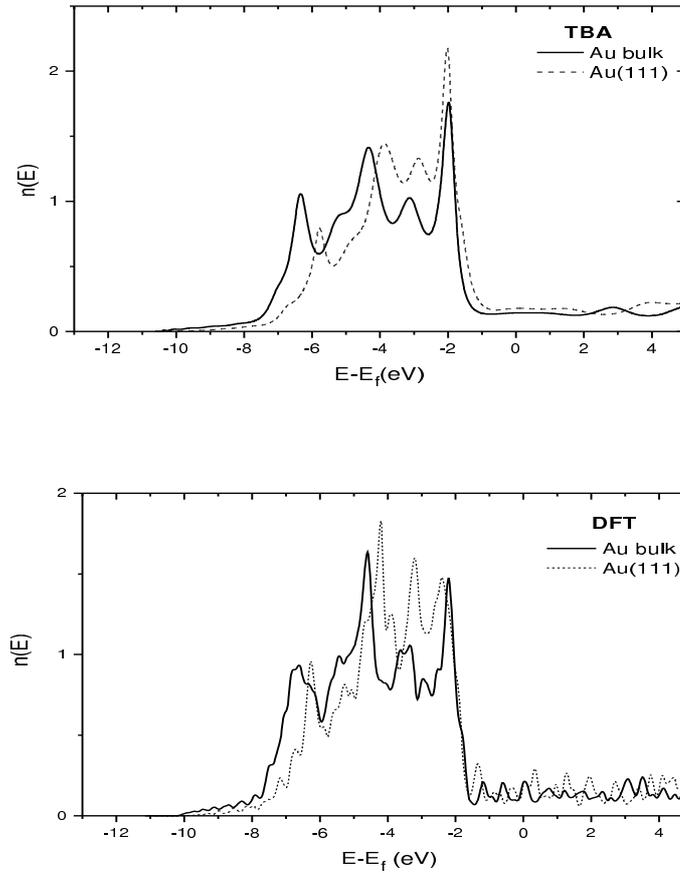


FIG. 4.15 – Densités d'états locale de l'Au en volume (ligne continue) et en surface (111) (lignes pointillées). (a)- Calculs TB en appliquant une règle de neutralité de charge par orbitale ($sp-d$). (b)- Calculs DFT.

type d'orbitale	TB	DFT Au bulk	DFT Au(111)
N_s	0.84	0.73	0.89
N_p	0.50	0.73	0.56
$N_s + N_p$	1.34	1.49	1.45
N_d	9.66	9.51	9.56
N_{tot}	11.00	11.00	11.01

TAB. 4.4 – Populations électroniques par orbitale obtenues avec les calculs TB et DFT, pour un site d'Au en volume et en surface (111). Les orbitales considérées sont $6s$, $6p$ et $5d$. Pour le calcul TB, la neutralité de charge par orbitale est implicite pour qu'il y ait une distribution de charge unique quel que soit le site atomique, en surface et en volume.

vers l'intérieur comme vers le vide. En tous cas, on trouve que la différence de charge entre la surface d'Au (111) compacte et le volume est petite et ne dépasse pas quelques centièmes d'électrons. Notre étude *DFT* valide donc l'approximation d'une condition de neutralité par site et par orbitale pour la mise en oeuvre du *TB*.

Enfin, il est nécessaire aussi de calculer avec les deux méthodes (*SIESTA* et *TB*) le décalge de niveau *d* ($\delta\varepsilon_{surf,d}$) en surface. Malgré l'incertitude sur l'identification de la valeur absolue de décalage du niveau *d* à partir de calculs *DFT*, en raison de l'origine d'énergie flottante, nous pouvons le mesurer sans ambiguïté à la surface des éléments purs puisque les LDOS en volume et en surface sont calculées dans un même cristallite. Dans ce cadre, nous trouvons que $\delta\varepsilon_{surf,d}^{TB} = 0.5$ eV, ce qui est bien comparable avec $\delta\varepsilon_{surf,d}^{DFT} = 0.39$, et en bon accord avec le décalage de niveau du cœur de surface mesuré expérimentalement [84, 15]. Nous allons garder à l'esprit cet ordre de grandeur pour comparer l'effet des ruptures de liaisons pour les alliages dans les deux chapitres 5 et 6.

4.5 Discussion et conclusion

En comparant les calculs atomistique et électronique, on illustre le fait que l'approximation du second moment (*SMA*) est trop sommaire pour le traitement des défauts tels que les fautes d'empilement à la surface des matériaux de la structure cubiques à faces centrées cfc. Un ordre plus élevé de précision dans la structure électronique est nécessaire afin de récupérer les énergies utiles en particulier pour les métaux, de fin de série comme les métaux de transition *5d*. Dans le cas d'Ir, Pt et Au, les différences d'énergie obtenues entre les structures cfc et hc en volume et en surface (SF) sont nulles dans le cadre de la précision de la méthode *TB-SMA*. En plus, la relaxation favorise artificiellement la faute d'empilement à la surface ce qui est contradictoire avec les calculs *TB* étendus à un grand nombre de moments de *LDOS* et avec les expériences. En effet il faut aller vers des descriptions plus précises de la structure électronique, comme les *Liaisons Fortes* avec la technique de fraction continue, pour récupérer un comportement pertinent. Tout d'abord, les détails des LDOS doivent être pris en compte afin de différencier les empilements cfc et hc. Ceci se fait par le prise en compte d'un grand nombre de moments (23 ici). Deuxièmement, l'effet de l'hybridation *sp-d* doit être également pris en compte pour obtenir une valeur conséquente de l'énergie de la faute d'empilement sur une surface (111) de métaux de transition. Notre étude avec la méthode *TB* en combinaison avec la méthode de fraction continue donne

des résultats comparables avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques. Elle apporte en plus une systématique d'étude en fonction du remplissage électronique et permet d'interpréter explicitement les résultats en fonction de l'hybridation $sp-d$.

La croissance Ir/Ir(111) a été largement explorée par les expériences de *Wang* et *Ehrlich* effectuées avec la Microscopie à effet de Champ *FIM* (Field Ion Microscopy, en anglais) [102, 103, 104]. Une étude récente par microscopie à effet tunnel à température variable a permis de quantifier la proportion des îlots fautés (Stacking Faulted Island, SFI) (placés sur des sites hc) et des îlots réguliers (IR) (placés sur des sites cfc) à la surface d'Ir(111) [69]. Plus précisément, l'analyse minutieuse des topographies STM a permis de quantifier la coexistence des deux types d'îlots en termes de rapport de probabilité définie comme étant $P_{SFI}/P_{IR} = (\text{nombre de SFI})/(\text{nombre de IR})$. En accord avec l'étude en FIM et avec des calculs basés sur un formalisme de liaisons fortes en prenant en compte seulement les électrons de la bande d [75], les îlots ayant moins de quatre atomes sont trouvés préférentiellement en SFI. Pour les tailles plus grandes P_{SFI}/P_{IR} reste inférieure à 1 quelle que soit la température de dépôt. Pour ces tailles plus grandes les différences d'énergie entre la SFI et IR sont de l'ordre de 0.081eV/atome en faveur de l'empilement cfc, en accord avec le résultat déterminé théoriquement [105]. Dans le même cadre, l'excès d'énergie de la structure hc en volume relative à la structure cfc (aussi en volume) d'Ir(111) est environ 0.120 eV/atome [105]. Ces valeurs sont assez élevées, ce qui favorise sans ambiguïté la structure cfc pour les systèmes étendus d'Ir (comme les surfaces, les îlots de grandes tailles, ...). Considérant ces dernières valeurs absolues, les énergies de la faute d'empilement (SF) obtenues dans le travail présent pour le modèle $sp-d$ et pour $N_e = 9$ sont beaucoup plus pertinentes que les valeurs trop faibles obtenues dans le modèle en bande d seule. Pour mieux tenir compte des effets de T entrant en jeu dans les expériences on peut utiliser le modèle proposé par *Busse et al* [69], où on calcule la probabilité de présence d'îlots fautés dans un dépôt (voir fig.4.16) qui est exprimée par la distribution de Boltzmann ($P_{SF}/P_{cfc} = \exp((E_{cfc} - E_{SF})/K_B T)$). Notre résultat est comparable avec les résultats trouvés expérimentalement par *STM* pour les dépôts étendus [69]. On voit aussi sur cette figure (fig.4.16) que si on tient compte de l'hybridation $sp-d$ la probabilité de la faute pour l'Au(111) n'est pas égale à 1 et a une courbe de variation plus réaliste contrairement à ce que donne un calcul en bande d seule.

En revenant à nos résultats, on remarque que l'énergie totale de la faute d'empilement déterminée en fonction du remplissage électronique baisse radicalement lorsque $N_e > 10$. Notre étude montre que la faute est largement

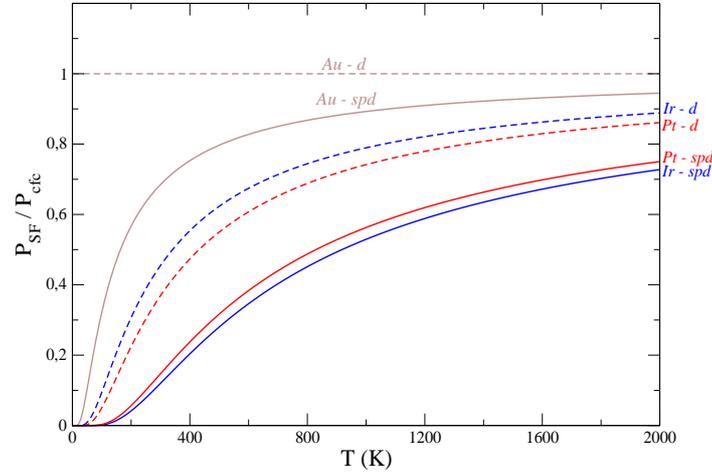


FIG. 4.16 – Probabilité d’avoir un dépôt fauté en surface. Les courbes en trait continu correspondent au calcul *spd* et celles en pointillés au calcul en bande *d* seule.

pénalisée pour l’Ir et Pt, surtout si on prend en considération l’hybridation *sp-d*. Elle demeure moins favorable pour l’Au aussi, mais avec une très faible énergie, ce qui explique la facilité avec laquelle les deux types de terminaisons coexistent dans la reconstruction. L’évolution globale de la propension à la reconstruction de la surface (111) d’un métal peut être discutée en termes de rôle respectif des bandes *sp* et *d* et leur hybridation. Au contraire des électrons *d*, les électrons de bandes *sp* sont délocalisés et les bandes associées sont beaucoup plus étendues. De cette façon, la propension à la reconstruction d’une surface (111) peut aussi être interprétée en termes d’importance de l’hybridation *sp-d* et d’importance des interactions à longue portée dans les LDOS. Ceci est clairement visible par l’extraction de la bande *d* partielle de la LDOS comme mis en évidence dans la Fig.4.4-(b). La comparaison entre la bande *d* partielle et la bande *spd* montre que la contribution *sp* diminue de l’Au à l’Ir pour laquelle l’effet est alors annulé. Ceci est en accord avec l’évolution de la propension à la reconstruction en allant de l’Ir (pas de reconstruction) à l’Au (reconstruction systématique). Pt est un cas intermédiaire pour lequel l’hybridation *sp-d* commence à être importante (fig.4.4-(b)), mais l’énergie de la surface fauté (SF) est encore importante de sorte que sa surface ne reconstruit pas spontanément comme la surface (111) de l’Au.

En conclusion, nous avons décrit un comportement général en fonction du

remplissage électronique qui est soutenu par les observations expérimentales ou les calculs DFT. L'avantage de la modélisation *TB* est sa capacité à donner des tendances générales avec le remplissage de bande avec des arguments fondés sur la structure électronique. Dans le cas du défaut d'empilement sur les surfaces (111), le comportement global en fonction du remplissage de bande suit celui des différences d'énergies hc-cfc en volume de telle sorte que les résultats en volume sur les métaux de transition compacts du tableau périodique peuvent être étendus aux surfaces. Cette tendance est bien supportée par les calculs de DFT. Notre travail montre que l'hybridation *sp-d* joue un rôle essentiel dans la formation des défauts d'empilement aux surfaces des métaux de transition de la fin de série. Il est illustré par le cas des surfaces métalliques de l'Ir, Pt et l'Au. Nos résultats s'appliquent aussi bien aux reconstructions qu'aux couches épitaxiées. De nos observations, une stratégie de travail associant tous les types de calculs en fonction de la complexité et la taille du système peut être établie pour des systèmes complexes. Pour des systèmes de taille environ 100-200 atomes la *DFT* avec *SIESTA* est utilisable seule, mais pour de gros systèmes (comme le système d'Au reconstruit $22 \times \sqrt{3} : 600$ atomes) où la relaxation en DFT nécessite trop de temps la *TB-SMA* peut être utilisée afin d'obtenir des positions atomiques dans une configuration parfaitement relaxée. Ensuite ces positions peuvent être introduites dans le code *SIESTA*. En alternative le *TB* étendu à un grand nombre de moments peut être mis en œuvre moyennant la possibilité de faire des calculs auto-cohérents tenant compte de la modification d'environnement par rapport au volume. C'est cette dernière méthodologie que nous adopterons dans le cas des composés bimétalliques.

Règles basées sur la DFT pour les calculs (TB) dans les composés (CoAu)

Sommaire

5.1	Introduction	93
5.2	Étude préliminaire du Co en DFT	95
5.3	Étude énergétique : choix des configurations	96
5.3.1	Choix de configurations et tests en DFT	98
5.4	Structure électronique des systèmes modèles Co-Au	103
5.4.1	Systèmes mixtes : calculs DFT	103
5.5	Fondements du TBIM et interactions de paires effec- tives	111
5.6	Conclusion	115

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons étudié les défauts d'empilement sur des surfaces (111) de trois métaux (Ir, Pt et Au), en appliquant une condition de neutralité de charge par site et par type d'orbitale pour calculer le décalage de niveau atomique sur des sites de surface d'une manière auto-cohérente. Par contre, cette méthode devient difficile à appliquer dans le cas de systèmes mixtes car il n'y a priori pas de règle triviale concernant les transferts de charges. La seule façon d'établir ce type de règle est alors d'avoir recours à des calculs *ab initio*. Pour cela, nous avons porté notre choix sur l'utilisation de la DFT à l'aide du code SIESTA.

Dans ce chapitre, qui est consacré à l'étude des caractéristiques électroniques et structurales dans les alliages métalliques, nous étudions (avec SIESTA) une série de configurations modèles afin de caractériser le système mixte CoAu en

ce qui concerne sa tendance chimique, les transferts de charges et les moments magnétiques, et ceci d'une manière systématique en fonction de l'environnement chimique. Une fois testée l'adaptation du code *SIESTA* à rendre compte de façon satisfaisante des propriétés essentielles (paramètre de maille, bulk modulus, énergie de cohésion et de surface) du Co (pour l'Au cette vérification est présentée dans le Chap.4), on peut donc vérifier la tendance chimique du système mixte CoAu dans le but de vérifier que notre utilisation du code *SIESTA* rend bien compte notamment de la tendance à la démixtion connue pour CoAu. Pour cela nous avons utilisé un critère simple basé sur un modèle d'interactions de paires de type Ising (TBIM : Tight-Binding Ising Model). Ce modèle a été développé à partir des *Liaisons Fortes* (TBIM) (voir Chap.2, Sec.2.3.2). Des telles interactions peuvent être tirées de notre étude en partant des bilans énergétiques déterminées par le code *SIESTA*. L'intérêt principal du modèle d'Ising est qu'il peut être efficacement mis en oeuvre dans des simulations Monte-Carlo afin de caractériser les phénomènes d'ordre et de ségrégation, à condition que des interactions de paires effectives pertinentes soient utilisées. De ce point de vue, certaines améliorations sont nécessaires pour faire face à des systèmes binaires réalistes formés d'éléments de fin de série de transition, auquel cas on peut se demander :

- ★ Comment la règle de neutralité, qui est dérivée du *TB*, s'étend lorsqu'on prend en compte l'hybridation *sp-d* ?
- ★ Comment un traitement auto-cohérent approprié de la charge change la valeur du paramètre diagonal δ_0 (où $\delta_0 = \varepsilon_{0d}^{Au} - \varepsilon_{0d}^{Co}$, est la différence entre les niveaux atomiques *d* d'Au et du Co, voir Chap.2, Sec.2.3.2) en un paramètre effectif δ entrant dans le calcul des interactions de paires (qui sont à peu près proportionnelles à δ^2), au-delà des conclusions réalisées à partir de traitements simplifiés sur des modèles analytiques [106] ?
- ★ Comment un calcul complet des interactions de paire, incluant la partie répulsive et non seulement le terme attractif comme dans leur dérivation d'origine, modifie leur comportement ?
- ★ Comment le magnétisme et l'hybridation *sp-d* changent les caractéristiques principales des interactions de paires ?

Afin de répondre à toutes ces questions, nous déterminons les LDOS et les interactions de paires pour une configuration donnée en utilisant la *DFT*. En outre, les propriétés magnétiques d'un matériau sont, de façon générale, très sensibles à l'environnement atomique local, pour cela dans ce travail nous avons étudié cette propriété et son effet sur les propriétés structurales et électroniques du système mixte CoAu.

Le plan de ce chapitre est le suivant. Après avoir vérifié l'utilisation du code *SIESTA* pour le Co, nous allons présenter la modélisation de la structure

de différentes configurations chimiques du système mixte CoAu (dissolution de l'impureté, structure ordonnée de type L_{10} ou dépôts) et leur étude énergétique. En second lieu, nous étudions les propriétés électroniques et magnétiques (densités d'états, population de *Mulliken*) pour chaque configuration chimique. En d'autres termes, on étudie la variation de charge sur chaque site atomique en fonction de l'environnement afin d'établir une règle de transfert de charge que nous appliquerons ensuite dans des algorithmes de type liaisons fortes. Finalement, nous vérifions qualitativement et quantitativement la tendance du système considéré à préférer la séparation de phase plutôt que la formation des phases ordonnées.

5.2 Étude préliminaire du Co en DFT

L'étude du système mixte CoAu avec le code *SIESTA* nécessite une étape préliminaire de caractérisation (paramètre de maille, bulk modulus, énergie de cohésion et de surface) de chaque élément tout seul en son volume et en surface. Autrement dit, il faut vérifier la performance de notre génération du pseudo-potential et de la base. Pour l'Au cette étape est déjà décrite en détail dans le Chap.4 et nous allons maintenant présenter celle du Co en volume et en surface afin de passer au système mixte CoAu.

Étude du Co massif et Co(0001) Le travail concernant la génération du pseudo-potential et l'optimisation de la base est plus délicat dans le cas du Co. De plus le choix de l'approximation du terme échange et corrélation n'est pas trivial. Pour le cobalt une base DZP a été utilisée pour représenter les orbitales 4s, 4p et 3d. Nous avons testé différentes possibilités en nous basant notamment sur les travaux de M. Wierzbowska et al. [107] et de F. Aguilera-Granja et al. [108] qui ont utilisé respectivement l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les tests se font essentiellement sur la bonne reproduction des données structurales ainsi que magnétiques telles que les moments de spin. Le Co étant de structure hexagonale compacte, une optimisation supplémentaire est à réaliser sur le rapport c/a des paramètres de maille. Nous avons finalement opté pour des pseudopotentiels relativistes de type Trouillier-Martins. Nous avons pris la configuration électronique (4s² 4p⁰ 3d⁷) utilisée généralement, et nous avons choisi d'utiliser l'approximation LSDA pour la densité. Pour le Co en son volume, nous avons utilisé un maillage de la zone de Brillouin équivalente à $14 \times 14 \times 14$ pour une cellule hexagonale primitive. La comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature est reportée dans le tableau 5.1. Nous voyons bien sur ce tableau que nos résultats sont en bon accord avec

les autres résultats (expérimentaux et théoriques). De plus, ce tableau montre que la différence entre les résultats déterminés avec la LSDA et la GGA est faible. Cette petite différence nous a convaincus d'adopter la LSDA. En outre l'utilisation de la GGA implique des calculs plus lourds. La propriété cohésive de l'état fondamental du Co volumique a été déterminée en calculant l'énergie de cohésion ¹. Pour ce faire, l'atome de Co isolé a été simulé dans une boîte de l'ordre de 1nm dans les trois directions pour éviter une interaction avec les atomes dans les cellules voisines. Nous avons trouvé que l'énergie de cohésion de Co égale 6.55 eV. Elle est supérieur par 2.1 eV à la valeur expérimentale [109], mais elle est comparable avec des calculs théoriques. Il est intéressant de remarquer que la surestimation de l'énergie de cohésion [il faut mettre Réf.] par rapport à l'expérience est un effet bien connu de la LDA, et une amélioration notable peut être prévue dans l'approximation GGA. En particulier dans la description de l'atome Co libre, nécessaire comme un système de référence pour l'énergie de cohésion et d'adsorption, l'énergie d'échange et corrélation devient importante car le gradient de la densité des électrons est grande. Cependant, R. Pentcheva et M. Scheffler [110] dans leur étude de Co/Cu(001) en comparant différentes structures du point de vue énergétique, ont trouvé que les énergies absolues ne sont pas si importantes et les tendances qualitatives sont identiques dans le cadre de la LDA et de la GGA. D'autre part, la LSDA a également montré son efficacité dans d'autres études impliquant Co et Au [111, 112, 113]. Concernant le Co massif il est intéressant de vérifier la stabilité de la phase magnétique par rapport à un Co bulk paramagnétique. Le calcul donne $\Delta E^{bulk}(ferro - para) = -1.402eV/atome$, ce qui implique que la phase ferromagnétique est bien la plus stable.

