



# Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules

Samuel Dennler

## ► To cite this version:

Samuel Dennler. Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules. Physique [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2004. Français. NNT : . tel-00266714

**HAL Id: tel-00266714**

**<https://theses.hal.science/tel-00266714>**

Submitted on 25 Mar 2008

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

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

Thèse présentée en vue de l'obtention du  
DOCTORAT  
de l'Université Paul Sabatier de Toulouse  
Spécialité : Physique

par

Samuel DENNLER

Structure et magnétisme de systèmes mixtes  $3d/4d$   
et  $3d/5d$  : une étude *ab initio* des alliages  
macroscopiques aux nanoparticules

Directeurs de thèse :  
J. MORILLO et G.M. PASTOR

Thèse à label européen soutenue le 29 octobre 2004 devant la commission d'examen :

|                   |              |                                                           |
|-------------------|--------------|-----------------------------------------------------------|
| Président du jury | J. HAFNER    | Professeur, Université de Vienne (Autriche)               |
| Rapporteur        | P. ORDEJON   | Professeur, Université de Barcelone (Espagne)             |
| Rapporteur        | A. PASTUREL  | Directeur de recherche, LPM2C-CNRS, Grenoble              |
| Rapporteur        | D. SPANJAARD | Directeur de recherche, LPS-CNRS, Orsay                   |
| Rapporteur        | V. STEPANYUK | Professeur, Max-Planck-Institut, Halle (Allemagne)        |
| Examineur         | M. RESPAUD   | Maître de conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse |
| Examineur         | J. MORILLO   | Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse            |
| Examineur         | G. M. PASTOR | Directeur de recherche, LPQ-CNRS, Toulouse                |



IRSAMC

UNIVERSITE  
PAUL  
SABATIER





Structure et magnétisme de systèmes mixtes  $3d/4d$   
et  $3d/5d$  : une étude *ab initio* des alliages  
macroscopiques aux nanoparticules

Structure and magnetism of mixed  $3d/4d$  and  
 $3d/5d$  systems : an *ab initio* study from the  
macroscopic alloys down to the nanoparticles

Struktur und Magnetismus von gemischten  $3d/4d$   
und  $3d/5d$  Systemen : eine *ab initio* Untersuchung  
von makroskopischen Legierungen hin zu  
Nanopartikeln

par / by / von

Samuel DENNLER  
(2004)





*A ma famille*



# Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mes deux directeurs de thèse Joseph Morillo et Gustavo Pastor pour la confiance qu'ils m'ont accordée ainsi que pour leur aide, leur soutien et leurs conseils précieux, que j'ai beaucoup appréciés tout au long de ces trois années. Et même depuis plus longtemps : merci, Joseph, de m'avoir initié aux joies de la simulation à l'échelle atomique ! Que de temps passé depuis les premiers TD de mécanique quantique... Merci, Joseph, pour votre disponibilité constante et tout ce que vous m'avez appris en physique. Merci, Gustavo, pour tes conseils en magnétisme. Je leur suis également très reconnaissant de m'avoir donné la possibilité de voyager souvent au cours de ma thèse, que ce soit pour des écoles ou pour présenter mon travail lors de conférences.*

*Je remercie vivement Pablo Ordejon, Valeri Stepanyuk, Alain Pasturel et Daniel Spanjaard, qui ont bien voulu juger ce travail et en être les rapporteurs, pour les deux premiers quand bien même le manuscrit était écrit en français. Merci également à Marc Respaud pour avoir apporté sa connaissance expérimentale des nanoparticules magnétiques. Enfin, je remercie également Jürgen Hafner d'une part pour avoir accepté la présidence de mon jury, et d'autre part pour m'avoir accueilli pendant l'automne-hiver dernier dans son groupe de recherche à Vienne, séjour dont je garde un très bon souvenir.*

*Ce travail de recherche a été mené essentiellement au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales de Toulouse, dont je remercie les directeurs successifs, Hervé Dexpert et Jean-Pierre Launay, de m'y avoir accueilli. Merci aux informaticiens, Anne Altibelli et Jacques Aussoleil, pour leur aide toujours efficace. Je remercie aussi tous les expérimentateurs avec qui j'ai pu avoir des discussions très intéressantes, en particulier Marie-Jo Casanove. De façon plus générale, un grand merci à toutes les personnes que j'ai côtoyées de près ou de loin pendant ma thèse, et qui par leur compétence, leur gentillesse, leur disponibilité et leur amitié, m'ont permis d'aboutir dans ce travail ; je salue en particulier les thésards, dont Greg et Christophe, mes deux ex-collègues de bureau. Je me garderai bien de citer nommément tout le monde, par peur d'oublier certains, mais qu'ils sachent que tous ont contribué à rendre très agréables ces trois années de thèse.*

*Enfin, je souhaite adresser mes derniers remerciements, mais non les moindres, à ma famille au grand complet, qui m'a toujours soutenu et à qui je dois tant ; j'ai notamment une pensée pour ceux qui malheureusement n'ont pas pu voir ce travail mené jusqu'à son terme. Une mention spéciale à Petra qui m'a accompagné de son affection au quotidien depuis ces dernières années.*



# Sommaire

|                                                                                       |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Résumé</b>                                                                         | <b>1</b>  |
| <b>Abstract</b>                                                                       | <b>3</b>  |
| <b>Zusammenfassung</b>                                                                | <b>5</b>  |
| <b>Introduction</b>                                                                   | <b>7</b>  |
| <b>1 Contexte de l'étude et motivations</b>                                           | <b>9</b>  |
| 1.1 Les nanoparticules . . . . .                                                      | 9         |
| 1.1.1 Intérêt fondamental des systèmes de taille nanométrique . . . . .               | 9         |
| 1.1.2 Intérêt technologique : exemple du stockage magnétique de l'information .       | 12        |
| 1.2 Contexte expérimental . . . . .                                                   | 16        |
| 1.2.1 Agrégats métalliques purs : un magnétisme exacerbé aux petites tailles . .      | 16        |
| 1.2.2 Agrégats bimétalliques : intérêt des particules d'alliages $3d/4d$ et $3d/5d$ . | 21        |
| 1.3 Motivations de notre étude . . . . .                                              | 23        |
| <b>2 La théorie de la fonctionnelle de la densité</b>                                 | <b>25</b> |
| 2.1 Les fondements de la DFT . . . . .                                                | 25        |
| 2.1.1 Position du problème . . . . .                                                  | 25        |
| 2.1.2 Méthode de Hartree-Fock . . . . .                                               | 26        |
| 2.1.3 La densité comme variable fondamentale . . . . .                                | 28        |
| 2.1.4 Les équations de Kohn et Sham . . . . .                                         | 29        |
| 2.1.5 Prise en compte du spin . . . . .                                               | 32        |
| 2.2 L'énergie d'échange et corrélation . . . . .                                      | 33        |
| 2.2.1 L'approximation de la densité locale (LDA) . . . . .                            | 33        |
| 2.2.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) . . . . .                          | 34        |
| 2.2.3 Les fonctionnelles méta-GGA . . . . .                                           | 34        |
| 2.2.4 Les fonctionnelles hybrides . . . . .                                           | 35        |
| 2.2.5 Choix de la fonctionnelle utilisée . . . . .                                    | 36        |
| 2.3 Mise en œuvre dans un code d'ondes planes . . . . .                               | 36        |
| 2.3.1 Bases localisées, base d'ondes planes . . . . .                                 | 36        |
| 2.3.2 Approximations . . . . .                                                        | 38        |
| 2.3.3 Systèmes non périodiques . . . . .                                              | 45        |
| 2.3.4 Application aux molécules et aux solides : optimisation géométrique . . .       | 48        |
| 2.4 Conclusion . . . . .                                                              | 51        |
| <b>3 Systèmes purs de référence : effet de coordinence réduite</b>                    | <b>53</b> |
| 3.1 De l'atome isolé au cristal massif . . . . .                                      | 53        |
| 3.1.1 Atomes isolés . . . . .                                                         | 53        |

|          |                                                                        |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.1.2    | Un métal $3d$ magnétique : le cobalt . . . . .                         | 57         |
| 3.1.3    | Un métal $4d$ non magnétique : le rhodium . . . . .                    | 62         |
| 3.1.4    | Discussion : une modélisation simple . . . . .                         | 62         |
| 3.2      | Systèmes purs infinis . . . . .                                        | 66         |
| 3.2.1    | Matériaux massifs . . . . .                                            | 67         |
| 3.2.2    | Surfaces . . . . .                                                     | 69         |
| 3.3      | Agrégats purs . . . . .                                                | 77         |
| 3.3.1    | Spécificité des calculs d'agrégats . . . . .                           | 79         |
| 3.3.2    | Agrégats $\text{Co}_N$ . . . . .                                       | 82         |
| 3.3.3    | Agrégats $\text{Rh}_N$ . . . . .                                       | 89         |
| 3.3.4    | Agrégats $\text{Pt}_N$ . . . . .                                       | 95         |
| 3.3.5    | Discussion . . . . .                                                   | 97         |
| 3.4      | Conclusion . . . . .                                                   | 101        |
| <b>4</b> | <b>Alliages massifs : effet d'alliage</b>                              | <b>103</b> |
| 4.1      | Résultats expérimentaux . . . . .                                      | 103        |
| 4.1.1    | Alliages massifs . . . . .                                             | 103        |
| 4.1.2    | Multicouches . . . . .                                                 | 106        |
| 4.2      | Alliages $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ . . . . .                        | 109        |
| 4.2.1    | Différentes structures envisagées . . . . .                            | 109        |
| 4.2.2    | Influence de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée . . . . . | 111        |
| 4.2.3    | Propriétés énergétiques et structurales . . . . .                      | 114        |
| 4.2.4    | Propriétés magnétiques . . . . .                                       | 118        |
| 4.3      | Alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ . . . . .                        | 125        |
| 4.3.1    | Propriétés énergétiques et structurales . . . . .                      | 126        |
| 4.3.2    | Propriétés magnétiques . . . . .                                       | 127        |
| 4.4      | Conclusion . . . . .                                                   | 131        |
| <b>5</b> | <b>Petits agrégats mixtes</b>                                          | <b>133</b> |
| 5.1      | Dimères . . . . .                                                      | 133        |
| 5.2      | Agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ ( $M + N \leq 13$ ) . . . . .        | 135        |
| 5.2.1    | Agrégats à 3 et 4 atomes : premières tendances . . . . .               | 135        |
| 5.2.2    | Agrégats à 5 et 6 atomes . . . . .                                     | 139        |
| 5.2.3    | Agrégats à 7 atomes : une étude détaillée . . . . .                    | 141        |
| 5.2.4    | Agrégats icosaédriques centrés à 13 atomes . . . . .                   | 145        |
| 5.3      | Agrégats $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ ( $M + N \leq 6$ ) . . . . .         | 153        |
| 5.3.1    | Agrégats à 3 et 4 atomes : premières tendances . . . . .               | 153        |
| 5.3.2    | Agrégats à 5 et 6 atomes . . . . .                                     | 157        |
| 5.4      | Discussion . . . . .                                                   | 157        |
| 5.4.1    | Géométrie, cohésion et ordre chimique . . . . .                        | 159        |
| 5.4.2    | Propriétés magnétiques . . . . .                                       | 162        |
| 5.5      | Conclusion . . . . .                                                   | 163        |
| <b>6</b> | <b>Vers les particules de taille expérimentale</b>                     | <b>165</b> |
| 6.1      | Ségrégation de surface . . . . .                                       | 165        |
| 6.1.1    | Règles générales . . . . .                                             | 165        |
| 6.1.2    | Cas des systèmes mixtes Co-Rh et Co-Pt . . . . .                       | 167        |
| 6.2      | Modélisation de la surface d'une grosse particule . . . . .            | 169        |
| 6.2.1    | Monocouche compacte Co/Rh (111) . . . . .                              | 169        |
| 6.2.2    | Alliages $\text{Co}_x/\text{Rh}(111)$ de surface . . . . .             | 177        |