Arrivés à ce point, il nous reste à vérifier la performance de notre choix du pseudopotentiel et de la base pour la surface Co(0001) en calculant l'énergie de surface définie comme un excès d'énergie dû à la présence d'une surface. L'énergie de surface calculée pour un slab formé de 8 couches atomiques et 5 plans vides (optimisés de la manière décrite dans le Chap.4, Sec.4.4.2) est 2.70 J/m². Cette valeur est comparable avec la valeur moyenne trouvée expérimentalement 2.55 J/m².

5.3 Étude énergétique : choix des configurations

Nous présentons dans cette partie les différents types de structures considérées pour le système mixte CoAu en volume et en surface qui vont nous servir dans la suite pour une caractérisation systématique de la structure électronique en fonction de l'environnement local. Nous allons également en déduire

¹La manière de calculer cette quantité est déjà décrite dans le Chap.4

Méthode	paramètre de maille a (Å)	c/a	Bulk modulus (GPa)	Moment magnétique $M_s(\mu/atom)$	Réf.
LDA - SIESTA	2.42	1.616	248	-	notre travail (sans spin)
LSDA - SIESTA	2.47	1.63	203	1.82	notre travail (avec spin)
GGA - FLAPW	2.50	1.62	221	1.60	[114]
LSDA - VASP	2.43	1.61	-	1.50	[115]
GGA - VASP	2.49	1.58	-	1.61	[115]
GGA - VASP	2.49	1.62	-	1.59	[116]
Expérience	2.51	1.62	191	1.72	[109]

TAB. 5.1 – Paramètres de différents calculs DFT et propriétés principales déterminées pour Co massif.

les paramètres énergétiques (pour chaque système) qu'on pourra utiliser dans le cadre du modèle *TBIM* afin de calculer les interactions de paires effectives qui vont nous permettre d'étudier les effets d'ordre chimique en fonction de la structure électronique. À ce stade, deux effets importants sont à prendre en compte : la relaxation et le magnétisme. En général, la présence d'un défaut comme une surface ou impureté, cause un déplacement des atomes voisins au défaut, pour cela il sera intéressant d'étudier l'effet de cette relaxation notamment sur les énergies finales. Dans ce travail l'effet de la relaxation a été étudié pour les systèmes considérés en utilisant la méthode de gradient conjugué (*CG*) implémentée dans le code *SIESTA*. L'effet du magnétisme a été aussi étudié pour chaque système. Autrement dit, nous déterminons les paramètres énergétiques d'une configuration avec et sans prise en compte du spin², en prenant toujours Co^{bulk} magnétique comme référence et on calcule la configuration CoAu avec et sans polarisation en spin. Ces deux effets seront discutés dans le calcul de terme d'interaction de paires en fin de chapitre et par suite dans la détermination de la tendance chimique. D'autre part, il faut noter que pour le système traité en volume, comme la dissolution de l'impureté et la structure ordonnée $L1_0$, des conditions périodiques sont systématiquement appliquées dans toutes les directions. Mais, pour le cas du dépôt de Co sur la surface d'Au(111), le système a été traité comme une supercellule (les conditions périodiques sont appliquées seulement suivant OX et OY)³ avec une

²Les notations *para* et *ferro* utilisées dans ce chapitre représentent respectivement l'étude *paramagnétique* et *ferromagnétique*.

³La technique de la supercellule est décrite dans le Chap.4, Sec.4.4.2

épaisseur de vide de l'ordre de $1nm$ qui a été trouvée suffisante pour éviter l'interaction entre les slabs.

5.3.1 Choix de configurations et tests en DFT

Dissolution de l'impureté En ce qui concerne la dissolution de l'impureté, on a adopté les deux configurations Au(Co) et Co(Au) représentant respectivement une solution riche en Au et en Co. Le système Au(Co) contient un seul atome Co inclus dans une matrice d'Au fcc, et dans l'autre cas l'impureté Au est incluse dans une matrice de Co hcp (en respectant la terminaison ABAB) Dans cette étude (dissolution de l'impureté), on doit vérifier l'effet des conditions périodiques pour savoir s'il y a interaction entre l'impureté et son image. Pour cela, et dans le cas d'impureté Co, on a étudié et testé la tendance chimique avec deux boîtes de tailles différentes (443 et 666). La première boîte (443) est formée de 3 couches et contient 48 atomes, et la deuxième (666) est formée de 6 couches et contient 216 atomes. La figure 5.1 montre ces deux boîtes d'Au fcc (en respectant l'empilement ABC) contenant l'impureté de Co. Mais dans le cas de l'impureté d'Au nous avons étudié la tendance chimique seulement pour une boîte 443 du Co pour deux raisons : dans le cas Au(Co), les deux boîtes ont quasiment la même énergie de solution et au niveau des valeurs numériques de ces énergies la différence est très faible (tab.5.2). En plus, la boîte 666 nécessite des calculs particulièrement coûteux surtout dans le cas du Co magnétique.

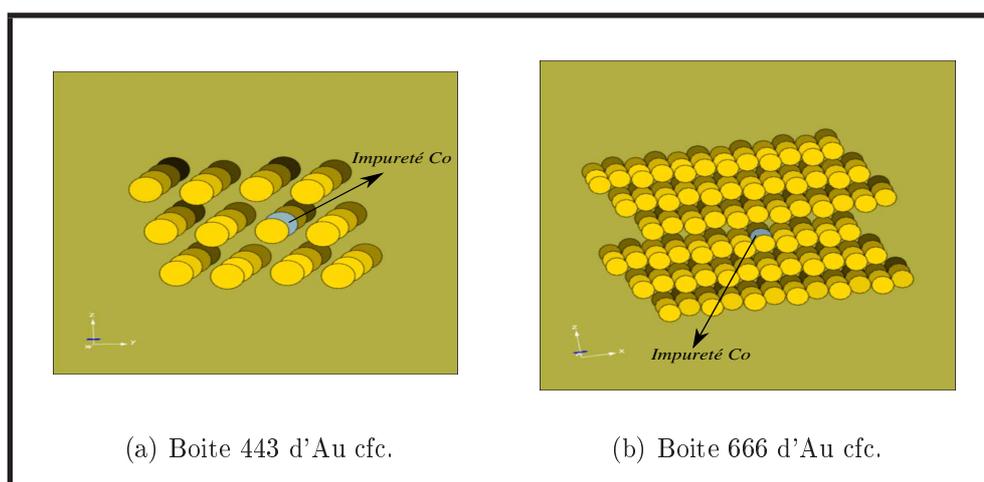


FIG. 5.1 – Une impureté du Co dans une matrice d'Au.

Pour toutes les boîtes, un maillage $14 \times 14 \times 14$ de la zone de Brillouin a été

utilisé afin d'obtenir des structures de bande électroniques précises et lisses. L'étude de la tendance à l'ordre ou à la démixtion dans le cas de la dissolution peut être caractérisée dans un premier temps à partir de l'énergie de solution de l'impureté. Pour une solution très diluée $X(Y)$ (ici une seule impureté Y est plongée dans une matrice X composée de $N - 1$ atomes), l'énergie de solution s'écrit de la manière suivante :

$$E_{sol}(Y \text{ en } X) = E_{tot}(Y \text{ en } X) - (N - 1)[E_{bulk}(X)] - E_{bulk}(Y) \quad (5.1)$$

où N est le nombre total d'atomes du système. Les énergies de solution, avec et sans prise en compte du spin, calculées pour les deux configurations Au(Co) et Co(Au) rigides et relaxées sont données respectivement dans le tableau 5.2. Dans le cas de l'impureté de Co [Au(Co)] (voir tab.5.2), on remarque que la différence entre les énergies de solution $E_{sol}^{(para,ferro)}$ obtenues pour les boîtes 443 et 666 est faible. Ce qui implique que l'interaction entre l'impureté et son image est raisonnablement négligeable dès la première boîte (443). Pour la suite nous utilisons donc la boîte (443), dans le cas de Co(Au).

E_{sol} - Au(Co) (eV)	boîte (443) rigide	boîte (443) relaxé	boîte (666) rigide	boîte (666) relaxé
configuration <i>paramagnétique</i>	1.9379	1.7546	1.9963	1.8094
configuration <i>ferromagnétique</i>	0.8255	0.7326	0.8324	0.7458
E_{sol} (eV) - Co(Au) <i>ferromagnétique</i>	0.9168	0.8361	---	---

TAB. 5.2 – Énergie de solution pour le système d'impureté de Co dans une matrice d'Au et Au dans Co.

Le tableau 5.2 montre clairement que la relaxation diminue sensiblement les valeurs des énergies de solution dans les deux cas dilués. De plus, on remarque que l'influence de la relaxation sur le cas paramagnétique, où la différence $\Delta E_{sol}(rigide - relax)$ est de l'ordre $\sim 18\%$ dans le cas d'impureté de Co et $\sim 16.6\%$ dans le cas d'impureté d'Au, est plus importante que celle sur le cas ferromagnétique où $\Delta E_{sol}(rigide - relax)$ est de l'ordre de $\sim 9\%$ et $\sim 8\%$ dans les deux cas, impureté de Co et d'Au respectivement. Pour Co dilué dans l'Au, on peut également remarquer une diminution de l'énergie de solution lorsqu'on prend en compte l'effet du magnétisme. Dans le cas de l'impureté Au dans Co, la configuration paramagnétique pour une matrice de Co n'a pas

de sens physique et elle n'a pas été considérée. Donc l'effet du magnétisme est de diminuer la tendance à la démixtion ou inversement de renforcer la tendance à l'ordre. Enfin, on note que les valeurs des énergies de solution sont comparables avec les valeurs trouvées par *Chado et al.* [117] et en bon accord avec les données expérimentales [118].

Alliage ordonné CoAu $L1_0$ Nous avons considéré une phase hypothétique parfaitement ordonnée à l'équiconcentration ($Co_{0.5}Au_{0.5}$), construite sur réseau cfc. Ce système a une structure quadratique simple et il est formé par une succession de plans purs d'Au et de Co selon la direction quadratique [100]. Dans ce système, toutes les paires de premiers voisins interplans sont mixtes. On peut effectuer deux sortes d'optimisation de la structure ordonnée $L1_0$: paramètre moyen dans une structure cfc ou optimisation d'un paramètre c/a si on prend en compte une tétragonalisation. Dans ce travail, on a utilisé la première méthode d'optimisation en cherchant l'énergie la plus stable avec des paramètres de maille moyens de l'alliage Co-Au suffisants pour notre phase hypothétique. La figure 5.2 montre que l'énergie minimale de la phase ordonnée CoAu- $L1_0$ cfc correspond au paramètre moyen 3.80 Ang équivalent à la moyenne des paramètres des métaux purs.

Rappelons que la phase ordonnée $L1_0$ de l'alliage CoAu n'existe pas en réalité et que nous l'utilisons ici en tant que configuration pour une étude systématique de la structure électronique en fonction de l'environnement local des atomes. L'énergie de formation d'alliage ordonné du système s'écrit alors :

$$E_{L1_0}(al.ord) = [E_{tot}(CoAu) - N_1 * E_{bulk}(Au) - N_2 * E_{bulk}(Co)]/N_p \quad (5.2)$$

où les énergies de bulk de l'Au et du Co sont calculées dans leurs structures d'origine (cfc pour l'Au et hcp pour Co). N_1 et N_2 représentent respectivement le nombre d'atomes d'Au et du Co dans ce système mixte. Le système étudié est formé de 12 couches, et chaque couche contient 1 atome (donc $N_p = 12$). Notre système donc contient 6 atomes d'Au ($N_1 = 6$) et 6 atomes de Co ($N_2 = 6$). L'énergie de formation de la phase ordonnée $E_{L1_0}(al.ord)$ (tab.5.3) est calculée en appliquant la condition périodique sur le système CoAu avec le maillage $14 \times 14 \times 2$. Le tableau 5.3 montre que l'effet du magnétisme diminue fortement l'énergie de formation (la différence d'énergie est de l'ordre $\sim 44.7\%$).

Dépôt de Co/Au(111) non reconstruit Dans notre étude de structure électronique et de transferts de charge dans le système mixte Co/Au nous avons étudié seulement le cas de la monocouche de Co sur l'Au(111) pour introduire les effets de variation d'environnement géométrique (liaisons coupées

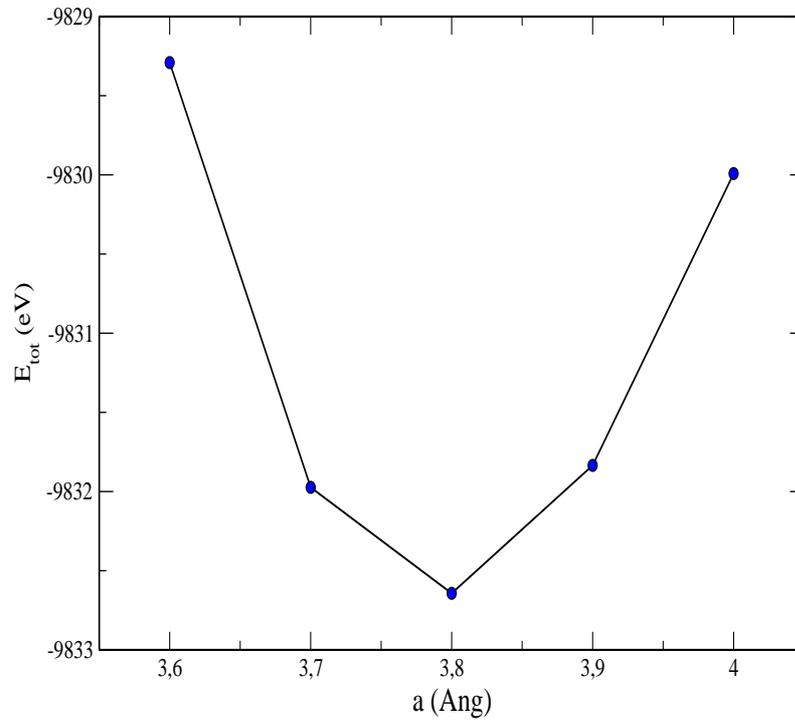


FIG. 5.2 – Énergie totale de la structure $CoAu-L1_0$ en fonction du paramètre de maille moyen.

E_{L1_0} (eV)	CoAu
configuration <i>paramagnétique</i>	0.698
configuration <i>ferromagnétique</i>	0.251

TAB. 5.3 – Énergie de l'alliage $CoAu L1_0$.

aux surfaces). Dans le cas d'un dépôt de Y (une couche complète, 1 atome ou îlots) sur un substrat X , on calcule l'énergie d'adsorption de la manière suivante :

$$E_{ads} = [E_{tot}(Y/X) - E_{tot}(slab_X) - n_s E_{tot}(Y_{isol})]/n_s \quad (5.3)$$

où $E_{tot}(Y/X)$ est l'énergie totale du système mixte formé de substrat X et n_s atomes d' Y adsorbés, et $E_{tot}(slab_X)$ est l'énergie totale de substrat nu contenant N atomes. $n_s = 4$ dans cette étude de dépôt d'une monocouche sur le substrat d'Au(111) de $N = 36$ atomes (9 couches et chaque couche contient 4 atomes). $E_{tot}(Y\text{-isolé})$ est l'énergie de l'atome Y libre (calculée par dilatation du volume vers l'infini). Les valeurs des énergies d'adsorption sont données dans le tableau 5.4.

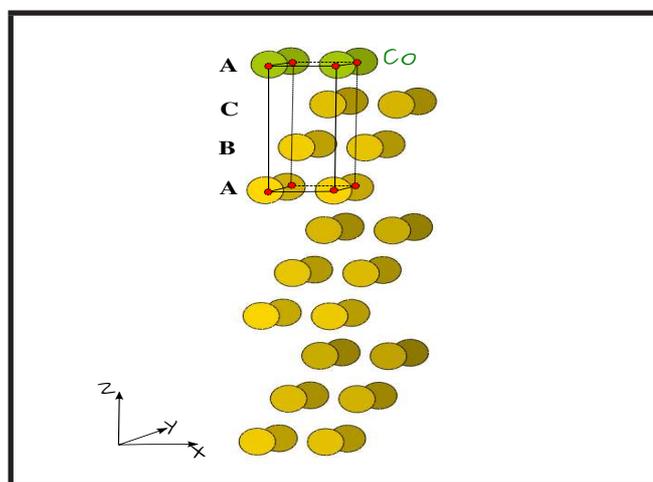


FIG. 5.3 – Une couche complète du Co déposée sur un substrat d' $Au(111)$ formé de 9 couches.

E_{ads} (eV)	1ML Co/Au(111) rigide (i.e paramètre d'Au)	1ML Co/Au(111) relaxé en Z
configuration <i>paramagnétique</i>	-3.7582	-4.0639
configuration <i>ferromagnétique</i>	-5.0855	-5.2660

TAB. 5.4 – Énergie d'adsorption de $Co/Au(111)$.

Dans le cas du dépôt d'une monocouche de Co , on remarque (tab.5.4) que la différence $E_{ads}^{para} - E_{ads}^{ferro}$ (~ 1.3) sans relaxation reste quasiment la même

(~1.2) avec relaxation, ce qui implique que l'effet de relaxation n'a pas un effet important sur cette différence énergétique. Par contre le magnétisme a un effet important sur l'énergie d'adsorption. On note que dans cette étude la relaxation a été appliqué selon la direction Z tandis que les conditions périodiques sont appliquées suivant OX et OY .

5.4 Structure électronique des systèmes modèles Co-Au

5.4.1 Systèmes mixtes : calculs DFT

A- LDOS et décalage de niveau d ($\varepsilon_d - E_F$) Nous présentons d'abord les modifications des LDOS en fonction de l'environnement chimique dans le cas ferromagnétique dans l'alliage en volume pour les deux limites diluées [Co(Au) et Au(Co)] et la phase ordonnée $L1_0$. Les LDOS pour les deux directions de spin (up et down) sont représentées dans la figure 5.4 et les LDOS moyennes qui en résultent dans la figure 5.5. Dans chaque cas, la LDOS pour chaque espèce est présentée (par exemple : dans le cas d'impureté diluée dans une matrice, les LDOS représentées sont pour l'impureté et ses voisins immédiats de la matrice). À titre de comparaison, les LDOS de Co pur et d'Au pur en volume ont été aussi représentées en lignes pointillées. Notons que, pour éviter les problèmes liés à l'origine de l'énergie flottante dans le code SIESTA, toutes ces LDOS ont été référencées à l'énergie de Fermi. Évidemment, c'est la contribution de la bande d qui apparaît comme la plus importante et la plus perturbée par l'alliage. Les déformations correspondantes de la LDOS sont celles attendues, c.à.d le fort rétrécissement des bandes d'impuretés dans les deux cas dilués, bien que cela ne conduise pas à une bande d'impureté séparée en raison de la valeur plutôt faible du paramètre de désordre diagonal, tandis que la LDOS d'un élément de matrice de ses premiers voisins est presque imperturbée. Dans le cas de l'alliage $L1_0$ la déformation est plus complexe en fonction de la direction de spin.

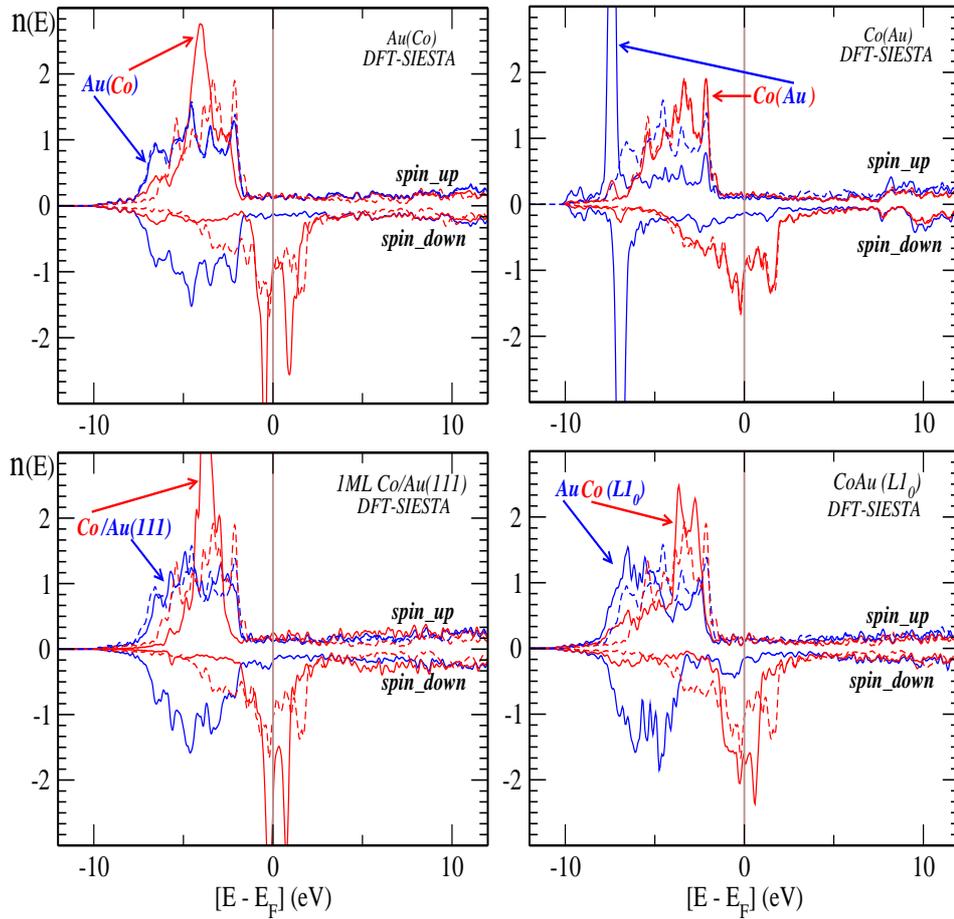


FIG. 5.4 – Co(lignes rouges) et Au(lignes bleues) : Densités d'états locales des systèmes mixtes Co-Au calculées à partir du code SIESTA dans le cas ferromagnétique, pour chaque orientation du spin. Les LDOS volumiques correspondantes sont représentées en lignes pointillées. Les énergies sont référencées au niveau de Fermi de chaque système.

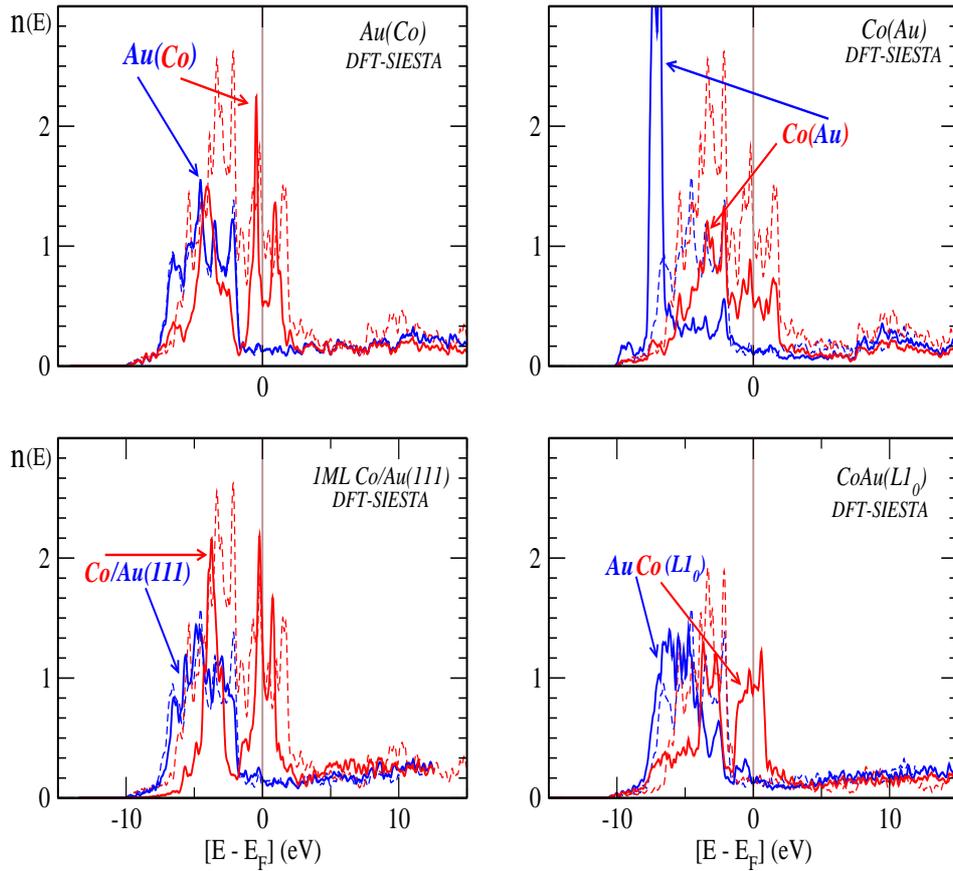
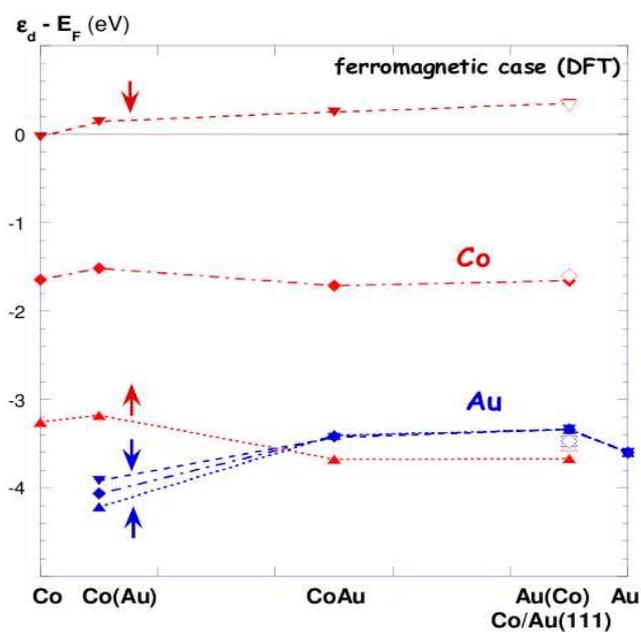


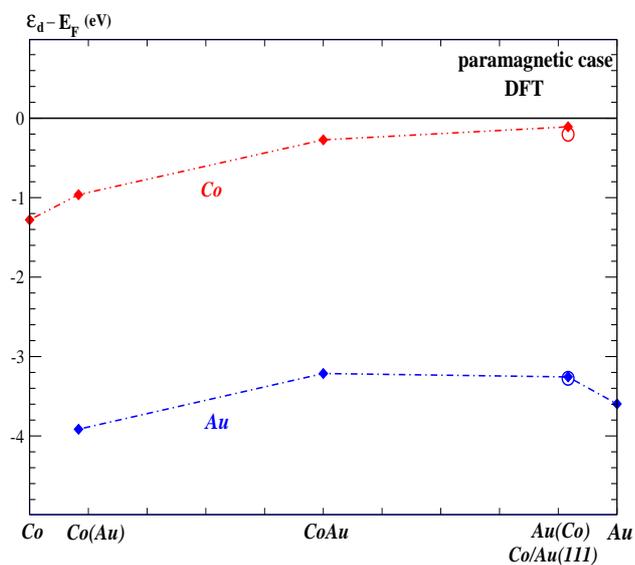
FIG. 5.5 – *Co* (lignes rouges) et *Au* (lignes bleues) : densités d'états moyennes des systèmes mixtes *Co-Au* calculées à partir du code *SIESTA* dans le cas ferromagnétique, pour chaque orientation du spin. Les LDOS volumiques correspondantes sont représentées en lignes pointillées. Les énergies sont référencées au niveau de Fermi de chaque système.

À première vue, on n'observe pas de décalage significatif des LDOS de Co en fonction de la concentration d'Au, mais pour l'Au on trouve un petit décalage positif. Ceci est encore plus clair dans la figure 5.6-a dans laquelle nous traçons les décalages de niveau d en fonction de la concentration de l'alliage. En effet, on trouve que le déplacement est presque négligeable dans le cas de Co où la bande d n'est pas pleine, quelle que soit la direction de spin (up ou down), alors qu'un décalage positif de l'ordre 0.7 eV est observé pour la bande d complètement remplie (Au).

On peut se demander quelle est l'influence possible du magnétisme sur ces observations. Dans ce but, nous avons aussi tracé les LDOS calculées dans le cas paramagnétique sur la figure 5.7, et les décalages correspondant du niveau d sur la figure 5.6-b. On peut voir que la différence de comportement entre Co et Au dans le cas paramagnétique n'a rien à voir avec le remplissage de la bande d car le décalage du niveau d du Co est trouvé encore plus positif (1.2 eV) que celui de l'Au. L'indépendance en fonction de la concentration du décalage de niveau d du Co dans le cas ferromagnétique moyen est alors dû à l'existence de deux bandes de spin séparées, qui subissent des décalages opposés, négatif pour la direction de spin *up* et positif pour la direction de spin *down*, qui se neutralisent mutuellement en faisant la moyenne du décalage de ce niveau d . Il convient de noter que la valeur du décalage moyen du niveau d de l'atome de Co dans le cas ferromagnétique relativement au niveau de Fermi (-1.6 eV) diffère significativement de celui du cas paramagnétique (entre -1.3 eV et -0.1 eV). Finalement, afin d'avoir une idée sur l'influence de la rupture des liaisons à la surface, nous présentons les LDOS et les décalages du niveau d sur les figures 5.4-5.7 pour le cas particulier d'un système de dépôt d'une monocouche de Co sur un substrat d'Au(111), Co/Au(111) étant l'objet de nombreuses études expérimentales par rapport à ses applications potentielles. On constate d'après les LDOS que le système Co/Au(111) est un peu similaire au cas du volume dilué Au(Co), avec une bande d du Co très étroite, ce qui est maintenant lié à la rupture des liaisons à la surface. Comme la concentration de l'Au du système Co/Au est très proche de celle du cas dilué Au(Co), nous avons choisi d'inclure les résultats de décalage de niveau d à la même concentration d'Au que celle du système dilué Au(Co). Comme on peut voir sur la figure 5.6 cela semble être pleinement justifié car les décalages correspondants du niveau d sont presque impossibles à distinguer de ceux du système dilué Au(Co), ce qui confirme aussi que les décalages chimiques (environ 1eV), dûs à la variation d'environnement chimique, surmontent ceux dûs aux liaisons coupées à la surface (comme le cas ici du Co/Au(111)).



(a) Co ferromagnétique.



(b) Co paramagnétique.

FIG. 5.6 – Décalages du niveau atomique d (par rapport au niveau de Fermi) en fonction de la concentration en atomes d'Au dérivés des calculs DFT pour les atomes de Co (ligne rouge) et d'Au (ligne bleue). Les symboles vides se réfèrent au système Co/Au(111).

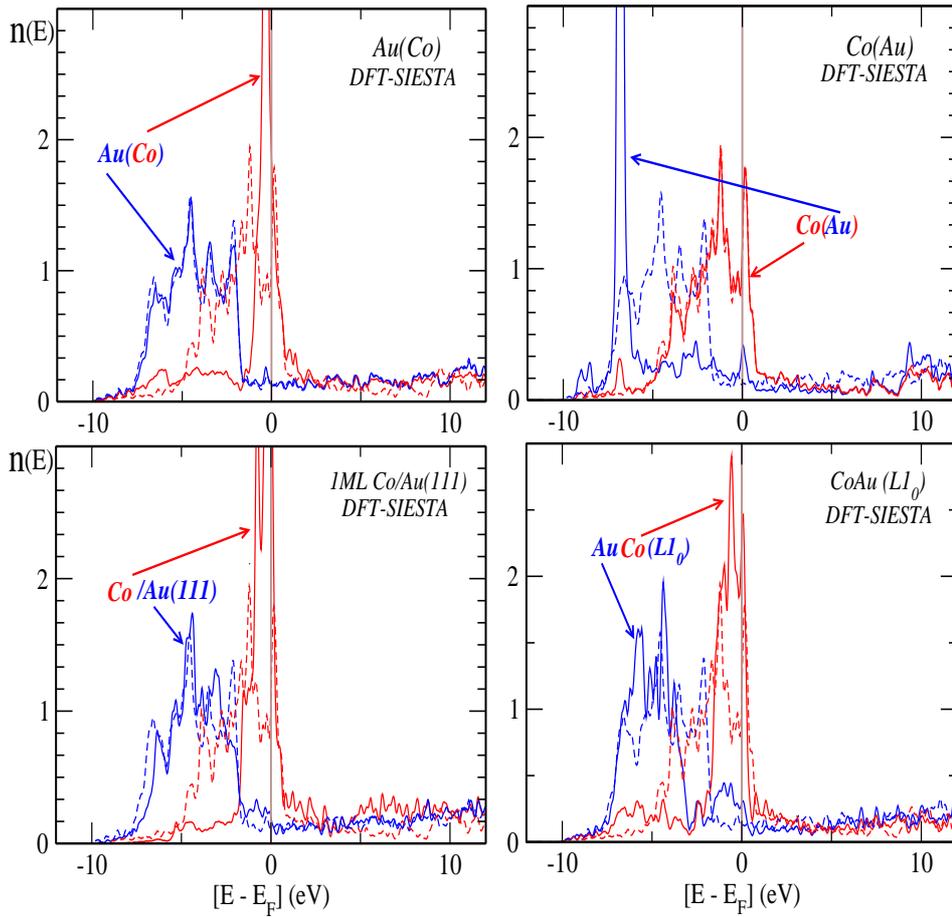


FIG. 5.7 – Co(lignes rouges) et Au(lignes bleues) : densités d'états moyennes des systèmes mixtes Co-Au calculées à partir du code SIESTA dans le cas paramagnétique, pour chaque orientation du spin. Les LDOS volumiques correspondantes sont représentées en lignes pointillées. Les énergies sont référencées au niveau de Fermi de chaque système.

B- Redistributions de charges Nous rappelons que dans ce travail nous nous intéressons principalement à établir une règle pour la redistribution de charge lorsqu'un environnement chimique est modifié dans un métal, tout en formant des solutions solides métalliques ou des alliages. Comme expliqué ci-dessus, les charges sur les orbitales sont extraites d'une analyse Mulliken et nous avons réuni les orbitales s et p en une orbitale sp équivalente. Les redistributions de charges sont représentées dans la figure 5.8 en fonction de la concentration d'Au, en utilisant la même convention que les décalages du niveau d , en particulier en ce qui concerne la manière d'inclure le système Co/Au(111) à la même concentration que celle du cas volumique dilué Au(Co) (qui est confirmée par les similitudes des charges correspondantes sur les deux atomes de Co et Au). Les résultats présentés ici sont seulement pour le cas ferromagnétique. À partir de la comparaison de l'évolution parallèle de la charge totale sur un site d'Au et un site du Co, il semble qu'aucun transfert de charge ne se produit entre les deux espèces quelle que soit la concentration (cela ressort clairement de la charge totale constante $sp-d$ de l'Au, ce qui indique que le petit excès observé pour le Co dans la limite dilué Au(Co) et lié à un excès de la charge sp_{up} est un artefact dû à l'incertitude de l'analyse de Mulliken). Si on analyse donc l'évolution de la charge sp partielle et d séparément, on voit que là encore, les deux sont quasi-constantes pour l'atome magnétique Co alors qu'un petit transfert de charge (environ 0.4 électrons) de l'orbitale d à sp est observé aux faibles concentrations d'Au. Toutefois, on peut conclure qu'un traitement autocohérent de la charge dans le système CoAu doit obéir à une règle de neutralité qui doit être strictement observée par espèce, et dans une moindre extension (mais raisonnable) par orbitale. Gardons à l'esprit que pour une généralisation de cette règle, l'amélioration de l'analyse de charge devrait être réalisée, par exemple en appliquant un traitement ultérieur de la densité de charge plutôt qu'une analyse trop sensible aux bases telles l'analyse de Mulliken utilisée dans SIESTA.

C- Variation des propriétés magnétiques locales avec l'environnement chimique La répartition des charges locales permet également de suivre l'évolution du moment magnétique local en fonction de l'environnement chimique. Nous avons donc calculé à partir des populations de Mulliken le moment magnétique local défini comme la différence de charge locale entre les populations de spin up et $down$ aux sites atomiques d'Au et Co dans les différentes configurations considérées. Ce moment magnétique est décomposé en ses éléments constitutifs d , sp et spd dans la figure 5.9 pour les deux atomes Au et Co, où la contribution principale de toute évidence provient de la bande d . Le résultat principal est une forte augmentation du moment magnétique de Co avec la formation d'un alliage, de $1.82 \mu_B/at.$ en volume pur à $2.45 \mu_B/at.$ pour

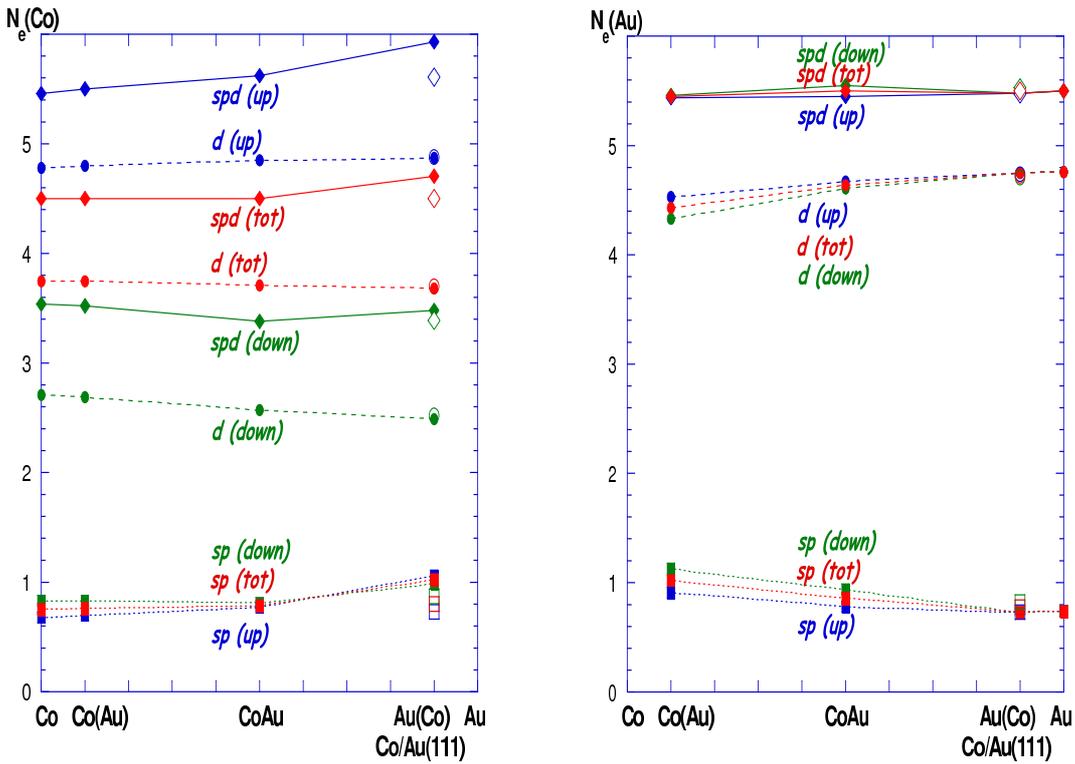


FIG. 5.8 – Distribution de charge en fonction de la concentration des atomes d'au, pour chaque orientation du spin pour les deux sites atomiques Co (à gauche) et Au (à droite). Les symboles vides se rapportent au système Co/Au(111).

l'impureté de Co dans un volume d'Au. Cette augmentation avec le changement de l'environnement chimique est un effet bien connu [119, 120, 121] et est attribuée à l'affaiblissement de l'interaction d'hybridation entre l'atome de Co et ses voisins lorsqu'il est enrichi avec des atomes métalliques de la fin de série de transition (ici Au). Dans le cas de dépôt d'une monocouche sur l'Au(111), le moment magnétique ($2.20 \mu_B/at.$) est augmenté d'environ la même quantité par rapport au Co en volume. Cette augmentation de moment local dans les monocouches est connue pour être due à l'interaction d'hybridation réduite avec les atomes du substrat (ici l'or), à la réduction de la dimension (rupture de liaisons) et de l'épitaxie lorsque une couche complète est tendue à un paramètre de maille plus grand que son réseau naturel ce qui mène à un comportement se rapprochant de celui de l'atome libre [120, 121]. Le moment magnétique local de l'impureté diluée est cependant légèrement plus élevé que celui de la monocouche ce qui signifie que l'effet le plus important à l'origine de l'augmentation du moment magnétique local est ici le changement de l'environnement chimique, c.à.d l'enrichissement des voisins en Au. Afin de mieux différencier l'effet chimique de l'abaissement de la coordination, nous avons calculé le moment magnétique local sur un atome d'impureté de Co adsorbé sur une surface d'Au(111) et nous l'avons trouvé $2.76 \mu_B/at.$. Cette fois l'effet des liaisons coupés devient plus important. En ce qui concerne les atomes d'Au au voisinage de ceux de Co, on voit sur la même figure qu'ils restent globalement non magnétiques quelle que soit la concentration, même si cela est dû à l'annulation entre les petits moments magnétiques qui apparaissent sur les orbitales d et sp avec des signes opposés ($\pm 0.2 \mu_B/at.$ quand l'Au est dilué dans la matrice du Co). Par contre, un petit moment magnétique global subsiste encore sur ces atomes d'Au pour les configurations $L1_0$ et Co/Au(111) en accord avec les mesures réalisées expérimentalement en Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons X (X-ray magnetic circular dichroism, en anglais) dans les multicouches Co/Au(111) [122]. Comme une bonne cohérence est obtenue entre nos résultats et la littérature connue, nous pouvons donc conclure ici que notre analyse de charge simple, basée sur les populations de Mulliken est assez fiable.