---

|                                                            |                                                                  |            |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.2.3                                                      | Monocouche compacte Co/Pt (111) : comparaison Rh/Pt . . . . .    | 187        |
| 6.3                                                        | Nanoparticules $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ , $M + N = 38$ . . . . . | 193        |
| 6.3.1                                                      | Agrégat pur $\text{Rh}_{38}$ . . . . .                           | 194        |
| 6.3.2                                                      | Agrégat dopé $\text{Rh}_{37}\text{Co}$ . . . . .                 | 195        |
| 6.4                                                        | Conclusion . . . . .                                             | 195        |
| <b>Conclusion</b>                                          |                                                                  | <b>197</b> |
| <b>A Méthode des liaisons fortes</b>                       |                                                                  | <b>201</b> |
| A.1                                                        | Hamiltonien en liaisons fortes . . . . .                         | 201        |
| A.2                                                        | Densité d'états : méthode des moments . . . . .                  | 202        |
| A.3                                                        | Approximation au second moment . . . . .                         | 205        |
| <b>B Entropie de configuration d'un alliage désordonné</b> |                                                                  | <b>209</b> |
| <b>Liste des figures</b>                                   |                                                                  | <b>211</b> |
| <b>Liste des tableaux</b>                                  |                                                                  | <b>217</b> |
| <b>Bibliographie</b>                                       |                                                                  | <b>219</b> |





# Résumé

LE contrôle de la taille et de la composition réalisé aujourd'hui pour de petites particules permet désormais d'envisager la conception de nouveaux nanomatériaux aux propriétés spécifiques, souvent très différentes de celles des cristaux macroscopiques. Les nanoparticules de métaux de transition font ainsi l'objet de recherches actives en raison de leurs propriétés magnétiques originales. De récentes études expérimentales démontrent notamment l'intérêt de nanoparticules mixtes  $3d-4d$  et  $3d-5d$ , comme CoRh ou CoPt, pour obtenir à la fois un moment magnétique élevé ainsi qu'une grande anisotropie magnétique, deux exigences-clés pour des applications technologiques potentielles. Comprendre l'origine de ces propriétés magnétiques intéressantes se révèle crucial pour être en mesure de mieux contrôler et ajuster ces paramètres : ceci motive une étude approfondie des propriétés microscopiques de tels systèmes mixtes.

Dans cette optique, nous avons étudié divers systèmes mixtes, des dimères aux cristaux macroscopiques en passant par des structures multicouches, des surfaces dopées et des petits agrégats. Cette étude a été menée dans le formalisme de la fonctionnelle de la densité, qui fait partie actuellement des méthodes *ab initio* les plus aptes à décrire efficacement les systèmes à base de métaux de transition, comme nos tests préliminaires sur les systèmes purs l'ont montré. Notre but est de dégager des tendances générales fonctions de l'ordre chimique et structural local, que nous pourrions extrapoler ensuite aux particules de taille expérimentale, via par exemple la paramétrisation d'un potentiel semi-empirique ajusté sur nos résultats *ab initio*.

Du point de vue du magnétisme, l'effet de l'alliage au sein des matériaux massifs se traduit par une remarquable exaltation des moments magnétiques des atomes  $4d/5d$  induite par la présence de voisins Co, tandis que ces derniers conservent un moment élevé. Par ailleurs, la réduction de coordinence, résultant par exemple de l'existence d'une surface libre, entraîne une exaltation magnétique supplémentaire. Ces deux effets se combinent dans les petits agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  et  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  ( $M + N = 2 - 7, 13, 38$ ) qui montrent ainsi des moments magnétiques moyens nettement supérieurs à ceux des alliages massifs, en accord avec l'expérience. Nous discutons les influences respectives des effets d'alliage et de taille réduite sur les propriétés magnétiques, et la corrélation étroite et complexe de ces dernières avec l'ordre structural et chimique : par exemple, dans le cas de  $\text{Rh}_4$ , non magnétique, la substitution d'un seul atome Rh par Co entraîne une augmentation des moments  $4d$  de plus de  $1 \mu_B$  ; en revanche, l'effet du dopage peut être masqué dans les géométries de haute symétrie où les agrégats  $4d$  et  $5d$  purs possèdent déjà un moment magnétique important, comme par exemple  $\text{Rh}_7$  ou  $\text{Pt}_4$ . C'est pourquoi l'effet de Co est plus particulièrement visible dans les agrégats  $4d$  ou  $5d$  plus gros pour lesquels le magnétisme a déjà disparu ou presque, comme nous l'illustrons sur  $\text{Rh}_{38}$  et  $\text{Rh}_{37}\text{Co}$ .