5.5 Fondements du TBIM et interactions de paires effectives

Le résultat de l'analyse des LDOS issues de *SIESTA* nous donne des informations utiles sur les fondements du modèle *TBIM* (*Tight-Binding Ising Model*), concernant à la fois la fiabilité de la règle de neutralité de charge locale qui est utilisée pour calculer les interactions de paires et la valeur ef-

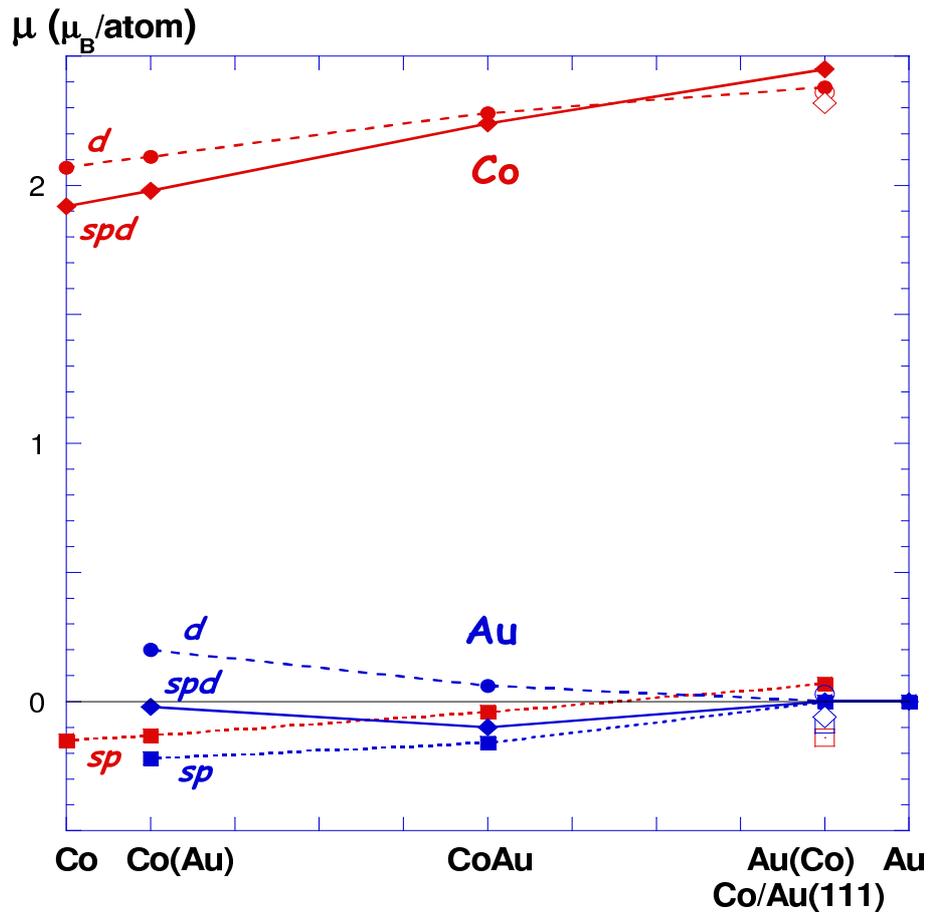


FIG. 5.9 – Variation du moment magnétique local par atome (Co en rouge et Au en bleu) et par orbitale (sp, d et spd) en fonction de la concentration des atomes d'Au. Les symboles vides se rapportent au système Co/Au(111).

fective du paramètre de désordre diagonal à utiliser pour les calculer dans le cadre de notre travail avec l'approximation *TB*. Les calculs *DFT* nous permettent également de calculer ces interactions directement. Ceci nous permettra par l'intermédiaire de la *DFT*, d'une part de tenir compte de la partie répulsive négligée jusqu'à présent [123], et d'autre part d'identifier le rôle joué par l'hybridation *sp-d* qui est important à la fin de la série de transition et le magnétisme qui peut être essentiel pour les alliages à la base de Co.

Le premier résultat essentiel de l'étude précédente est la conclusion qu'un traitement autocohérent de la structure électronique du système CoAu conduit à une règle de neutralité de charge locale, qui est une hypothèse fondamentale pour dériver un modèle d'Ising effectif permettant de décrire les processus d'ordre et de ségrégation [123, 7]. Ceci est d'autant plus important qu'il a été démontré qu'un traitement non auto-cohérent conduirait à des résultats complètement opposés, en particulier concernant la nature des éléments qui ségrègent à la surface des métaux de transition.

Calculs des termes V Nous pouvons calculer les interactions de paires effectives du *TBIM* (cf. Chap.2, Sec.2.3.2) directement à partir des bilans énergétiques définis ci-dessus, tels que : les énergies de solution (impureté Au, Co(Au) ou impureté Co, Au(Co)) [tab.5.2], l'énergie de formation d'une phase ordonnée (L_{10}) [tab.5.3].

Ces calculs d'ordre de grandeur des énergies d'alliage mises en jeu nous permettent entre autres choses de vérifier la tendance chimique (ordre ou désordre) du système CoAu en déterminant le terme d'ordre V (voir éq. 2.72) donné par le modèle d'Ising comme :

$$V = \frac{1}{2}(V^{AuAu} + V^{CoCo} - 2V^{AuCo}) \quad (5.4)$$

où V^{AuAu} , V^{CoCo} et V^{AuCo} sont les interactions entre les diverses espèces chimiques restreintes aux premiers voisins dans les éléments purs et dans l'alliage. Ce terme V rend compte de la tendance du système à favoriser soit les paires hétéroatomiques ($V > 0$) soit homoatomiques ($V < 0$). Dans ce type de modèle d'Ising, cette interaction est multipliée par un facteur Z^{i-f} caractéristique des configurations initiale et finale de l'étude. Nous rappelons ici les cas qui sont utilisés dans ce travail :

1- Le premier concerne la dissolution d'une impureté (Co,Au), issue de son propre volume, dans un volume (Au,Co). Dans ce cas l'énergie de solution du

système mixte CoAu (Co(Au) ou Au(Co)) se réduit à :

$$E_{sol}^{[(Co(Au)ouAu(Co))]} = -Z_{tot}V \quad (5.5)$$

où Z_{tot} est le nombre de premiers voisins total (12 pour une structure cfc).

2- Le second revient à mélanger les deux métaux purs Au et Co dans des proportions relatives p et $1 - p$. Dans cette étude, nous avons pris $p = 0.5$ pour former un alliage concentré ordonné, de sorte que l'énergie de formation de la phase L_{10} hypothétique peut être écrite comme :

$$E_{L_{10}} = -Z'V \quad (5.6)$$

où Z' est le nombre de premiers voisins inter-plan et égal à 4 pour une structure cfc (100).

Un résumé des valeurs de V obtenues, en utilisant les bilans énergétiques et ces deux procédures, est présenté dans le tableau 5.5 pour les deux cas, ferromagnétiques et paramagnétiques.

	<i>Co(Au)</i>	<i>CoAuL₁₀</i>	<i>Au(Co)</i>
<i>V, ferro</i>	-0.069	-0.063	-0.061
<i>V, para</i>	—	-0.174	-0.146

TAB. 5.5 – Terme d'ordre V (en eV/atome) en fonction de l'environnement chimique, dans les deux cas ferromagnétiques et paramagnétiques.

On a vu précédemment (tab.5.2, tab.5.3) que les énergies de solution et de formation de la phase L_{10} sont positifs, ce qui indique (comme il se doit) une tendance à la séparation de phase. Ceci est montré maintenant aussi en calculant les termes d'ordre qui sont négatifs. Une très bonne cohérence est observée entre les valeurs obtenues de V indépendamment à différentes concentrations. Cela conduit à equiconcentration à une très haute température spinodale ($T_s = -6V/K_B \simeq 4800K$ dans l'approximation de champ moyen, sachant que la valeur exacte doit être réduite d'environ 15%), ce qui indique une insolubilité quasi totale en bon accord avec le diagramme de phase expérimental.

Enfin, il convient de noter que des valeurs semblables devraient être obtenues en considérant uniquement la contribution d à l'énergie de la bande, ce qui signifie que le rôle essentiel de l'hybridation $sp-d$ est de modifier la bande d , qui peut ensuite être utilisée seule dans les calculs des bilans énergétiques comme dans le cas de défaut d'empilement hcp-cfc sur des surfaces de métaux purs [124]. Ce dernier calcul reste à faire.

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons établi qu'une règle de neutralité locale par site, par orbitale et par espèce chimique est respectée. Cette règle va nous servir de base pour la mise en œuvre de calculs autocohérents de TB qui sont décrits dans le chapitre suivant. En outre, cela permet aussi de justifier la dérivation à partir de la TB des interactions paires et de les déterminer d'une manière auto-cohérente. D'autre part, si l'on considère maintenant les valeurs de V obtenues dans le cas paramagnétique, on constate que leur valeur absolue est encore plus élevée que les valeurs de V ferromagnétique, ce qui signifie que l'introduction du magnétisme réduit la tendance à la séparation de phase (sans pour autant faire passer à une tendance à l'ordre pour CoAu), ce qui est qualitativement attendu à partir des arguments simples du remplissage de bande [24] et que nous démontrons ici quantitativement.

Application des règles de neutralité en TB

Sommaire

6.1	Introduction	117
6.2	LDOS et déplacements de niveau d : calculs TB	118
6.3	Etude structurale : dépôts de Co/Au(111)	125
6.3.1	Calculs DFT	126
6.3.2	Calculs TB	133
6.4	Conclusion	137

6.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la variation de charge sur chaque site atomique en fonction de l'environnement afin d'établir une règle de transfert de charge pouvant être utilisée dans des algorithmes de type liaisons fortes. L'objectif principal de ce chapitre est donc d'utiliser la règle de neutralité par orbitale et par espèce chimique, déterminée par des calculs *DFT* sur des aspects pratiques. La première partie de ce chapitre s'inscrit dans la continuité de l'étude des déplacements de niveaux atomiques dans les différentes configurations chimique de systèmes mixtes CoAu (étudiés en *DFT* dans le chapitre précédent) avec la méthode *TB* en appliquant la règle de neutralité de charge (par orbitale et par espèce chimique).

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la structure de dépôts de Co (une monocouche et deux couches) sur un substrat d'Au(111), qui présente une importance du point de vue des propriétés électroniques et magnétiques. Le système Co/Au(111) a été largement étudié dans les dernières années du point de vue de son importance pour ses propriétés structurales, électroniques et magnétiques [125, 126, 127].

Dans ce contexte d'une meilleure compréhension entre propriétés et structure atomique de ces systèmes, la deuxième partie étudiée ici porte sur la

modélisation de la structure de différentes configurations du système Co/Au au moyen du formalisme des liaisons fortes s'appuyant sur la règle de neutralité de charge établie dans le précédent chapitre.

6.2 LDOS et déplacements de niveau d : calculs TB

I- Densité d'états locales LDOS La principale conclusion du chapitre précédent est qu'il suffit d'appliquer une règle de neutralité par atome et orbitale (en prenant l'orbitale sp équivalente pour s et p) afin d'obtenir la LDOS grâce à la détermination autocohérente de décalage de niveau atomique $\delta\varepsilon_{i,\lambda}$ dans les calculs TB décrits dans le chapitre 2 (Sec.2.2.5). Les LDOS sont illustrées ici pour les mêmes systèmes que ceux décrits précédemment (les deux systèmes volumiques dilués Co-Au, l'alliage CoAu $L1_0$ et 1ML Co/Au(111)), afin de démontrer la capacité d'une telle méthode simple à décrire de façon fiable la structure électronique détaillée des alliages complexes. Dans ce but, il n'est pas nécessaire de prendre en compte le magnétisme de sorte que nous considérerons le Co seulement dans sa configuration paramagnétique. D'un point de vue technique, les LDOS sont calculées au moyen de la technique de fraction continue (voir Chap.2), avec dix paires de coefficients exacts calculés par l'algorithme de la récursion suivis par une terminaison constante de la fraction continue. Les valeurs des niveaux atomiques effectifs $\varepsilon_{i,\lambda}^0$ et les intégrales de saut $\beta_{ij}^{\lambda,\mu}$, qui figurent respectivement dans les parties diagonale et non-diagonale de l'hamiltonien de liaisons fortes (2.55), sont les valeurs de la Réf. [17] pour les éléments purs Au et Co, et la moyenne arithmétique des intégrales de saut pour les interactions mixtes.

Nous avons donc à déterminer un ensemble de $\delta\varepsilon_{i,\lambda}$ ($\lambda = s, p, d$) pour des sites non équivalents en terme de la nature des espèces (environnement chimique) et du nombre de coordination (environnement structural), en négligeant les variations de l'environnement après la première couche de coordination. Ceci conduit à deux types de sites en volume pour la structure $L1_0$ (site Co et site Au), trois pour les alliages dilués (site d'impureté, sites de la matrice voisins de l'impureté, sites de matrice volumique loin de l'impureté) et trois pour Co/Au(111) (couche de Co, l'interface Au, Au en volume). À titre d'exemple, dans cette dernière étude (cas Co/Au(111)), le cristallite (l'oignon de récursion) utilisé est représenté sur la figure 6.1 en montrant trois classes de sites atomiques. La première classe correspond à la couche de surface qui est constituée par des atomes de Co (boules vertes). En considérant l'atome central de cette couche, les autres atomes sont positionnés dans son environnement pour former 13 couches voisines, nécessaires pour un calcul prenant

en compte 23 moments. La deuxième classe de sites correspond au premier plan sous-jacent d'Au (plan interface : boules rouges). La dernière classe de sites correspond aux atomes d'Au bulk (boules bleues).

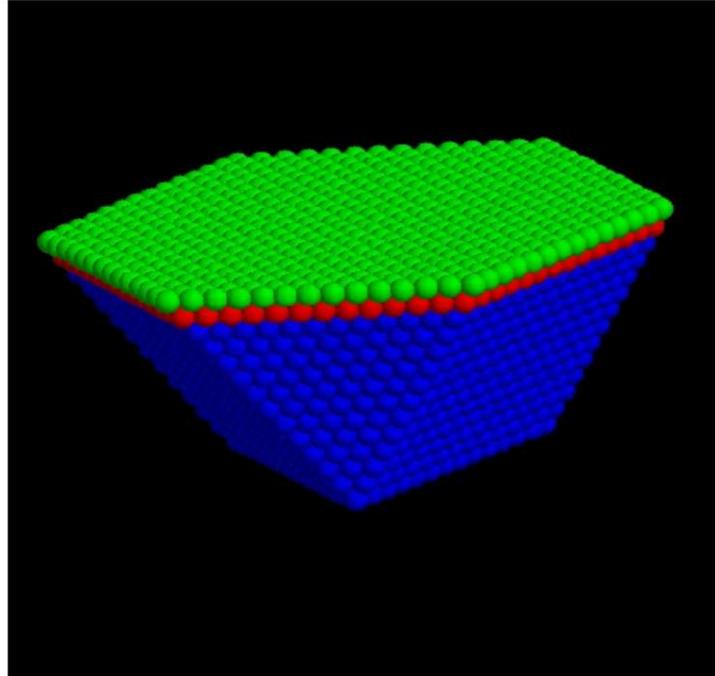


FIG. 6.1 – *Cristallite utilisé dans les calculs TB pour le système Co/Au(111). La surface est constitué par des atomes de Co (boules vertes). En considérant l'atome central de cette couche, les autres atomes sont positionnés dans son environnement pour former 13 couches voisines, nécessaires pour un calcul prenant en compte 23 moments. Le premier plan sous-jacent est constitué d'atomes d'Au (boules rouges). Les autres atomes sont des atomes d'Au bulk (boules bleues).*

Enfin, dans le cycle d'auto-cohérence, $\delta\varepsilon_{i,\lambda}$ est modifié jusqu'à ce que la charge par atome (Co et Au) et par orbitale en chaque site atteigne la valeur de celle en volume, en fixant le niveau de Fermi commun soit à la position de celui de la matrice (les cas dilué et Co/Au) ou en le variant à chaque étape pour conserver la charge totale. Les LDOS résultantes sont présentées dans la Fig.6.2. Il faut noter que les LDOS n'ont pas été alignées en prenant le niveau de Fermi comme origine des énergies car il n'y a pas d'incertitude sur l'origine des énergies dans le modèle TB . Ainsi toutes les LDOS peuvent être comparées en utilisant des valeurs absolues des énergies. Le bon accord avec les LDOS

issues des calculs *SIESTA* dans le cas paramagnétique (Fig.5.7) confirme la capacité du traitement auto-cohérent de *TB* basé sur la neutralité de charge locale de donner des LDOS précises et fiables dans un système bimétallique.

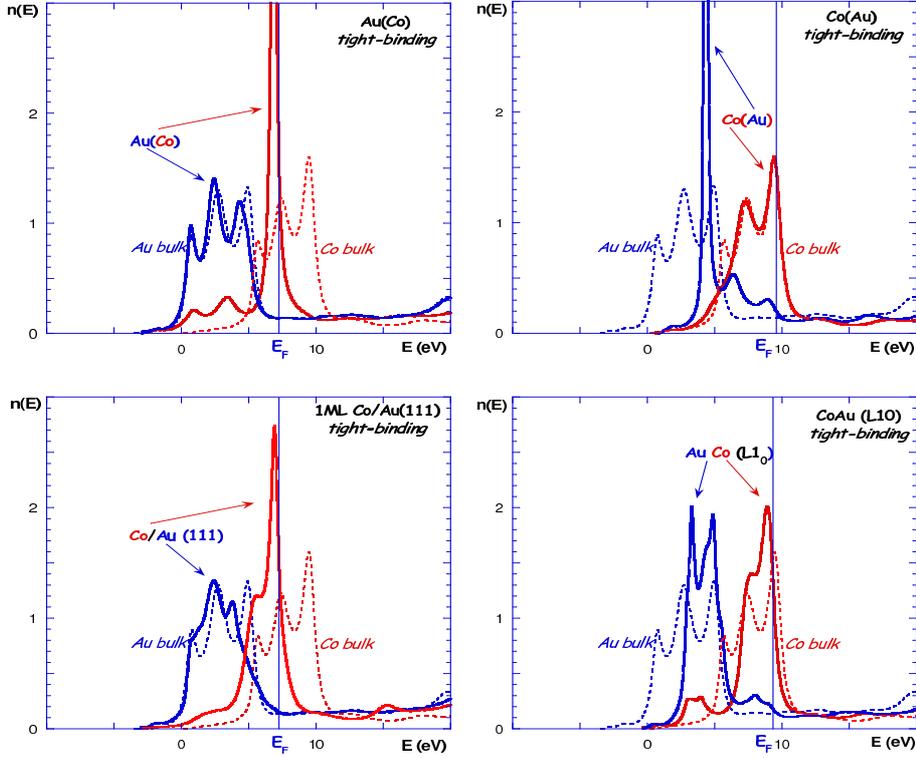


FIG. 6.2 – *Co* (lignes rouges) et *Au* (lignes bleues) : densités d'états locales pour les systèmes mixtes *Co-Au* paramagnétiques calculées avec *TB*. Les LDOS volumiques correspondantes sont représentées en lignes pointillées.

II- Déplacements des niveaux de cœur Nous présentons sur la figure 6.3 les déplacements du niveau atomique *d* en fonction de la concentration en atomes d'*Au* issus des calculs *TB*. Afin de faire une comparaison plus précise entre *TB* et *DFT*, nous avons ajouté dans la Fig.6.3 les valeurs de décalage du niveau *d* (issus des calculs *DFT*) en rapportant maintenant toutes les valeurs au niveau de Fermi. on voit que le comportement global en fonction de la concentration est le même, ce qui renforce la validité de la procédure consistant à déplacer le centre de gravité des bandes pour assurer la neutralité de charge locale.

En outre, en profitant aussi de l'avantage de l'utilisation possible des énergies absolues en *TB*, nous avons tracé dans la Fig.6.4 le décalage absolu

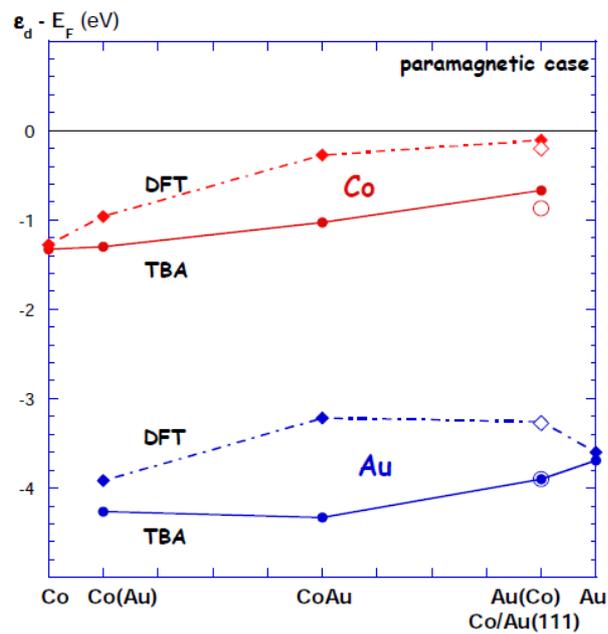


FIG. 6.3 – Décalages du niveau atomique d (par rapport au niveau de Fermi) en fonction de la concentration en atomes d'Au dérivés des calculs TB et DFT dans le cas paramagnétique pour les atomes de Co (ligne rouge) et d'Au (ligne bleue). Les symboles vides se réfèrent au système Co/Au(111).

du niveau d pour les deux éléments en fonction de la concentration, à partir duquel on peut tirer le décalage du niveau de cœur tel qu'il pourrait être mesuré expérimentalement par spectroscopie de niveau de cœur en appliquant une augmentation moyenne de 10% [15]. La caractéristique la plus frappante est que les niveaux d de Co et Au sont décalés de telle manière qu'ils assurent une valeur constante de leur différence (c.à.d du paramètre de désordre diagonal effectif $\delta = \varepsilon_{Co}^d - \varepsilon_{Au}^d$). Cette valeur (environ 3 eV) est inférieure de 30% à la valeur du paramètre de désordre diagonal initial, $\delta_0 = 4.5eV$ [17], avant tout traitement autocohérent. Ceci constitue un résultat important pour le *TBIM* (cf. Chap.2, 2.3.2) où δ est un ingrédient essentiel des interactions de paires effectives [123, 7], qui sont plus ou moins proportionnelles à δ^2 . La seule tentative de rendre compte de l'effet d'un traitement auto-cohérent de transfert de charge dans l'alliage a été réalisée dans le cadre d'un modèle analytique simplifié conduisant à la conclusion que l'auto-cohérence doit mener à une diminution de paramètre diagonal δ_0 d'environ 50% [106]. Il est satisfaisant de voir que le calcul électronique présent conduit à la même conclusion, mais avec une diminution de 33% au lieu de 50% comme l'illustre la Fig.6.4. En plus, on peut voir dans cette figure que la prise en compte du magnétisme accentuerait encore cet abaissement de paramètre diagonal moyen (environ 60% si l'on extrapole les résultats de DFT ce qui se justifie d'après l'excellent accord entre valeurs δ trouvées avec DFT et avec *TB* dans le cas paramagnétique), ce qui réduirait la tendance à l'ordre. Cependant, dans le cas ferromagnétique, ce n'est pas la valeur moyenne des niveaux qui doit être considérée, mais celle associée à la bande non pleine (spin down) [24]. Dans ce cas la valeur est à peu près la même que dans le cas paramagnétique : $\delta \sim 2\delta_0/3$. Si l'on regarde plus en détail cette variation, il apparaît que, sauf dans les limites de faible concentration de Co (Au(Co)) et pour Co/Au(111), le niveau d de Co reste à sa position en volume, et ce n'est que celui de l'Au qui se déplace de façon à réduire le paramètre de désordre diagonal, la situation étant inversée dans la limite diluée Co (Au(Co)) et Co/Au (111)).

On peut essayer de comparer les valeurs des décalages du niveau d dans les deux limites dilués à ceux qui pourraient être dérivés de l'approximation de cœur équivalent (Core equivalent approximation, en anglais) du processus de photoémission. En fait, beaucoup de travaux ont été réalisés dans le cas de décalages de niveau de cœur de surface dans les métaux purs (voir Réf.[15]), mais seulement quelques uns dans celui des alliages malgré l'intérêt de pouvoir identifier un environnement chimique donné à partir du décalage correspondant du niveau de cœur. Dans ce dernier cas, les seules études existantes concernent les alliages dilués pour lesquels une approche thermodynamique [128] relie le décalage chimique à un ensemble d'énergies de solution. Dans cette approche, le processus de photoémission est décrit par un cycle de *Born-Haber*

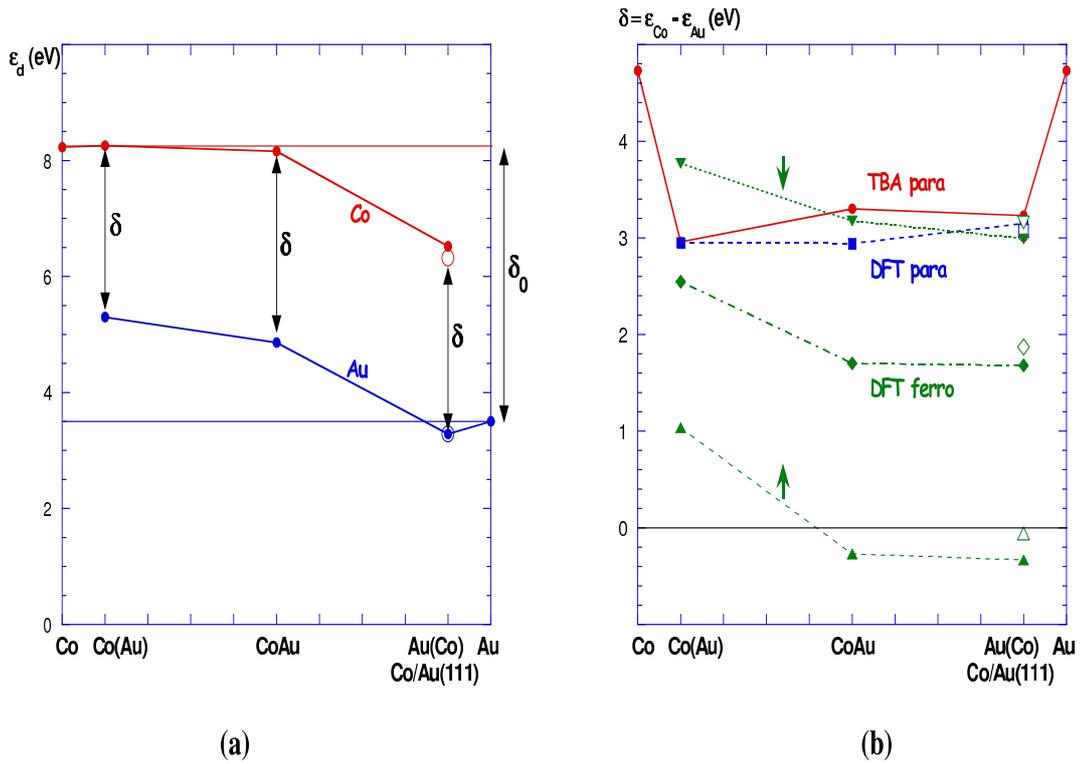


FIG. 6.4 – (a)- Décalage du niveau atomique absolu de la bande d en fonction de la concentration obtenu en TB pour les atomes d’Au (ligne bleue) et de Co (ligne rouge). (b)- Variation du paramètre de désordre diagonal δ en fonction de la concentration obtenu en DFT (dans les deux cas ferromagnétique et paramagnétique) et en TB (cas paramagnétique). Les symboles vides se rapportent au système Co/Au(111).

dans lequel l'atome de numéro atomique Z , qui perd un électron, est assimilé à l'élément de numéro atomique $(Z + 1)$ qui suit dans le tableau périodique (*equivalent core approximation*). Dans ce cadre, le décalage du niveau de cœur subi par un atome A lorsqu'il est dissolu dans une matrice B est donné par :

$$\Delta E_B(A) = E_{sol}(A \text{ in } B) + E_{sol}(A + 1 \text{ in } A) - E_{sol}(A + 1 \text{ in } B) \quad (6.1)$$

dans lequel $E_{sol}(A \text{ in } B)$ est l'énergie de solution d'un atome A (avec le numéro atomique Z) dans une matrice B , $E_{sol}(A + 1 \text{ in } B)$ est celle d'un atome $A + 1$ (avec le numéro atomique $Z + 1$) dans la même matrice B , et finalement $E_{sol}(A + 1 \text{ in } A)$ est l'énergie de solution de cet atome $A + 1$ dans une matrice A . Cela signifie que dans notre cas :

$$\Delta E_{Au}(Co) = E_{sol}(Co \text{ in } Au) + E_{sol}(Ni \text{ in } Co) - E_{sol}(Ni \text{ in } Au) \quad (6.2)$$

et

$$\Delta E_{Co}(Au) = E_{sol}(Au \text{ in } Co) + E_{sol}(Hg \text{ in } Au) - E_{sol}(Hg \text{ in } Co) \quad (6.3)$$

ce qui nécessiterait de répéter les calculs effectués ici pour les systèmes CoNi, AuNi, CoHg et AuHg, en calculant tous ces termes de la même manière que pour $E_{sol}(Co \text{ in } Au)$ and $E_{sol}(Au \text{ in } Co)$. On note que ceci est évidemment hors du cadre de ce travail. Notre calcul tenant compte de l'augmentation de 10% selon la Réf.[15] du décalage du niveau d issu du calcul auto-cohérent de la structure électronique conduit à : $\Delta E_{Au}(Co) = -\Delta E_{Co}(Au) = -1.8eV$. Pour calculer le même décalage à partir des équations (6.2-6.3), on doit évaluer les énergies de solution dans les systèmes CoAu, CoNi, AuNi et CoHg de la même manière. En choisissant un modèle unique (méthode semi-empirique [129]) afin d'obtenir toutes les valeurs nécessaires on obtient des valeurs irréalistes des décalages du niveau de cœur, ceci étant dû au manque de précision dans les valeurs absolues obtenues des énergies de solution surtout pour les métaux ayant des bandes d pleines. Par exemple, il a été démontré dans un précédent travail sur CoAu [117] que si le signe de l'énergie de solution calculée est bien respecté, leur valeur absolue est très sous-estimée ce qui conduit à une lacune de miscibilité trop petite par rapport à l'expérience [118]. L'incertitude augmente lorsque les métaux \ll nobles \gg sont impliqués dans les alliages considérés pour lequel un paramètre supplémentaire empirique doit être inclus dans le modèle. Même en tenant compte autant que possible des valeurs expérimentales, quand elles sont connues, la précision requise pour utiliser les équations (6.2-6.3) n'est pas suffisante dans notre cas en raison

des effets de compensation possible dans le bilan final des ces équations. En définitive, les décalages du niveau d issus des calculs auto-cohérents de structure électronique semblent beaucoup plus fiables. Ceci peut être montré en comparant nos résultats aux valeurs expérimentales obtenues pour d'autres alliages. En effet, un comportement très proche de l'évolution du niveau de cœur en fonction de la concentration (voir Fig.6.4) a été observé expérimentalement pour CoPt [130], CuPd [131], AgPd [132], NiPd [132], CuAu [132] et NiPt [133] (plus de références pour les décalages de niveau de cœur dans les alliages peuvent être trouvées dans la compilation des données expérimentales et théoriques de W. Olovsson et al. [134]). En regardant de plus près les systèmes basés sur le Co, les décalages du niveau d calculés pour les alliages CoAu suivent le même comportement que dans les expériences sur des alliages CoPt [130] et la différence entre les deux systèmes est l'écart qui est beaucoup plus important pour les courbes de CoAu. Cette différence peut être liée à la différence dans le désordre diagonal initial qui est beaucoup plus important dans le système CoAu ($\delta_0 = 4.5eV$ pour CoAu et $\delta_0 = 2.0eV$ pour CoPt [17]). Il est très tentant d'énoncer une règle générale de la variation de l'écart entre les courbes de décalages du niveau de cœur dans les alliages de métaux de transition qui est lié au désordre diagonal tel que cet écart augmente lorsque le désordre diagonal augmente mais pour aller plus loin il faudrait faire une étude systématique pour un plus grand nombre de systèmes.

Néanmoins, il peut être conclu de cette étude que les grandes variations de décalage du niveau de cœur en fonction de la concentration dans les alliages de métaux de transition ne sont manifestement pas liées à des transferts de charge lors de la modification de l'environnement chimique, mais plutôt à la manière dont le système cherche à garder une neutralité locale qui est obtenue en déplaçant les niveaux atomiques. En conséquence, ce dernier effet est très bien reproduit dans notre procédure d'auto-cohérence.

6.3 Etude structurale : dépôts de Co/Au(111)

Cette étude a été motivée par les expériences de diffraction de RX effectuées au *MPQ* (Laboratoire des Matériaux et Phénomènes Quantiques) dans le groupe de *S. Rousset*. Ainsi, *G. Baudot et al.* [135] ont étudié le dépôt de film minces de Co sur la surface vicinale Au(233). Dans cette étude, les auteurs ont trouvé que la structure de ces films (5 à 90 ML) est principalement cfc, par rapport à la structure naturelle du Co qui est hc, avec une probabilité de faute P de l'ordre 20%. Il a été montré également que la vicinalité (longueur des terrasses) joue un rôle important sur la densité de fautes trouvée dans les dépôts de Co [136]. Dans cette optique, notre étude dans cette partie est

focalisée sur l'étude de l'effet des propriétés structurales dans le cas de dépôts de Co/Au(111) concernant le défaut d'empilement.

Généralement, le défaut d'empilement cfc/hc influence les propriétés électroniques et magnétiques de films minces qui sont intimement liées à la nature des empilements cristallins. En premier lieu, nous étudions le défaut d'empilement dans le cas d'une monocouche de Co déposé sur l'Au(111) avec les deux méthodes : *DFT* (en utilisant le code *SIESTA*) et la *TB* (en appliquant la règle de neutralité de charge par atome et par orbitale). En second lieu, nous étudions le dépôt de deux couches de Co sur l'Au(111) en changeant chaque fois leurs terminaisons d'empilements afin d'obtenir les trois configurations chimiques suivantes : dans le cas du dépôt de deux couches sur un substrat fcc (111) avec la terminaison ABC/ABC/ABC/, les deux couches peuvent être déposées sur des sites BC (empilement régulier, **BC**/ABC/....), AB (empilement fauté, **AB**/ABC/....) ou AC (empilement mixte, **AC**/ABC/....). On note que dans cette partie nous n'avons pas pris en compte l'effet de la relaxation, c'est à dire que toutes les configurations chimiques (dans les deux cas 1ML et 2ML du Co/Au(111)) sont étudiées dans le cas rigide (paramètre d'Au).

6.3.1 Calculs DFT

A- Défauts d'empilements : 1ML Co/Au(111) En ce qui concerne l'adsorption d'une monocouche de Co sur un substrat d'Au(111), il nous faut au moins considérer deux sites sur la surface (111), cfc et hc. Dans une première étape, nous utilisons la méthode *SIESTA* pour étudier le défaut d'empilement en surface dans les deux cas, ferromagnétique et paramagnétique. Ce dernier cas nous permet de faire la comparaison avec la méthode *TB* que l'on utilisera en seconde étape.

Les deux configurations utilisées pour étudier le défaut d'empilement en surface avec le code *SIESTA* sont présentées dans la figure 6.5. Ces deux figures (6.5-a et 6.5-b) représentent respectivement le dépôt de la monocouche de Co sur en position régulière cfc et en position fautée hc sur le substrat d'Au(111). Dans les deux cas de dépôt, le substrat d'Au(111) est formé de 9 plans atomiques et chaque plan contient 4 atomes. On note que dans la suite nous allons utiliser les notations *CR* (configuration régulière) et *CF* (configuration fautée) afin de présenter les deux types de dépôts de la couche de Co, en site cfc et hc respectivement. Du point de vue technique nos calculs ont été effectués en appliquant les conditions périodiques suivant *OX* et *OY*, et un espace vide de l'ordre de 15 Å (~ 6 plans atomiques) suivant l'axe perpendiculaire à la surface *OZ*. Pour le calcul des intégrales, nous avons pris un maillage de l'ordre de $8 \times 8 \times 1$. Notons que ces paramètres du calcul ont été utilisés pour les deux configurations (*CR* et *CF*) et dans les deux cas ferromagnétique et

paramagnétique.

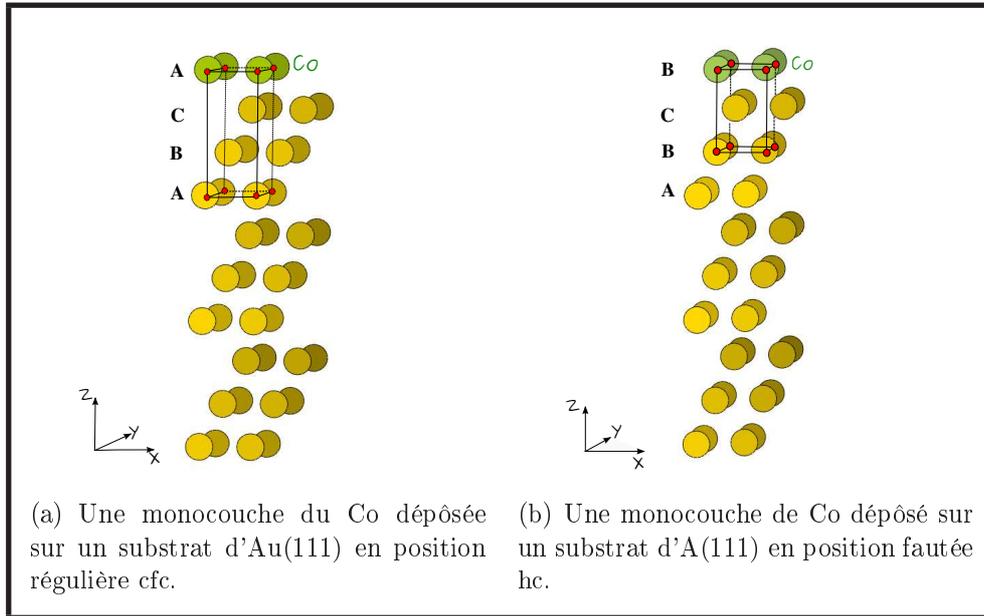


FIG. 6.5 – Dépôts de Co/Au(111).