Afin de faire un pas en direction des particules de taille expérimentale, nous avons également examiné le dopage par Co d'une surface  $4d$  non magnétique. Le caractère oscillant de type RKKY des moments induits, notablement amplifiés au voisinage de la surface, conduit à une distribution complexe des moments magnétiques. La préférence de Co à se loger en subsurface conduit à des moments effectifs géants de plus de  $4 \mu_B$ . Cette étude montre également l'existence de moments induits antiparallèles à plus grande distance de Co : cet effet, inobservable dans les agrégats les plus petits, peut alors se traduire par une réduction de l'exaltation, comme nous l'avons observé dans des agrégats plus gros.

**MOTS-CLÉS** : nanoparticules mixtes, alliages  $3d/4d$  et  $3d/5d$ , métaux de transition, magnétisme, dopage magnétique



# Abstract

IN the last decades, theoretical and experimental studies have demonstrated that the reduction of size and dimensionality gives rise to a large range of novel physical and chemical behaviors, often very different to those of the macroscopic solids. This has opened the possibility of generating specifically designed nanomaterials with tailored properties. In particular, small transition-metal clusters are today a subject of active research due to their original magnetic properties. Recent experimental studies have indeed demonstrated the interest of mixed  $3d/4d$  and  $3d/5d$  nanoparticles which combine both a large magnetic moment and a high magnetic anisotropy, a clear advantage for potential technological applications. Understand the origin of such interesting magnetic properties turns out to be crucial to be able to better control and then adjust these parameters : this motivates a systematic study of the microscopic properties of such mixed systems.

To this purpose we have studied various mixed systems, from the dimers up to the macroscopic crystals, as well as multilayered structures, doped surfaces and small clusters. This study was performed within the framework of the density functional theory, which is currently one of the most successful *ab initio* methods able to deal with large transition-metal systems, as our preliminary investigations have shown. Our aim is to infer general tendencies as a function of the structural and chemical orders, that we could later extrapolate to larger particles closer to those experimentally studied, for example by parametrizing a semi-empirical potential on our *ab initio* results.

From the magnetic point of view, in most of the alloyed structures the presence of Co impurities induces increased magnetic moment on their Rh neighbors, while the Co atoms seem to retain their magnetic properties even in a highly mixed environment. On the other hand, the coordination reduction (close to a free surface, for example) leads to an extra magnetic enhancement. These two effects combine in small  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  and  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  ( $M + N = 2 - 7, 13, 38$ ) whose average magnetic moments are therefore significantly larger than those of the macroscopic alloys, in qualitative agreement with experiments. We discuss the respective influences of the alloying and reduced coordination effects on the magnetic properties. Emphasis was given to the determination of the strong interplay between structure, chemical order and magnetism, which turns out to be very complex : for example, in the case of the non-magnetic  $\text{Rh}_4$  cluster, the substitution of a unique Rh atom by a Co one results in a remarkable increase of the local  $4d$  moments of more than  $1 \mu_B$  ; however, the doping effect can be inefficient for highly symmetric geometries in which the pure  $4d$  or  $5d$  clusters have already a significant magnetic moment, such as  $\text{Rh}_7$  or  $\text{Pt}_4$ . This is why the Co influence is more obvious for larger  $4d$  or  $5d$  particles for which magnetism is vanishing, as we illustrate it on  $\text{Rh}_{38}$  and  $\text{Rh}_{37}\text{Co}$ .

To simulate larger particles closer to those experimentally studied, we have also investigated the Co doping of a non-magnetic  $4d$  surface. The oscillating RKKY-like character of the induced moments and their considerable amplification at the vicinity of the surface result in a complex magnetic pattern. The preference for Co of being accommodated at subsurface sites leads to giant effective moments that can reach more than  $4 \mu_B$ . This study also reveals the possible existence of antiparallely induced moments at larger distance to Co. This effect could not be observed in the smallest clusters. For particles of larger spatial extent, it can slightly moderate the Co-induced magnetic enhancement.

**KEYWORDS** : *mixed nanoparticles,  $3d/4d$  and  $3d/5d$  alloys, transition metals, magnetism, magnetic doping*



# Zusammenfassung

**D**IE Kontrollierbarkeit der Größe und Zusammensetzung kleiner Partikel ermöglicht es heutzutage, die Entwicklung neuer Nanomaterialien ins Auge zu fassen, deren Eigenschaften sich zum Teil sehr von denen der makroskopischen Materialien unterscheiden. Aufgrund dieser Tatsache, unter anderem ihrer außergewöhnlichen magnetischen Eigenschaften, stellen kleine Übergangsmetall-Cluster ein sehr interessantes und aktives Forschungsgebiet dar. Kürzlich veröffentlichte experimentelle Studien unterstreichen z.B. die Bedeutung von gemischten  $3d/4d$  und  $3d/5d$  Nanopartikeln, wie CoRh oder CoPt. In manchen dieser Cluster tritt ein hohes magnetisches Moment bei gleichzeitiger großer magnetischer Anisotropie auf, zwei Schlüsseleigenschaften für potentielle technische Anwendungen. Um diese Parameter besser kontrollieren und Cluster solcher Eigenschaften gezielt herstellen zu können, ist es unabdingbar, den Ursprung dieser magnetischen Eigenschaften zu verstehen. Daraus folgt die Motivation für eine vertiefte theoretische Studie der mikroskopischen Eigenschaften solcher Nanopartikel gemischter Größe und Zusammensetzung.