Pour étudier la transformation structurale d'une structure cubique à faces centrées cfc en une structure hexagonale du film de Co déposé sur un substrat d'Au(111), il est nécessaire de connaître l'énergie de défaut d'empilement. Nous calculons l'énergie de défaut d'empilement comme la différence entre l'énergie totale du slab d'Au plus la couche de Co déposée en position cfc et l'énergie totale du slab pour lequel la couche de Co a été mise en position fautée hc. Cette différence d'énergie $\Delta E(hc - cfc)$ pour les deux cas ferro- et para- magnétique est représentée dans le tableau 6.1. Ce tableau montre que la position régulière cfc est favorisée dans tous les cas étudiés, ce qui est en bon accord qualitatif avec l'expérience [127]. Enfin, on peut déduire du point de vue qualitatif que le magnétisme ne semble pas avoir une influence importante sur l'étude de défaut d'empilement en épitaxie du système 1ML Co/Au(111), où on a trouvé dans les deux cas para- et ferro- magnétique que la position régulière cfc est la plus favorable et que les différences $\Delta E(hc - cfc)$ sont très proches.

B- Dépôts de deux couches Co/Au(111) En ce qui concerne le dépôt de deux couches de Co /Au(111), il nous faut étudier les trois configurations suivantes :

$\Delta E(hc - cfc)$ (eV)	1ML	Exp. [127]
Co <i>ferromagnétique</i>	0.0234	0.08
Co <i>paramagnétique</i>	0.0233	—

TAB. 6.1 – Énergie de défaut d'empilement du système Co/Au(111).

1- La configuration régulière (*CR*) : dans cette configuration les deux couches sont déposées sur un substrat d'Au(111) formé de 9 couches (ABC/ABC/ABC) en suivant l'empilement : **BC**/ABC/ABC.....

2- La configuration fautée (*CF*) : dans cette configuration les deux couches sont déposées sur un substrat d'Au(111) formé de 9 couches (ABC/ABC/ABC), en suivant l'empilement : **AB**/ABC/ABC.....

3- La configuration mixte (*CM*) : dans cette configuration les deux couches sont déposées sur un substrat d'Au(111) formé de 9 couches (ABC/ABC/ABC), en suivant l'empilement : **AC**/ABC/ABC.....

Chaque configuration contient au total alors 11 couches (9 couches d'Au + 2 couches de Co) et 44 atomes (36 atomes d'Au + 8 atomes de Co).

L'objectif principal de l'étude avec la *DFT-SIESTA* est d'avoir des valeurs de références sur des systèmes encore assez simples à calculer en *DFT* et que l'on puisse comparer aux résultats en *TB*. Du point de vue technique, nous avons utilisé pour les trois configurations les mêmes paramètres de calculs présentés ci-dessus dans le cas du dépôt d'une monocouche de Co sur l'Au(111). On note que les trois configurations *CR*, *CF* et *CM* sont étudiées dans les deux cas ferro- et para- magnétique. En premier lieu, nous cherchons alors l'énergie totale minimale qui nous donne la configuration la plus stable en tenant compte de la configuration régulière (cfc) comme configuration de référence. Dans les deux cas ferro- et para- magnétique, nos calculs avec *SIESTA* montrent que la configuration *CR* est la plus stable. Les différences d'énergie totale entre la configuration C(M,F) et CR sont présentées dans le tableau 6.2 en montrant la stabilité de la *CR*.

En plus, on peut déduire l'ordre de la stabilité suivante : $CR < CM < CF$, ce qui signifie que la *CR* est la plus stable et la configuration fautée *CF* est la moins stable. En comparant les deux études ferro- et para- magnétique on

ΔE (eV)	<i>CM-CR</i>	<i>CF-CR</i>
Co <i>ferromagnétique</i>	0.033	0.10
Co <i>paramagnétique</i>	0.022	0.11

TAB. 6.2 – Énergie de défaut d'empilement du système 2ML de Co/Au(111).

remarque que l'effet du magnétisme est presque négligeable encore dans le cas du dépôt de deux couches de Co sur le substrat d'Au(111). En second lieu, nous utilisons l'analyse de *Mulliken* afin de vérifier le transfert de charge pour les trois configurations. Les figures 6.6, 6.7 et 6.8 montrent la charge nette (totale et pour les deux directions de spin) par couche et le moment magnétique local aussi par couche. Le moment magnétique local d'un atome de Co dans chaque couche augmente d'une quantité de l'ordre de $\sim 0.44 \mu_B/atom$ par rapport au moment local trouvé pour le Co massif ($1.82 \mu_B/atom$). Notons que cette quantité est quasiment identique pour les trois configurations *CR*, *CM* et *CF*. Cette augmentation du moment magnétique local confirme le résultat déterminé dans le cas du dépôt d'une monocouche de Co, qui peut être dû à l'effet de l'épitaxie (dilatation de la couche de Co), la rupture de liaisons en présence de la surface et l'interaction d'hybridation avec les atomes d'Au du substrat. D'autre part nous retrouvons que, pour les trois configurations, le transfert de charge (figures 6.6(6,7)-c) est presque négligeable entre les deux espèces chimiques et nous avons vérifié également que cette neutralité reste locale par site, par espèce et par orbitale.

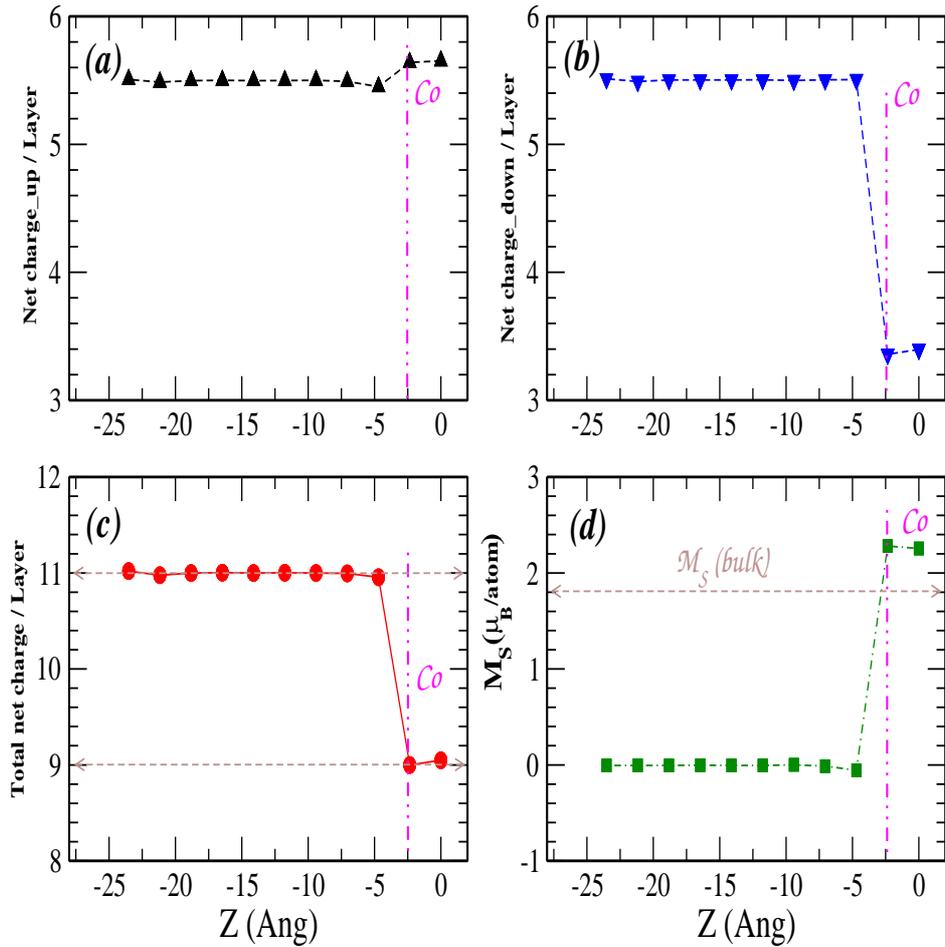


FIG. 6.6 – Charge nette et moment magnétique local par couche de la configuration CR. (a)- Charge nette de spin up par couche. (b)- Charge nette de spin down par couche. (c)- Charge totale nette par couche. (d)- Moment magnétique de spin par couche.

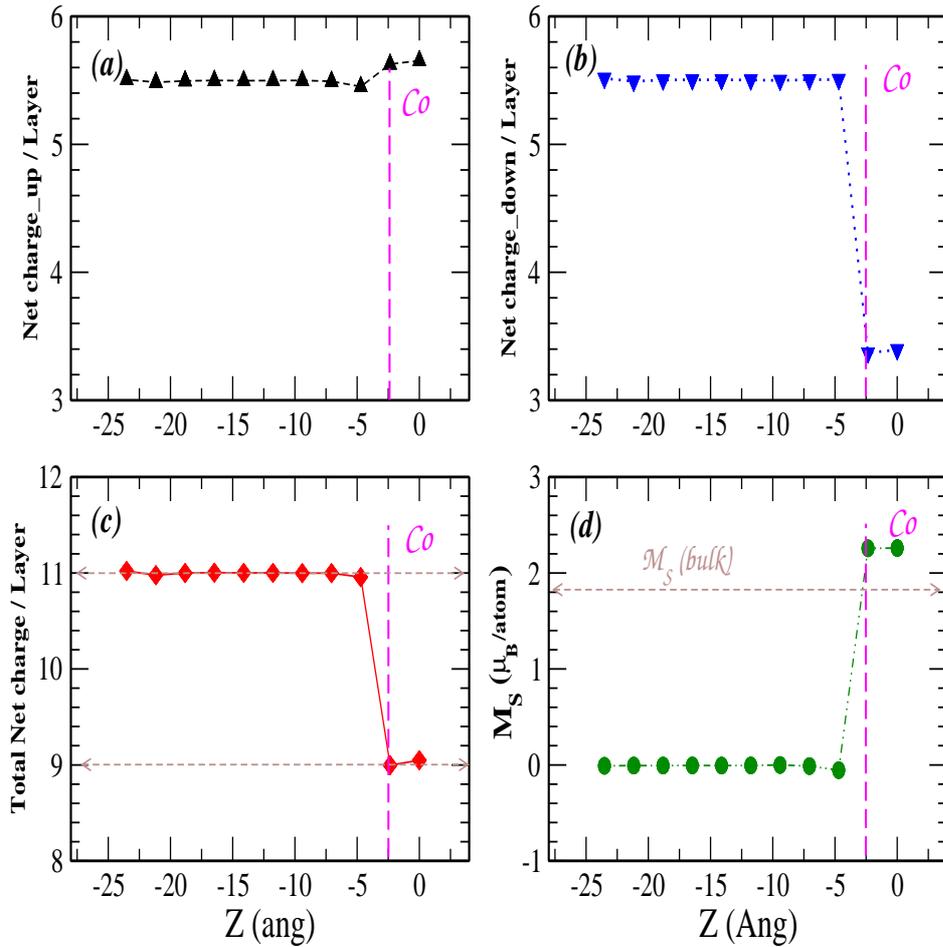


FIG. 6.7 – Charge nette et moment magnétique local par couche de la configuration CM. (a)- Charge nette de spin up par couche. (b)- Charge nette de spin down par couche. (c)- Charge totale nette par couche. (d)- Moment magnétique de spin par couche.

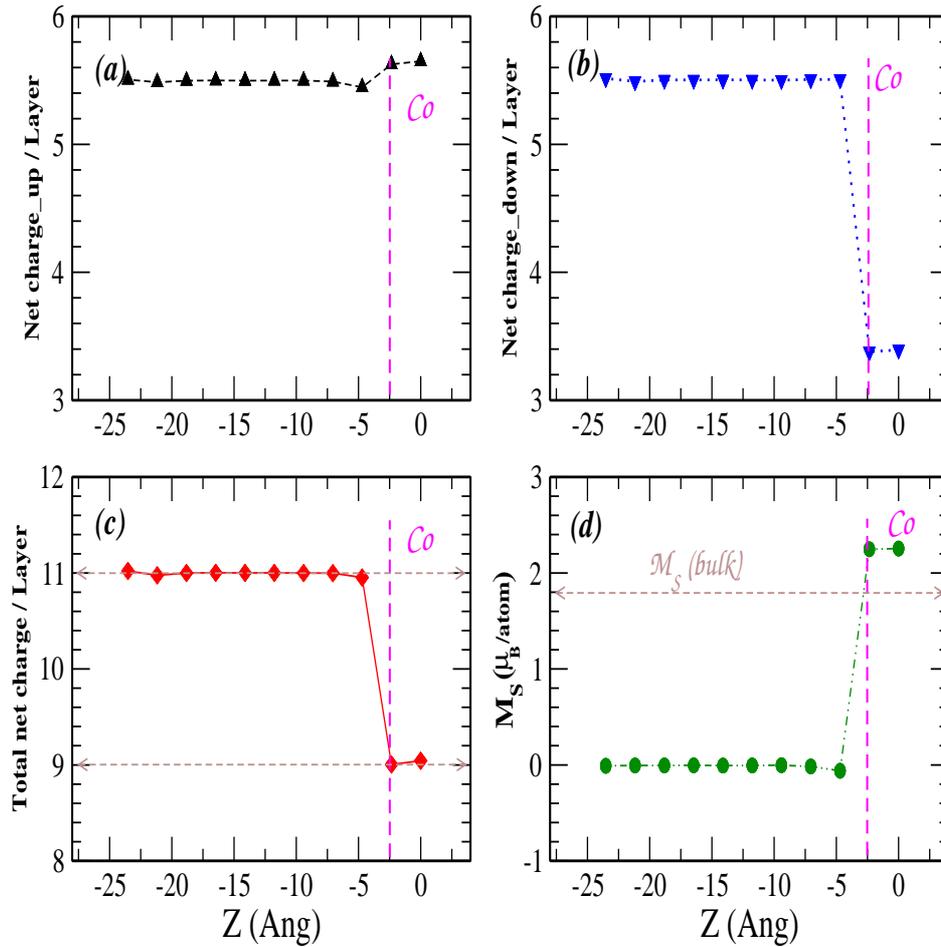


FIG. 6.8 – Charge nette et moment magnétique local par couche de la configuration CF. (a)- Charge nette de spin up par couche. (b)- Charge nette de spin down par couche. (c)- Charge totale nette par couche. (d)- Moment magnétique de spin par couche.

6.3.2 Calculs TB

1ML Co/Au(111) Après avoir vérifié la fiabilité de la méthode *TB* à décrire la structure électronique des alliages CoAu (Sec.6.2), il nous reste à justifier la fiabilité de la *TB* à étudier les propriétés structurales comme le défaut d'empilement en surface (en appliquant la règle de neutralité) en reprenant les 2 systèmes étudiés précédemment en *DFT*. Le premier système étudié avec la méthode *TB* est formé d'une monocouche de Co déposée (en position régulière ou fautée) sur un substrat d'Au(111). Afin de différencier les empilements réguliers (cfc) et fautés (hc), nous intégrons les densités d'états locales selon l'équation 4.2 (chap.4) pour obtenir les énergies de bande. Nous avons utilisé pour les deux métaux les paramètres ε_i^λ (niveau atomique de l'orbitale λ) et $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ (intégrales de sauts entre les sites atomiques i et j) des tables de Papaconstantopoulos [17] présentées dans le chapitre 5. Afin d'étudier la stabilité relative cfc/hc en surface du système mixte 1ML de Co/Au(111), nous calculons la somme de la différence d'énergie de bande prise dans chaque plan de même indice (i) des deux configurations cfc et hc. En effet, nous calculons l'énergie de faute comme les différences d'énergie dans le plan de surface ($i = 1$, monocouche du Co) et dans le plan sous-jacent ($i = 2$, couche d'Au) qui ressent l'influence électronique du plan fauté, les différences s'annulant à partir de la troisième couche ($i \geq 3$: équivalent bulk). On définit alors de la manière suivante l'énergie totale de la faute d'empilement :

$$\Delta E_{hc-cfc} = \sum_{i=1}^2 E_i^b(hc) - \sum_{i=1}^2 E_i^b(cfc) \quad (6.4)$$

avec E_i^b (*hc* ou *cfc*) est l'énergie de bande d'un site atomique du plan i de la configuration *hc* (ou *cfc*). La figure 6.9 représente la différence de l'énergie de bande entre les deux configurations *hc* et *cfc* d'un site Co (en bleue) et d'un site d'Au du plan d'interface (tirets-rouge) en fonction du remplissage électronique N_e . Cette représentation facilite la lecture des énergies issues du calcul (intégration de $E.n(E)$) mais seules les valeurs lues au remplissage 9 pour Co (courbe bleue) et 11 pour Au (courbe rouge) ont un sens physique et peuvent être utilisées. Nous voyons sur cette figure 6.9 que la configuration régulière (*cfc*) est légèrement plus favorable. L'énergie de défaut trouvée est de l'ordre de ~ 0.0007 eV ce qui reste une valeur très petite et donc probablement sous-estimée.

2ML Co/Au(111) Dans ce cas nous cherchons la configuration la plus stable en calculant l'énergie de défaut de la manière suivante :

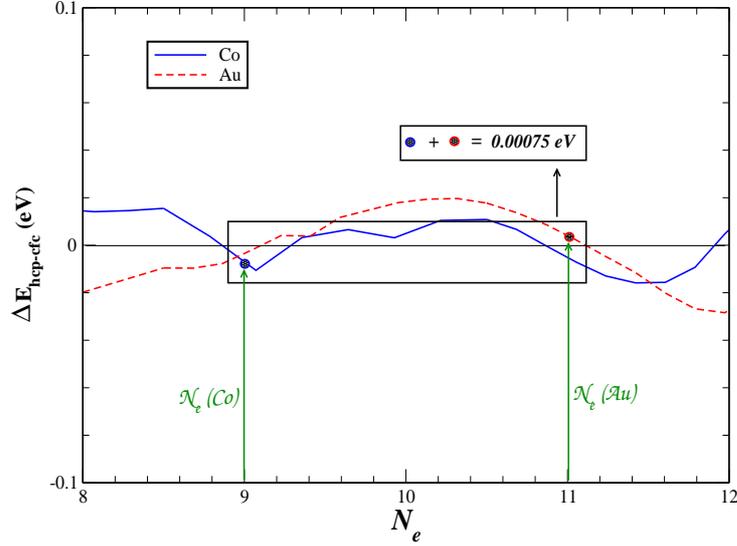


FIG. 6.9 – L'énergie de la faute d'empilement en fonction du remplissage électronique.

$$\Delta E_{[CF(\text{ou } CM)-CR]} = \sum_{i=1}^3 E_i^b(CF \text{ ou } CM) - \sum_{i=1}^3 E_i^b(CR) \quad (6.5)$$

Cette équation représente alors la différence entre la somme d'énergie de bande pour les trois sites atomiques situés respectivement dans les trois premiers plans atomiques (la surface (Co), le plan sous-jacent (Co) et le premier plan du substrat (interface Au)) de la configuration *CF* (ou *CM*) et celle de la configuration *CR*. On note que cette étude a été faite dans le cas paramagnétique comme toutes nos études avec la *TB*. Nous avons trouvé que la configuration régulière (*CR*) est la plus stable, ce qui est comparable avec le résultat *DFT* et la *CF* est la moins stable (avec *SIESTA* la *CF* est aussi trouvée comme la moins stable). Les différences d'énergie de bande d'un site atomique qui se situe dans un de trois premiers plans de la configuration *CF* (ou *CM*) avec celle qui correspond au même site de la configuration *CR* sont illustrées sur les figures 6.10 et 6.11 respectivement. Nous voyons bien sur ces deux figures que la somme d'énergie de bande de trois sites atomiques du trois premiers plans de la configuration *CR* est plus petite que celle déterminée dans les deux autres configurations. En conséquence, nous pouvons déduire que la *CR* est la plus stable, avec une différence énergétique qui est de l'ordre de ~ 0.05 eV

et ~ 0.02 eV par rapport à la *CF* et la *CM* respectivement.

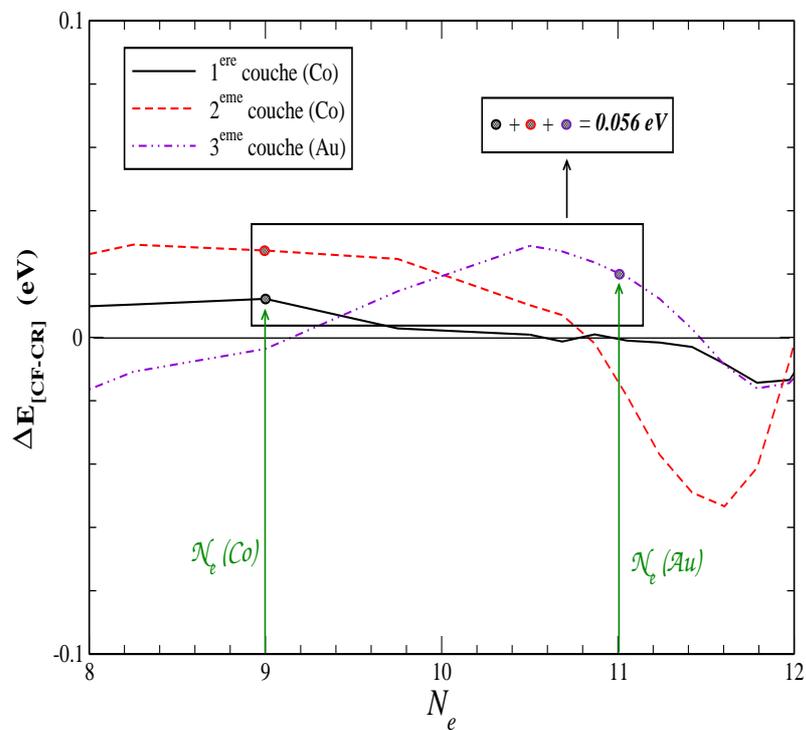


FIG. 6.10 – L'énergie de la faute d'empilement entre la configuration fautée *CF* et régulière *CR* en fonction du remplissage électronique.

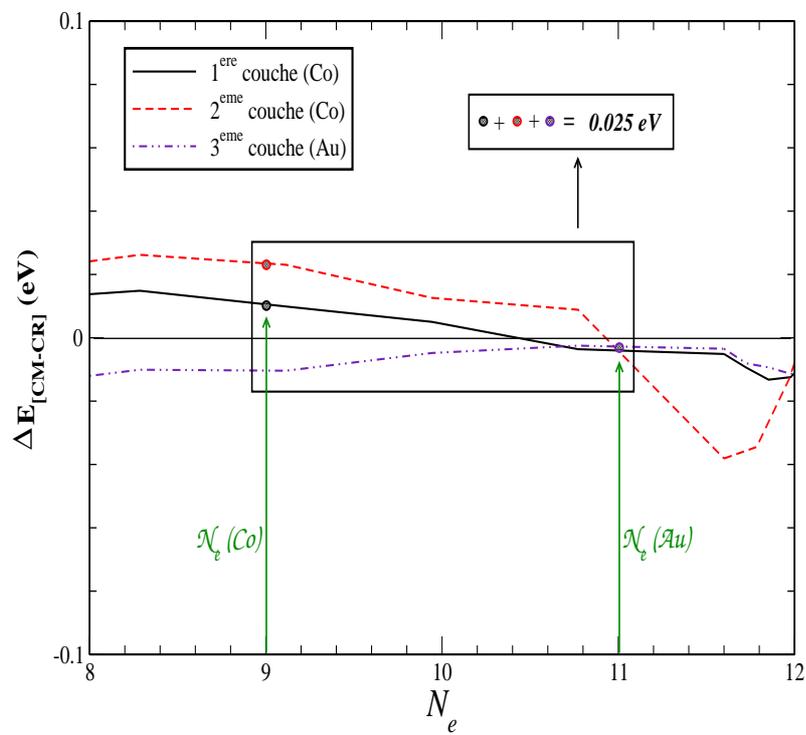


FIG. 6.11 – L'énergie de la faute d'empilement entre la configuration mixte CM et régulière CR en fonction du remplissage électronique.

6.4 Conclusion

Nous avons continué à étudier dans ce chapitre le système mixte CoAu avec les deux méthodes *SIESTA* et *TB*. Premièrement, nous avons appliqué la règle de la neutralité de charge locale sur les configurations chimiques Au(Co), Co(Au), $L1_0$ et Co/Au(111) dans des calculs *TB*. Cette étude a montré la capacité de la méthode *TB* à décrire bien la structure électronique du système mixte CoAu. Nos calculs montrent que les décalages de niveaux atomiques de la bande d sont comparables avec ceux trouvés dans nos calculs *SIESTA* dans le cas paramagnétique, et représentent bien les comportements expérimentaux des déplacements de niveau de cœur en fonction de la concentration. Deuxièmement, nous avons étudié la stabilité relative d'empilement cfc/hc à la surface pour une monocouche de Co déposée sur un substrat d'Au(111). Nos calculs avec les deux méthodes (*SIESTA* et *TB*) montrent que le dépôt de 1ML du Co sur des sites réguliers cfc est favorisé. Pour les dépôts de 2ML du Co/Au(111), les résultats obtenus en *SIESTA* et en *TB* sont en bon accord du point de vue qualitatif et montrent que le dépôt de 2ML du Co sur de sites réguliers (cfc) est encore le plus favorable. S'il y a une transition cfc/hc elle doit se produire à plus grande épaisseur. D'autre part, on constate du point de vue quantitatif que la valeur de l'énergie de défaut trouvée par les calculs *TB* dans le cas du dépôt de 1ML de Co/Au(111) est quasiment négligeable et très petite par rapport à celle déterminée avec *SIESTA*. Dans le cas de dépôt de 2ML de Co/Au(111), on voit également une différence énergétique entre la méthode *TB* et la *SIESTA* lorsqu'on compare la stabilité relative entre les deux configurations régulière/fautée. Pour les deux études ferro- et para- magnétique, l'énergie de défaut déterminée avec *SIESTA* est ~ 2 fois plus grande que celle calculée avec *TB*. Les plus petites valeurs de l'énergie de défaut trouvées en *TB* (dans les cas cités ci-dessus) par rapport aux valeurs déterminées avec *SIESTA* peuvent être dues à l'omission du terme répulsif ou à l'effet du magnétisme, qui n'était pas pris en compte dans tous nos calculs *TB* bien qu'il semble que le magnétisme ne joue pas un rôle si important dans ce cas d'après la *DFT*. Finalement, nous pouvons dire que l'objectif principal de ce chapitre a été bien réalisé en montrant l'efficacité de la méthode *TB* à décrire la structure électronique et à étudier les propriétés structurales du système mixte CoAu, en appliquant une règle de neutralité de charge par espèce chimique et par orbitale. L'amélioration de cette étude avec *TB* devrait être réalisée en prenant les paramètres ε_i^λ et $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ pour Co polarisé en spin et en effectuant une autocoherence par bande de spin en plus de celle par orbitale réalisée dans le cas paramagnétique. Les effets élastiques également devraient être ajoutés en prenant des intégrales de saut dépendant de la distance.

Conclusion et perspectives

Les travaux, qui sont décrits dans ce mémoire, ont consisté à caractériser théoriquement la structure atomique de surfaces métalliques pures (substrats) nanostructurées ou non, et de dépôts, également métalliques, sur ces surfaces ainsi que d'alliages à base de Co et Au. La partie novatrice de ce travail a été de l'avoir réalisé en lien avec la structure électronique des systèmes complexes considérés. Ceci impliquait la tâche délicate de combiner des techniques allant de l'atomistique aux calculs les plus sophistiqués de type *ab initio*.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons utilisé le formalisme des liaisons fortes, et plus particulièrement la technique de la fraction continue qui, au moyen d'une procédure de récursion, permet d'accéder aux densités d'états locales des différents sites du système et ceci avec une précision ajustable sur le nombre de coefficients de la fraction continue et donc du nombre de moments exacts de la densité. Avec cette méthode, nous avons étudié le défaut d'empilement en surface (111) cfc-hc en fonction du remplissage électronique pour obtenir une tendance générale concernant les métaux de fin de série de transition comme *Ir*, *Pt* et *Au*. On note que cette étude a été faite en deux temps, avec une première étude en ne considérant que la bande *d* seule et une seconde étude où l'hybridation *sp-d* a été prise en compte. L'introduction de l'hybridation *sp-d* permet notamment de trouver un décalage pertinent de la bande *d* en surface pour les métaux de fin de série pour lesquels cette bande est pleine, comme l'*Au*, et comparable aux mesures connues de photoémission [15]. Dans le cas du défaut d'empilement en surface, on trouve que la faute est largement pénalisée pour l'*Ir* et le *Pt* si on prend en considération l'hybridation *sp-d*. Avec l'hybridation, l'énergie de la faute devient non nulle pour l'*Au*, mais avec une très faible énergie, ce qui explique la facilité avec laquelle les deux types de terminaison cfc et hc coexistent dans la reconstruction de l'*Au*(111). Avec cette étude nous avons donc démontré l'importance de l'hybridation *sp-d* [124] pour les métaux de transition de métaux qui affecte la bande *d* dans ses détails non seulement pour les remplissages très faibles (bas de bande) ou élevés (haut de bande) mais également sur toute la gamme d'énergie et donc de remplissage. Dans le cas du défaut d'empilement en surface pour les métaux *Ir*, *Pt* et *Au*, nous avons

complété notre étude par des calculs en DFT, au moyen du code SIESTA [8] et trouvé un bon accord entre les valeurs énergétiques obtenues et celles calculées en liaisons fortes avec l'hybridation $sp-d$.

Dans le deuxième volet de la thèse, l'objectif principal était de tirer une règle de transfert de charge pour le système mixte CoAu à partir de calculs DFT afin de l'utiliser dans des calculs TB. En effet, alors que pour les surfaces pures, il est bien connu qu'une règle de neutralité par site et par orbitale s'applique dans le cadre de l'autocohérence entre charge et potentiel, il n'existe pas de règle *a priori* triviale pour les systèmes mixtes de métaux. Nous avons alors utilisé la DFT (code SIESTA) pour étudier une série de configurations modèles afin de caractériser le système CoAu en ce qui concerne sa tendance chimique, les transferts de charges et les moments magnétiques locaux, et ceci d'une manière systématique en fonction de l'environnement chimique. Pour avoir une gamme de concentration d'alliage aussi large que possible nous avons considéré des systèmes très dilués (atome d'impureté (Co ou Au) dans une matrice (Au ou Co)), un système à équiconcentration ($Co_{0.5}Au_{0.5}$) et enfin un système permettant de considérer les effets de surface (monocouche de Co sur un substrat d'Au(111)). Le résultat principal de cette étude est que, quel que soit l'environnement chimique (concentration) et structural (surface), une règle de neutralité locale par site, par espèce chimique et par orbitale est respectée. Les calculs de DFT ont permis également de caractériser la variation du moment magnétique en fonction des variations d'environnements chimique et structural menant à une augmentation importante du moment magnétique par rapport au cobalt massif. A partir des énergies totales des systèmes considérés nous avons déduit un terme d'ordre V pour le système CoAu tel que $V > 0$ traduit une tendance à l'ordre et $V < 0$ une tendance à la démixtion [24]. En effectuant successivement un calcul incluant le magnétisme et un calcul non polarisé en spin, nous illustrons quantitativement l'importance du magnétisme sur la mise en ordre dans les alliages puisque dans le cas de CoAu, même si V est toujours négatif (tendance à la démixtion), sa valeur absolue augmente fortement quand on passe d'un système magnétique à un système équivalent paramagnétique.

Nous avons *en fin de thèse* choisi d'appliquer les calculs autocohérents de liaisons fortes $sp-d$, incluant la règle de neutralité mise en évidence mais n'incluant pas le magnétisme dans une première approche, dans le cadre de deux aspects pratiques. La première application concerne la détermination des décalages de la bande d dans les alliages, en fonction de la concentration, que l'on peut associer aux décalages de niveau atomique tels qu'ils sont mesurés dans les expériences de photoémission de niveau de cœur. Les LDOS calculées

en liaisons fortes (pour toutes les configurations) sont comparables à celles déterminées par des calculs DFT. De même, le calcul de décalage de niveau d en fonction de la concentration montre un bon accord avec la valeur de décalage trouvée par les calculs DFT. En outre, on a trouvé que le comportement des décalages de bande d en fonction de la concentration reproduit le comportement obtenu expérimentalement pour différents systèmes d'alliages [134], ce qui confirme la fiabilité de la procédure consistant à déplacer le centre de gravité (ou le décalage de niveau) des bandes pour assurer une neutralité locale par site, par espèce chimique et par orbitale. La seconde application est liée à la détermination d'une éventuelle transition structurale cfc/hc en fonction de l'épaisseur de couches minces de Co déposées sur la surface (111) d' Au qui intéresse particulièrement les expérimentateurs qui élaborent des couches minces notamment sur des substrats à marches (surfaces vicinales) [2]. Dans le cas du dépôt d'une monocouche de Co/Au(111), notre étude DFT montre que la configuration régulière (cfc) est favorisée, ce que l'on retrouve avec la méthode TB en appliquant une règle de neutralité locale. Notre résultat dans ce dernier cas est en bon accord avec le résultat déterminé expérimentalement [127]. En ce qui concerne le dépôt de deux couches de Co/Au(111), notre étude DFT montre aussi que la configuration régulière est la plus stable et le même résultat est obtenu en liaisons fortes.

En conclusion générale, nous avons montré la capacité de la méthode des liaisons fortes à donner une description pertinente de la structure électronique locale en lien avec l'environnement chimique et structural dans les systèmes à base d'alliages de métaux de transition et de basse dimensionnalité, ce qui ouvre la perspective d'études sur des systèmes beaucoup plus complexes tels que les nanoalliages supportés. La condition d'application de cette méthode pour ce type de systèmes est la prise en compte de l'hybridation $sp-d$ et d'une règle de transfert de charge bien établie au préalable. Dans le cas de CoAu cette règle se traduit par une neutralité par site, par espèce chimique et par orbitale. Pour être étendue à une plus large gamme de matériaux, elle devra être vérifiée sur d'autres systèmes. Les perspectives de ce travail sont liées à l'amélioration de la méthode notamment par la prise en compte en liaisons fortes du magnétisme et des effets élastiques.

Une perspective de ce travail consistera à utiliser la règle de neutralité de charge locale dans des calculs auto-cohérents TB pour des systèmes très complexes, comme les dépôts sur des surfaces vicinales. Dans cette perspective, nous pourrions appliquer la démarche considérée dans ce travail au cas particulier d'un substrat d' Au à marches sur lequel sont déposées des couches de Co dont on cherche à prédire l'empilement en vue d'expliquer des

expériences de diffraction de rayons X effectuées au laboratoire des Matériaux et Phénomènes Quantiques de Paris. Une perspective plus générale est l'application des calculs de structure électronique locale à des systèmes de nanoalliages métalliques qui font l'objet de nombreuses études expérimentales à l'heure actuelle.

Bibliographie

- [1] S. Rohart, V. Repain, A. Tejada, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, J. Ferré, and S. Rousset. *Distribution of the magnetic anisotropy energy of an array of self-ordered Co nanodots deposited on vicinal Au(111) : X-ray magnetic circular dichroism measurements and theory.* **Phys. Rev. B**, **73**(16) :165412, Apr 2006. [2](#)
- [2] Baudot, G. and Girard, Y. and Repain, V. and Rohart, S. and Rousset, S. and Kreckelbergh, S. and Coati, A. and Garreau, Y. **Surf. Sci.**, **557** :171, 2004. [2](#), [141](#)
- [3] J. P. Gaspard and F. Cyrot-Lackmann. **J. Phys. C**, **6** :3077, 1973. [2](#), [16](#)
- [4] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly. **J. Phys. C**, **5** :2845, 1972. [2](#)
- [5] Pablo Ordejón, David A. Drabold, Matthew P. Grumbach, and Richard M. Martin. *Unconstrained minimization approach for electronic computations that scales linearly with system size.* **Phys. Rev. B**, **48**(19) :14646–14649, Nov 1993. [2](#), [40](#)
- [6] Pablo Ordejón, David A. Drabold, Richard M. Martin, and Matthew P. Grumbach. *Linear system-size scaling methods for electronic-structure calculations.* **Phys. Rev. B**, **51**(3) :1456–1476, Jan 1995. [2](#), [40](#)
- [7] G. Trégliia, B. Legrand, and F. Ducastelle. **Europhys. Lett.**, **7** :575, 1988. [3](#), [27](#), [113](#), [122](#)
- [8] A. Jaafar and C. Goyhenex. *Formation of stacking defects at surfaces : From atomistic simulations to density functional theory calculations.* **Solid. Stat. Sci.**, **12** :172–178, 2010. [3](#), [140](#)
- [9] C. Mottet. *Étude par simulation numérique d'agrégats libres mono- et bi-métalliques.* Faculté des Sciences de LUMINY, MARSEILLE, 1997. [7](#), [58](#)
- [10] F. Ducastelle. *Contribution à l'étude de la structure électronique des métaux de transition et de leurs alliages. Thèse de doctorat d'état, paris (Orsay) (1972).* [7](#), [14](#), [23](#), [26](#), [58](#)

- [11] C. Barreteau, D. Spanjaard, and M. C. Desjonquères. *Electronic structure and total energy of transition metals from an spd tight-binding method : Application to surfaces and clusters of Rh.* **Phys. Rev. B**, **58**(15) :9721–9731, Oct 1998. [9](#)
- [12] Michael J. Mehl and Dimitrios A. Papaconstantopoulos. *Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals : Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals.* **Phys. Rev. B**, **54**(7) :4519–4530, Aug 1996. [iii](#), [9](#), [65](#), [66](#), [81](#)
- [13] J. C. Slater and G. F. Koster. *Simplified LCAO Method for the Periodic potential Problem.* **Phys. Rev.**, **94**(6) :1498–1524, Jun 1954. [11](#), [12](#)
- [14] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard. *Concepts in Surface Physics. Second edition, Springer, P. 243.* Springer-Verlag, Berlin, 1995. [20](#)
- [15] D. Spanjaard, C. Guillot, M. C. Desjonquères, G. Tréglià, and Lecante J. **Surf. Sci. Rep.**, **5** :1, 1985. [21](#), [62](#), [68](#), [89](#), [122](#), [124](#), [139](#)
- [16] Marcel H. F. Sluiter and Prabhakar P. Singh. *Transferable tight-binding parameters : An application to Ni and Ni-Al alloys.* **Phys. Rev. B**, **49**(16) :10918–10925, Apr 1994. [22](#), [62](#)
- [17] D. A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids.* Plenum, New York, 1986. [22](#), [63](#), [118](#), [122](#), [125](#), [133](#)
- [18] J. Friedel. *The physics of metals, ed. J.M.Ziman, (1969), p. 340.* Cambridge University press. [23](#), [58](#)
- [19] O.K. Andersen, O. Jepsen, D. GLÖTZEL, F. BASSANI, F. FERMI, and M.P. TOSI. *Highlights of condensed matter theory.* North Holland, Amsterdam., 1985. [25](#)
- [20] S. Olivier, A. Saúl, and G. Tréglià. **Appl. Surf. Sci.**, **212-213** :866–871, 2003. [25](#)
- [21] Murray S. Daw and M. I. Baskes. *Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals.* **Phys. Rev. B**, **29**(12) :6443–6453, Jun 1984. [25](#), [58](#)
- [22] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw. *Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys.* **Phys. Rev. B**, **33**(12) :7983–7991, Jun 1986. [25](#)

- [23] S. Olivier. *Rôle des contraintes dans les reconstructions de surfaces métalliques. Thèse de doctorat, spécialité : Science de Matériaux.* Faculté des Sciences de Luminy, Marseille., 2004. [26](#), [58](#), [73](#)
- [24] F. Ducastelle. *Order And Phase Stability In Alloys.* North-Holland, Elsevier Science Publishers, Vol. 3, (1991). [26](#), [115](#), [122](#), [140](#)
- [25] F. Ducastelle and F. Gautier. *J. Phys. F*, **6** :2039, 1976. [26](#)
- [26] Hohenberg P. and Kohn W. *Inhomogeneous electron gas.* *Phys. Rev. B*, **136** :864–870, 1994. [31](#)
- [27] W. Kohn and L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.* *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133–A1138, Nov 1965. [31](#)
- [28] L. H. Thomas. *Philos. Soc.*, **23** :542, 1927. [31](#)
- [29] E. Fermi. *Z. Phys.*, **48** :73, 1928. [31](#)
- [30] Mel Levy. *Electron densities in search of Hamiltonians.* *Phys. Rev. A*, **26**(3) :1200–1208, Sep 1982. [31](#)
- [31] W. Kohn and L. J. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* *Phys. Rev. A*, **140**(4) :1133–1138, 1965. [33](#)
- [32] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis.* *Can. J. Phys.*, **58**(8) :1200–1211, 1980. [35](#)
- [33] J. P. Perdew and Alex Zunger. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems.* *Phys. Rev. B*, **23**(10) :5048–5079, May 1981. [35](#)
- [34] J. A. White and D. M. Bird. *Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations.* *Phys. Rev. B*, **50**(7) :4954–4957, Aug 1994. [36](#)
- [35] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. *Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation.* *Phys. Rev. B*, **46**(11) :6671–6687, Sep 1992. [36](#)