Unter diesem Gesichtspunkt haben wir verschiedene gemischte Systeme untersucht, beginnende mit Dimern, Strukturen mehrerer Schichten, dotierten Oberflächen und kleinen Aggregaten bis zu makroskopischen Kristallen. Die Studie wurde mit Hilfe einer *ab initio* Methode, basierend auf Dichtefunktionaltheorie, durchgeführt. Diese Methode ist, wie unsere vorhergehenden Untersuchungen über Reinsysteme gezeigt haben, einer der geeignetsten Ansätze, um Übergangsmetallsysteme untersuchen zu können. Unser Ziel ist es, die allgemeinen Tendenzen in Abhängigkeit der chemischen Ordnung und der lokalen Struktur aufzuzeigen, um die gewonnenen Erkenntnisse später auf Teilchen experimenteller Größe extrapolieren zu können. Dies geschieht beispielsweise über die Parametrisierung eines semi-empirischen Potentials, das anhand unserer *ab initio* Ergebnisse erstellt wird.

Vom magnetischen Standpunkt aus bewirkt die Legierung in den makroskopischen Materialien eine beträchtliche Steigerung des magnetischen Moments der  $4d/5d$  Atome, die durch das Vorhandensein von Co Atomen induziert wird, während letztere ihr hohes magnetisches Moment beibehalten. Des weiteren bewirkt eine Verminderung der Koordination, beispielsweise durch Vorhandensein einer Oberfläche, eine zusätzliche Erhöhung der magnetischen Momente. Diese beiden Effekte kombinieren sich in den kleinen  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  und  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  ( $M+N = 2-7, 13, 38$ ) Clustern, die folglich wesentlich höhere lokale magnetische Momente zeigen als die makroskopische Legierungen, in Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen. Wir diskutieren den Einfluss der Legierungsbildung und der reduzierten Größe der Cluster auf ihren magnetischen Eigenschaften, und deren engen und complexen Zusammenhang mit der strukturellen und chemischen Ordnung. Im Fall des nichtmagnetischen  $\text{Rh}_4$  z.B. führt der Ersatz eines einzigen Rh-Atoms durch ein Co-Atom zu einer riesigen Erhöhung des  $4d$  Momentes auf mehr als  $1 \mu_B$ . Im Gegensatz dazu kann die Dotierung durch ein Co-Atom bei Clustern von hoher Symmetrie, die schon als reine Cluster ein hohes magnetisches Moment besitzen, maskiert werden, wie z.B. bei  $\text{Rh}_7$  und  $\text{Pt}_4$ . Bei größeren  $4d$  und  $5d$  Aggregaten, für die der Magnetismus schon mehr oder weniger verschwunden ist, wird der Effekt der Co Dotierung wiederum deutlich sichtbar, wie wir am Beispiel des  $\text{Rh}_{38}$  und  $\text{Rh}_{37}\text{Co}$  zeigen.

Für die Simulation von Partikeln experimenteller Größe, haben wir außerdem die Dotierung der Oberfläche eines nichtmagnetischen  $4d$  Metalls mit Co untersucht. Der oszillierende Charakter der induzierten Momente vom RKKY Typ, der in der Nähe der Oberfläche verstärkt wird, führt zu einer komplexen Verteilung der magnetischen Momente. Die bevorzugte Position der Co-Atome in der Lage unmittelbar unterhalb der Oberflächenschicht führt zu riesigen effektiven magnetischen Momenten von größer als  $4 \mu_B/\text{Atom}$ . Die Studie zeigt außerdem das Vorhandensein von induzierter antiferromagnetischer Ordnung in größerer Entfernung der Co-Atome. Dieser Effekt, der in den kleinsten Aggregaten auf Grund deren begrenzter Größe nicht beobachtet werden konnte, kann die Erhöhung der induzierten magnetischen Momente der  $4d/5d$  Atome in den größeren Partikeln nicht so ausgeprägt machen.

**SCHLÜSSELWORTE :** *gemischte Nanopartikeln,  $3d/4d$  und  $3d/5d$  Legierungen, Übergangsmetalle, Magnetismus, magnetische Dotierung*



# Introduction

ENTRE atome et solide, physique et chimie, science fondamentale et technologie, les nanoparticules, petits amas de quelques atomes à quelques milliers d'atomes, constituent désormais un champ d'investigation particulièrement prometteur et en pleine expansion. Grâce aux progrès récents dans les techniques de synthèse et de caractérisation, on sait maintenant fabriquer de manière relativement aisée et reproductible ces petits objets, très étudiés pour leurs propriétés spécifiques associées à leur taille réduite et à leur basse dimensionalité. Avec une forte proportion d'atomes de surface par rapport au volume, les nanoparticules se situent en effet à la frontière entre les molécules et les systèmes massifs. De ce fait, leurs propriétés physico-chimiques diffèrent aussi bien de celles des systèmes moléculaires que des matériaux massifs macroscopiques ; c'est ce qui fait leur intérêt capital du point de vue fondamental. Ces propriétés spécifiques sont également susceptibles d'applications technologiques multiples dans divers domaines, et l'on assiste aujourd'hui à l'émergence d'une véritable ingénierie moléculaire visant à concevoir des matériaux originaux à partir de ces nano-objets.

En particulier, les nanoparticules de métaux de transition font l'objet de recherches actives en raison de leurs propriétés magnétiques originales. De récentes études expérimentales démontrent notamment l'intérêt de nanoparticules mixtes  $3d-4d$  et  $3d-5d$ , comme CoRh [66, 214, 215] ou CoPt [58, 3], pour obtenir à la fois un moment magnétique élevé ainsi qu'une grande anisotropie magnétique, deux exigences-clés pour des applications technologiques potentielles. Comprendre l'origine de ces propriétés magnétiques intéressantes se révèle crucial pour être en mesure de mieux contrôler et ajuster ces paramètres : ceci motive une étude approfondie des propriétés microscopiques de tels systèmes mixtes, ce pour quoi la simulation à l'échelle atomique se révèle particulièrement fructueuse.

Dans cette optique, nous avons étudié divers systèmes mixtes  $3d-4d$  et  $3d-5d$ , des dimères aux cristaux macroscopiques en passant par des structures multicouches, des surfaces dopées et des petits agrégats. Cette étude a été menée dans le formalisme théorique de la fonctionnelle de la densité électronique ; cette méthode de simulation, purement *ab initio* dans le sens où elle ne nécessite aucun paramètre extérieur autre que la nature des atomes constituant les systèmes étudiés, offre une très bonne précision avec un coût calculatoire relativement faible en comparaison des techniques traditionnelles de chimie quantique basées sur la fonction d'onde. Elle fait partie actuellement des méthodes *ab initio* les plus aptes à décrire efficacement les systèmes à base de métaux de transition. A partir de l'étude de ces différents systèmes de dimensionalité variée, notre but est de dégager des tendances générales fonctions de l'ordre chimique et structural local, que nous pourrons extrapoler ensuite aux particules de taille expérimentale, via par exemple la paramétrisation d'un potentiel semi-empirique ajusté sur nos résultats *ab initio*.

Le premier chapitre de ce mémoire constitue une introduction plus détaillée aux motivations de notre étude. Nous revenons brièvement sur l'intérêt des nanoparticules du point de vue fondamental, et nous évoquons une de leurs applications technologiques potentielles, le stockage magnétique de l'information. Nous rappelons ensuite le contexte expérimental dans lequel s'insère notre étude, en effectuant un bref historique des expériences démontrant le magnétisme exalté des petits agrégats  $3d$  et  $4d$  purs, puis en présentant les récentes études expérimentales dont ont



fait l'objet les nanoparticules mixtes  $3d/4d$  et  $3d/5d$ . Enfin, nous présentons la démarche que nous avons adoptée au cours de ce travail.

Une rapide description de la théorie de la fonctionnelle de la densité nous a semblé opportune et fait l'objet de la première partie du chapitre 2. Bien qu'il s'agisse d'une théorie exacte dans son principe, sa mise en œuvre pratique dans un code de simulation nécessite un certain nombre d'approximations dont il faut impérativement contrôler la portée et l'influence sur la précision des résultats : nous présentons donc, dans la deuxième partie du chapitre, les divers tests préliminaires que nous avons effectués pour nous assurer de la validité de l'approche théorique employée.

La compréhension des propriétés des systèmes mixtes doit nécessairement passer par leur comparaison avec celles des systèmes purs, afin de mettre en évidence le rôle de l'alliage. L'étude de différents systèmes  $3d$ ,  $4d$  et  $5d$  purs (atomes isolés, petits agrégats, surfaces, matériaux massifs) sera décrite dans le chapitre 3. Ceci est pour nous l'occasion de préciser les précautions que nous avons prises pour assurer la justesse des résultats (comme le calcul délicat des énergies de surface, par exemple). D'autre part, pour plusieurs de ces systèmes, des résultats expérimentaux, des calculs antérieurs sont disponibles ; la comparaison satisfaisante de nos résultats avec ceux-ci nous permet d'asseoir la validité de notre approche *ab initio*. Enfin, il nous a semblé intéressant de profiter de ce chapitre pour présenter quelques tendances générales concernant l'influence de la coordinence sur les propriétés magnétiques et structurales. Nous retrouverons ces remarques tout au long de notre étude des agrégats, caractérisés justement par une coordinence très réduite.

Après une brève présentation des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature, le chapitre 4 rassemble nos résultats concernant les alliages macroscopiques Co-Rh et Co-Pt sous différentes formes : cristaux massifs ordonnés, désordonnés, multicouches. Nous déterminons les comportements structuraux des alliages massifs en fonction de la composition et nous examinons les effets sur le magnétisme résultant de l'alliage d'un élément magnétique, le cobalt, avec ces éléments  $4d$  et  $5d$ , non magnétiques à l'état solide.

Le chapitre 5 est consacré à nos résultats concernant de petits agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  et  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  ( $M + N \leq 13$ ), qui combinent les deux effets mis en évidence dans les chapitres précédents, l'effet d'alliage et l'effet de coordinence réduite. Nous nous attacherons à analyser la corrélation complexe liant structure, composition et propriétés magnétiques au sein de ces nano-objets.

Afin de faire un premier pas en direction des particules étudiées expérimentalement et de confirmer les tendances déjà observées, les systèmes abordés dans le chapitre 6 seront des systèmes d'étendue spatiale beaucoup plus importante. Comme les effets de surface sont particulièrement importants dans les nanoparticules, il nous a semblé tout naturel d'étudier d'abord le cas des surfaces mixtes : nous commençons donc dans un premier temps par considérer des surfaces semi-infinies de rhodium et de platine modélisant la surface de grosses nanoparticules, pour lesquelles nous étudions en détail l'influence du dopage par Co sur les propriétés structurales et magnétiques. Enfin, nous reviendrons à des systèmes de taille finie mais plus importante que les agrégats étudiés jusque là, des particules de 38 atomes, dont l'étude révèle des comportements extrêmement intéressants à la frontière entre le cas des surfaces macroscopiques et les agrégats de quelques atomes.

# Chapitre 1

## Contexte de l'étude et motivations

*There's plenty of room at the bottom.*

R. P. Feynman, 1959.

DANS ce chapitre, nous revenons brièvement sur l'intérêt des nanoparticules du point de vue fondamental, et nous évoquons une de leurs applications technologiques potentielles, le stockage magnétique de l'information. Nous rappelons ensuite le contexte expérimental dans lequel s'insère notre étude, en effectuant un bref historique des expériences démontrant le magnétisme exalté des petits agrégats  $3d$  et  $4d$ , puis en présentant les récentes études expérimentales dont ont fait l'objet les nanoparticules mixtes  $3d/4d$  et  $3d/5d$ . Enfin, nous exposons la démarche que nous avons adoptée au cours de cette thèse.