- [36] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. **Phys. Rev. Lett.**, **77**(18) :3865–3868, Oct 1996. [36](#), [40](#)
- [37] A. D. Becke. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. **Phys. Rev. A**, **38**(6) :3098–3100, Sep 1988. [36](#)
- [38] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]*. **Phys. Rev. Lett.**, **78**(7) :1396, Feb 1997. [36](#)
- [39] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. *Pseudopotentials that work : From H to Pu*. **Phys. Rev. B**, **26**(8) :4199–4228, Oct 1982. [39](#)
- [40] N. Troullier and José Luriaas Martins. *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. **Phys. Rev. B**, **43**(3) :1993–2006, Jan 1991. [39](#), [40](#), [41](#)
- [41] N. Troullier and José Luriaas Martins. *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization*. **Phys. Rev. B**, **43**(11) :8861–8869, Apr 1991. [39](#)
- [42] David Vanderbilt. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. **Phys. Rev. B**, **41**(11) :7892–7895, Apr 1990. [39](#)
- [43] D. J. Chadi and Marvin L. Cohen. *Special Points in the Brillouin Zone*. **Phys. Rev. B**, **8**(12) :5747–5753, Dec 1973. [39](#)
- [44] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. *Separable dual-space Gaussian pseudopotentials*. **Phys. Rev. B**, **54**(3) :1703–1710, Jul 1996. [39](#)
- [45] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. *Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn*. **Phys. Rev. B**, **58**(7) :3641–3662, Aug 1998. [39](#)
- [46] Tatsuki Oda, Alfredo Pasquarello, and Roberto Car. *Fully Unconstrained Approach to Noncollinear Magnetism : Application to Small Fe Clusters*. **Phys. Rev. Lett.**, **80**(16) :3622–3625, Apr 1998. [40](#)
- [47] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. *Efficacious Form for Model Pseudopotentials*. **Phys. Rev. Lett.**, **48**(20) :1425–1428, May 1982. [40](#), [41](#)

- [48] Steven G. Louie, Sverre Froyen, and Marvin L. Cohen. *Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations*. *Phys. Rev. B*, **26**(4) :1738–1742, Aug 1982. [40](#)
- [49] B. Delley. *Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications*. *J. Chem. Phys.*, **17** :197, 1969. [40](#)
- [50] D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho, and J. Soler. *Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets*. *J. Quant. Chem.*, **65** :453–461, 1997. [40](#)
- [51] Pablo Ordejón, Emilio Artacho, and José M. Soler. *Self-consistent order- N density-functional calculations for very large systems*. *Phys. Rev. B*, 53(16) :R10441–R10444, Apr 1996. [40](#), [46](#)
- [52] Javier Junquera, Óscar Paz, Daniel Sánchez-Portal, and Emilio Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, 64(23) :235111, Nov 2001. [40](#), [48](#)
- [53] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. *Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets*. *Int. J. Quantum Chem.*, 65 :453–461, 1997. [40](#)
- [54] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, and J. M. Garcia, A. Soler. *Linear-Scaling ab-initio Calculations for Large and Complex Systems*. *physica status solidi (b)*, 215 :809–817, 1999. [40](#), [48](#)
- [55] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. *The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation*. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :2745–2779, 2002. [40](#), [46](#), [48](#), [50](#)
- [56] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Norm-Conserving Pseudopotentials*. *Phys. Rev. Lett.*, **43**(20) :1494–1497, Nov 1979. [40](#)
- [57] Peter E. Blöchl. *Generalized separable potentials for electronic-structure calculations*. *Phys. Rev. B*, **41**(8) :5414–5416, Mar 1990. [41](#)
- [58] David Vanderbilt. *Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials*. *Phys. Rev. B*, **32**(12) :8412–8415, Dec 1985. [42](#)
- [59] G. Lippert, H. Hutter, P. Ballone, and M. Parrinello. *Response Function Basis Sets : Application to Density Functional Calculations*. *J. Phys. Chem.*, 100(15) :6231–6235, Apr 1996. [46](#)

- [60] S. Huzinaga. *Comput. Phys. Rep.*, 2 :279, 1985. 46, 48
- [61] S. Huzingara, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki. *Gaussian Basis sets for Molecular Calculations*. Elsevier Science, Amsterdam., 1984. 46, 48
- [62] A. Szabo and N. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Mac-Millan, New York., 1982. 46
- [63] Otto F. Sankey and David J. Niklewski. *Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems*. *Phys. Rev. B*, 40(6) :3979–3995, Aug 1989. 47, 49
- [64] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, and J.M. Soler. *Analysis of atomic orbital basis sets from the projection of plane-wave results*. *J. Phys. : Condens. Matter*, 8 :3859–3880, 1996. 47
- [65] R. Poirier, R. Kari, and R. Csizmadia. *Handbook of Gaussian Basis Sets*. Elsevier Science, Amsterdam., 1985. 48
- [66] R. S. Mulliken. *Electronic Population Analysis on LCAO[Single Bond]MO Molecular Wave Functions*. 51
- [67] S. Olivier. *Rôle des contraintes dans les reconstructions de surfaces métalliques*. Faculté des Sciences de LUMINY, MARSEILLE, 2004. 56
- [68] E. Lang, K. Mller, K. Heinz, M.A. Van Hove, R.J. Koestner, and G.A. Somorjai. *LEED intensity analysis of the (1×5) reconstruction of Ir(100)*. *Surf. Sci.*, 127 :347–365, 1983. 56
- [69] Carsten Busse, Celia Polop, Michael Müller, Karsten Albe, Udo Linke, and Thomas Michely. *Stacking-Fault Nucleation on Ir(111)*. *Phys. Rev. Lett.*, 91(5) :056103, Jul 2003. 56, 90
- [70] H. Brune. *Microscopic view of epitaxial metal growth : nucleation and aggregation*. *Surf. Sci. Rep.*, 31 :121, 1998. 56
- [71] H. Brune. *Crystallography, Structure and Morphology. Physics of Covered Solid Surfaces. Adsorbed Layers on Surfaces. Part 1 : Adsorption on Surfaces and Surface Diffusion of Adsorbates*. *New Series, III/42A1* :p. 217, 2001. 56
- [72] M. Hohage, T. Michely, and G. Comsa. *Pt(111) network reconstruction : Structure, growth and decay*. *Surf. Sci.*, 337 :249–267, 1995. 56

- [73] H. Bulou and C. Goyhenex. *Local strain analysis of the herringbone reconstruction of Au(111) through atomistic simulations.* **Phys. Rev. B**, **65**(4) :045407, Jan 2002. [56](#), [84](#)
- [74] C. Busse and T. Michely. *Self-healing of stacking faults in homoepitaxial growth on Ir(111).* **Surf. Sci.**, **552** :281–293, 2004. [56](#)
- [75] B. Piveteau, M.C. Desjonquères, and D. Spanjaard. *Surface stacking faults in close-packed transition metals.* **J. Phys. I France**, **2** :1677–1690, 1992. [57](#), [65](#), [90](#)
- [76] S. Papadia, B. Piveteau, D. Spanjaard, and M. C. Desjonquères. *Structural stability of adatom islands on fcc(111) transition-metal surfaces.* **Phys. Rev. B**, **54**(20) :14720–14727, Nov 1996. [57](#)
- [77] V. Rosato, M. Guillopé, and B. Legrand. **Phil. Mag. A**, **59** :321, 1989. [58](#)
- [78] M.W. Finnis and J.E. Sinclair. **Phil. Mag. A**, **50** :45, 1984. [58](#)
- [79] F. Ercolessi, E. Tosatti, and M. Parrinello. *Au(100) Surface Reconstruction.* **Phys. Rev. Lett.**, **57**(6) :719–722, Aug 1986. [58](#)
- [80] S. Glanville, A.T. Paxton, and M.W. Finnis. *A COMPARISON OF METHODS FOR CALCULATING TIGHT-BINDING BOND-ENERGIES.* **J. Phys. F. : Met. Phys.**, **18** :693–718, 1988. [60](#)
- [81] B. Legrand. **Phil. Mag. A**, **52** :83, 1985. [60](#)
- [82] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly. **J. Phys. C**, **8** :2592, 1975. [61](#)
- [83] G. Allan and M. Lannoo. *Vacancies in transition metals : Formation energy and formation volume.* **J. Phys. Chem. Solids**, **37** :699–709, 1976. [62](#)
- [84] P. H. Citrin, G. K Wertheim, and Y. Baer. *Core-Level Binding Energy and Density of States from the Surface Atoms of Gold.* **Phys. Rev. Lett.**, **41**(20) :1425–1428, Nov 1978. [62](#), [68](#), [89](#)
- [85] S. Sawaya, J. Goniakowski, C. Mottet, A. Saúl, and G. Trégliia. *Charge redistribution at Pd surfaces : Ab initio grounds for tight-binding interatomic potentials.* **Phys. Rev. B**, **56**(19) :12161–12166, Nov 1997. [62](#), [86](#)
- [86] F.D. Murnaghan. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA.**, **30** :244, 1994. [72](#)

- [87] John P. Perdew and Yue Wang. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.* **Phys. Rev. B**, **45**(23) :13244–13249, Jun 1992. [72](#)
- [88] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Jphn Wiley & Sons, New York, 1986. [73](#)
- [89] Byung Deok Yu and Matthias Scheffler. *Physical origin of exchange diffusion on fcc(100) metal surfaces.* **Phys. Rev. B**, **56**(24) :R15569–R15572, Dec 1997. [73](#)
- [90] Alexander Khein, D. J. Singh, and C. J. Umrigar. *All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems.* **Phys. Rev. B**, **51**(7) :4105–4109, Feb 1995. [73](#)
- [91] M. Dacorogna, J. Ashkenazi, and M. Peter. *Ab initio calculation of the tetragonal shear moduli of the cubic transition metals.* **Phys. Rev. B**, **26**(4) :1527–1537, Aug 1982. [73](#)
- [92] L. Szunyogh, B. Újfalussy, P. Weinberger, and J. J.Kollár. *The self-consistent fully relativistic screened KKR Green s function method. Applications to the (100), (110) and (111) surfaces of Au and Pt.* **J. Phys. : Condens. Matter**, **6** :3301, 1994. [73](#)
- [93] Q. Ge, W.A. Brown, R.K. Sharma, and D.A. King. *NO monomer and (NO)_x polymeric chain chemisorption on Pt110 : Structure and energetics.* **J. Chem. Phys.**, **110** :12082, 1999. [73](#)
- [94] A. Fernández Guillermet and G. Grimvall. *Homology of interatomic forces and Debye temperatures in transition metals.* **Phys. Rev. B**, **40**(3) :1521–1527, Jul 1989. [73](#)
- [95] T. Korhonen, M. J. Puska, and R. M. Nieminen. *Vacancy-formation energies for fcc and bcc transition metals.* **Phys. Rev. B**, **51**(15) :9526–9532, Apr 1995. [73](#)
- [96] A. Filippetti and V. Fiorentini. *Reconstructions of Ir(110) and (100) : an ab initio study.* **Surf. Sci.**, **377** :112, 1997. [73](#)
- [97] S. Sawaya. *Surfaces de systèmes binaires métal-métal et métal-semiconducteur : de la structure électronique aux interactions.* Faculté des Sciences de LUMINY, MARSEILLE, 1999. [73](#), [87](#)
- [98] F. Tielens and J. Andrés. *DFT Study of Oxygen Adsorption on Modified Nanostructured Gold Pyramids.* **J. Phys. Chem.**, **109** :7624–7630, 2005. [73](#)

- [99] T. Pawluk, Y. Hirata, and L. Wang. *Studies of Iridium Nanoparticles Using Density Functional Theory Calculations*. **J. Phys. Chem.**, **109** :20817–20823, 2005. 73
- [100] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. *Special points for Brillouin-zone integrations*. **Phys. Rev. B**, **13**(12) :5188–5192, Jun 1976. 73
- [101] W.R. Tyson and W.A. Miller. *Surface free energies of solid metals : Estimation from liquid surface tension measurements*. **Surf. Sci.**, **62** :267–276, 1977. 81
- [102] S.C. Wang and G. Ehrlich. *Structure, stability, and surface diffusion of clusters : Ir_x on Ir(111)*. **Surf. Sci.**, **239** :301–332, 1990. 90
- [103] S. C. Wang and Gert Ehrlich. *Atomic behavior at individual binding sites : Ir, Re, and W on Ir(111)*. **Phys. Rev. Lett.**, **68**(8) :1160–1163, Feb 1992. 90
- [104] S. C. Wang, Ulrike Kürpick, and Gert Ehrlich. *Surface Diffusion of Compact and Other Clusters : Ir_x on Ir(111)*. **Phys. Rev. Lett.**, **81**(22) :4923–4926, Nov 1998. 90
- [105] J. C. Hamilton, Mads R. Sørensen, and Arthur F. Voter. *Compact surface-cluster diffusion by concerted rotation and translation*. **Phys. Rev. B**, **61**(8) :R5125–R5128, Feb 2000. 90
- [106] G. Tréglia, F. Ducastelle, and F. Gautier. **J. Phys. F**, **8** :1437, 1978. 94, 122
- [107] Małgorzata Wierzbowska, Anna Delin, and Erio Tosatti. *Effect of electron correlations in Pd, Ni, and Co monowires*. **Phys. Rev. B**, **72**(3) :035439, Jul 2005. 95
- [108] F. Aguilera-Granja, A. Vega, José Rogan, X. Andrade, and G. García. *Theoretical investigation of free-standing CoPd nanoclusters as a function of cluster size and stoichiometry in the Pd-rich phase : Geometry, chemical order, magnetism, and metallic behavior*. **Phys. Rev. B**, **74**(22) :224405, Dec 2006. 95
- [109] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 7th Edition*. Wiley, New York., 1996. 96, 97
- [110] Rossitza Pentcheva and Matthias Scheffler. *Initial adsorption of Co on Cu(001) : A first-principles investigation*. **Phys. Rev. B**, **65**(15) :155418, Apr 2002. 96

- [111] Mariana Weissmann, Andrés Saúl, Ana María Llois, and Javier Guevara. *Cobalt impurities on noble-metal surfaces*. ***Phys. Rev. B***, **59**(13) :8405–8407, Apr 1999. [96](#)
- [112] Mariana Weissmann and Ana María Llois. *Adsorbed 3d transition-metal atoms and dimers on Au(111) : Signatures derived from one-electron calculations*. ***Phys. Rev. B***, **63**(11) :113402, Feb 2001. [96](#)
- [113] M. Sargolzaei, I. Opahle, M. Richter, K. Koepernik, U. Nitzsche, and H. Eschrig. *Magnetic properties of Co impurities in bulk Au : DFT calculations*. ***JMMM.***, **290** :364–366, 2005. [96](#)
- [114] G.Y. Guo and H. H. Wang. *Gradient-Corrected Density Functional Calculation of Elastic Constants of Fe, Co and Ni in bcc, fcc and hcp Structures*. ***Chinese Journal of Physics***, **38** :949, 2000. [97](#)
- [115] S. Dennler. *Structure et Magnétique de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules*. Université Paul Sabatier, Toulouse., 2004. [97](#)
- [116] S.H. Ma, X.T. Zu, Z.Y. Jiao, and H.Y. Xiao. *Effect of S adsorption on magnetic Co(0001) surface : a DFT study*. ***Eur. Phys. J. B***, **61** :319–324, 2008. [97](#)
- [117] I. Chado, C. Goyhenex, H. Bulou, and J.P. Bucher. *Evolution of the morphology of small Co clusters grown on Au(111)*. ***Appl. Surf. Sci.***, **226** :178–184, 2004. [100](#), [124](#)
- [118] R. Hultgren, P.D. Desay, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, and D.D. Wagman. *Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements American Society of Metals*. Cleveland, 1973. [100](#), [124](#)
- [119] A. Oswald, R. Zeller, P.J. Braspenning, and P.H. Dederichs. *Interaction of magnetic impurities in Cu and Ag*. ***J. Phys. F.***, **15** :193, 1985. [111](#)
- [120] S. Blügel, M. Weinert, and P. H. Dederichs. *Ferromagnetism and antiferromagnetism of 3d-metal overlayers on metals*. ***Phys. Rev. Lett.***, **60**(11) :1077–1080, Mar 1988. [111](#)
- [121] V. S. Stepanyuk, W. Hergert, K. Wildberger, R. Zeller, and P. H. Dederichs. *Magnetism of 3d, 4d, and 5d transition-metal impurities on Pd(001) and Pt(001) surfaces*. ***Phys. Rev. B***, **53**(4) :2121–2125, Jan 1996. [111](#)

- [122] F. Wilhelm, M. Angelakeris, N. Jaouen, P. Pouloupoulos, E. Th. Papaioannou, Ch. Mueller, P. Fumagalli, A. Rogalev, and N. K. Flevaris. *Magnetic moment of Au at Au/Co interfaces : A direct experimental determination.* **Phys. Rev. B**, **69**(22) :220404, Jun 2004. [111](#)
- [123] F. Gautier and F. Ducastelle. **J. Phys. F : M. Phys.**, **6** :2039, 1976. [113](#), [122](#)
- [124] A. Jaafar, C. Goyhenex, and G. Trégliat. *Role of sp-d hybridization in the formation of stacking defects at metal surfaces.* **Surf. Sci.**, **602** :2681–2688, 2008. [114](#), [139](#)
- [125] N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart, A. Tejada, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, and H. Brune. *Uniform Magnetic Properties for an Ultrahigh-Density Lattice of Noninteracting Co Nanostructures.* **Phys. Rev. Lett.**, **95**(15) :157204, Oct 2005. [117](#)
- [126] R. Allenspach, M. Stampanoni, and A. Bischof. *Magnetic domains in thin epitaxial Co/Au(111) films.* **Phys. Rev. Lett.**, **65**(26) :3344–3347, Dec 1990. [117](#)
- [127] K. Morgenstern, J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, E. Laegsgaard, and F. Besenbacher. *Cobalt growth on two related close-packed noble metal surfaces.* **Surf. Sci.**, **601** :1967–1972, 2007. [117](#), [127](#), [128](#), [141](#)
- [128] Börje Johansson and Nils Mårtensson. *Core-level binding-energy shifts for the metallic elements.* **Phys. Rev. B**, **21**(10) :4427–4457, May 1980. [122](#)
- [129] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, and A.K. Niessen. *Cohesion in Metals, Vol.1.* North Holland., 1988. [124](#)
- [130] Y-S. Lee, K-Y. Lim, Yong-Duck. Chung, C-N. Whang, and Y. Jeon. *XPS core-level shifts and XANES studies of Cu-Pt and Co-Pt alloys.* **Surf. Int. Anal.**, **30** :475–478, 2000. [125](#)
- [131] N. Mårtensson, R. Nyholm, H. Calén, J. Hedman, and B. Johansson. *Electron-spectroscopic studies of the Cu_xPd_{1-x} alloy system : Chemical-shift effects and valence-electron spectra.* **Phys. Rev. B**, **24**(4) :1725–1738, Aug 1981. [125](#)
- [132] P. Steiner and S. Hüfner. **Acta. Metall.**, **29** :1885, 1981. [125](#)

-
- [133] Eunjip Choi, S.-J. Oh, and M. Choi. *Charge transfer in Ni_xPt_{1-x} alloys studied by x-ray photoelectron spectroscopy*. *Phys. Rev. B*, **43**(8) :6360–6368, Mar 1991. [125](#)
- [134] W. Olovsson, C. Göransson, L. V. Pourovskii, B. Johansson, and I. A. Abrikosov. *Core-level shifts in fcc random alloys : A first-principles approach*. *Phys. Rev. B*, **72**(6) :064203, Aug 2005. [125](#), [141](#)
- [135] G. Baudot, Y. Girard, V. Repain, S. Rohart, S. Rousset, S. Kreckelbergh, A. Coati, and Y. Garreau. *Step-induced structural modification of Co thin films deposited on Au(233) vicinal surface*. *Surf. Sci.*, **557** :171–182, 2004. [125](#)
- [136] Y. Girard, G. Baudot, V. Repain, S. Rohart, S. Rousset, A. Coati, and Y. Garreau. *Structural modifications of Co ultrathin films grown on Au(111) vicinal surfaces*. *Phys. Rev. B*, **72**(15) :155434, Oct 2005. [125](#)