### 1.1 Les nanoparticules

Les nanoparticules ont une longue histoire puisque la première publication scientifique sur ce sujet paraît en 1857, rédigée par Faraday qui y décrit la préparation de métaux colloïdaux par réduction des ions correspondants, et attribue pour la première fois la couleur de verres colorés, tels ceux fabriqués dès l'Antiquité, à la présence de nanoparticules métalliques.

Pourtant, les travaux de recherche qu'elles ont suscités sont assez récents, et ce n'est qu'au cours de ces trente dernières années environ qu'est apparu un véritable engouement pour ces nanosystèmes, en en faisant ainsi un vaste domaine de recherche à part entière. Ce brusque regain d'intérêt est motivé notamment par le développement rapide de nouvelles techniques d'élaboration et d'analyse faisant appel à divers procédés chimiques ou physiques pour synthétiser, détecter et sonder ces agrégats. Les progrès réalisés permettent maintenant de produire de façon contrôlée des particules pures ou homogènes, étudiées en phase libre, déposées sur un substrat ou dispersées dans une matrice. Les différentes méthodes de caractérisation actuelles permettent des observations directes des nanosystèmes (microscopie électronique à transmission, à effet tunnel, à force atomique...) ou indirectes (méthodes de spectroscopie de rayons X...).

La spécificité majeure des agrégats vient de ce qu'ils constituent des entités intermédiaires entre les atomes ou les molécules rencontrées fréquemment dans les gaz d'une part, et les phases condensées macroscopiques de l'autre (figure 1.1). Cette position particulière leur confèrent un grand intérêt, tant d'un point de vue fondamental que technologique.

#### 1.1.1 Intérêt fondamental des systèmes de taille nanométrique

Du point de vue fondamental, les études menées sur de tels systèmes, constitués de deux à quelques milliers d'atomes, apportent des informations d'une importance capitale pour la *compréhension de l'évolution des propriétés d'un matériau de la molécule au solide*. Les lois

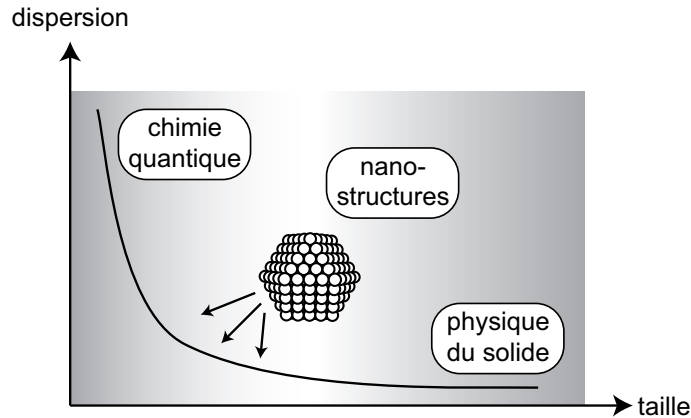


FIG. 1.1 – Les nanostructures, systèmes intermédiaires entre atome et solide.

décrivant les propriétés originales des agrégats sont en effet à l'interface entre la physique du solide et la chimie quantique.

### Propriétés structurales

La principale caractéristique des nanoparticules, illustrée sur la figure 1.2, est leur très forte proportion d'atomes de surface, conséquence directe de leur taille réduite. Ainsi, dans de petites particules d'un diamètre inférieur à 2 nm, plus d'un atome sur deux est situé à la surface, et n'a donc pas l'environnement local qu'il possède dans le matériau massif : la contribution de la surface, négligeable dans les cristaux réels macroscopiques, devient alors comparable à celle du volume.

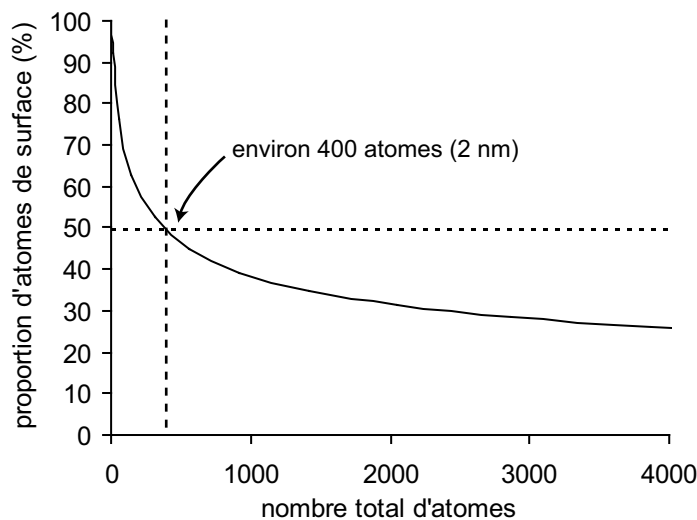


FIG. 1.2 – Proportion d'atomes de surface en fonction du nombre total d'atomes d'une particule.

Du point de vue structural, le passage du cristal macroscopique à l'agrégat de taille finie provoque la perte de la périodicité du réseau cristallin. Ceci entraîne l'apparition d'arrangements atomiques tout à fait originaux [123]. En effet, dans les particules de petite taille, la forte contribution des surfaces entraîne que la morphologie à l'équilibre dépend notablement des énergies de

surface : la structure la plus stable est celle réalisant le meilleur compromis entre énergie de surface et énergie de déformation élastique. Certains agrégats adoptent alors la structure compacte du matériau massif (avec toutefois une contraction caractéristique des distances interatomiques) en se rapprochant de la forme de la sphère par des troncatures selon les plans denses, moins énergétiques ; la figure 1.3 illustre par exemple les premiers cuboctaèdres, obtenus par troncature de morceaux de cristal cfc. Mais des structures spécifiques non cristallines, comme par exemple l'icosaèdre avec ses symétries d'ordre 5 (figure 1.4), sont également très fréquentes. Comme ces structures sont obtenues par croissance en couches autour d'un germe, il existe généralement des pics de stabilité pour certaines tailles "magiques" présentant des couches complètes (par exemple, 13-55-147-309-..., cf. figures 1.3 et 1.4).

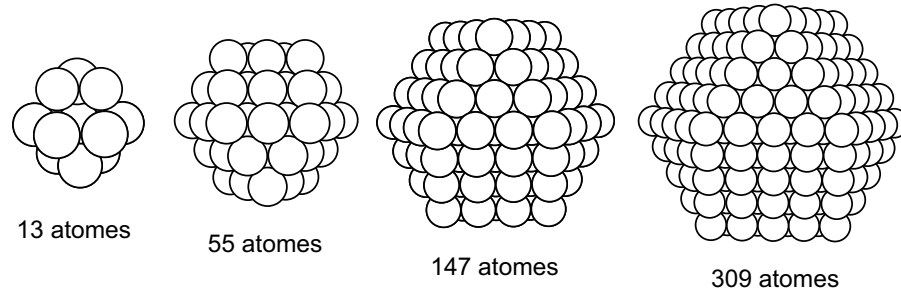


FIG. 1.3 – Série des cuboctaèdres de 2 à 5 couches (13 à 309 atomes), obtenus par troncature de morceaux de cristal cfc.

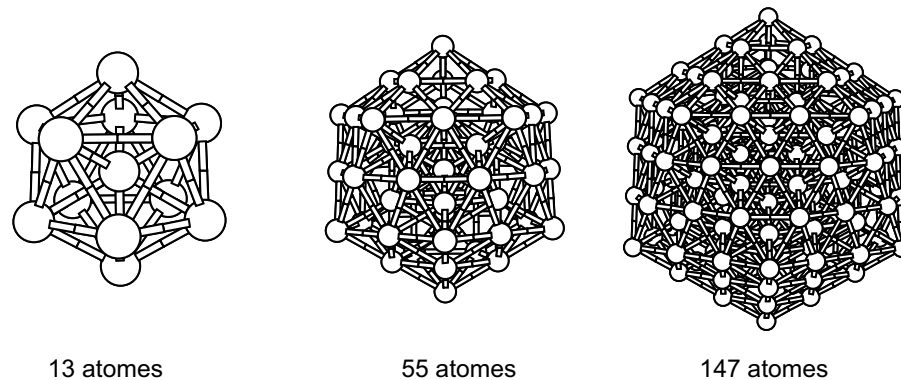


FIG. 1.4 – Série des icosaèdres de 2 à 4 couches (13 à 147 atomes).

### Propriétés électroniques et magnétiques

Du fait de la petite taille et de la réduction de coordinence qui en résulte, les bandes d'énergie du solide sont remplacées dans les agrégats par des niveaux d'énergie discrets dont l'écart moyen augmente lorsque la taille diminue. Les propriétés sensibles à la structure électronique sont alors fortement modifiées et de nouvelles propriétés sont susceptibles d'apparaître. De façon générale, les propriétés physiques des petits agrégats (potentiel d'ionisation, température de fusion...) dévient de façon significative de celles du solide.

C'est bien évidemment le cas pour les propriétés de surface comme la réactivité [118, 171], ce qui justifie l'utilisation des nanoparticules en catalyse. Mais également, pour les particules

magnétiques de métaux de transition [102], pour certaines propriétés comme l'anisotropie magnétique dont les contributions de surface et de forme deviennent extrêmement importantes, ou le moment magnétique qui apparaît exalté en raison de la réduction de coordinence, comme nous le détaillons plus particulièrement dans le paragraphe §1.2 ci-après.

### 1.1.2 Intérêt technologique : exemple du stockage magnétique de l'information

En particulier, les nanoparticules magnétiques de métaux de transition sont en effet l'objet aujourd'hui de recherches actives en raison de leurs applications technologiques potentielles dans de multiples domaines.

Dans le domaine biomédical, des nanoparticules magnétiques, vectorisées vers des récepteurs spécifiques, sont utilisées comme agents très sélectifs de diagnostic et de thérapie : en imagerie par résonance magnétique (IRM), elles jouent le rôle d'agents de contraste ; en cancérologie, celui d'adsorbants d'ondes électromagnétiques de haute fréquence, capables d'induire une hyperthermie localisée conduisant à la destruction sélective des cellules tumorales.

Le domaine de l'enregistrement magnétique constitue également un autre domaine important d'application des nanoparticules magnétiques [33, 202]. C'est celui sur lequel nous allons maintenant nous concentrer.

#### L'enregistrement conventionnel et ses limites

Tous les systèmes d'enregistrement magnétique actuels tels que les disques durs utilisent un substrat formé d'une couche continue relativement mince de petits grains magnétiques monodomaines (figure 1.5a), découplés magnétiquement, dont l'orientation magnétique est selon l'axe facile du matériau, parallèle au plan de la surface : l'enregistrement est ainsi dit longitudinal. Chaque bit d'information occupe une zone plus ou moins grande du substrat granulaire comportant ainsi un grand nombre de grains (figure 1.5b) ; notons qu'il n'existe pas de séparation matérielle entre chaque bit. La valeur de l'information stockée (0 ou 1) est définie par le sens de l'aimantation de la zone représentant le bit. En appliquant un champ magnétique adéquat, il est possible de faire basculer de façon cohérente l'aimantation de tous les grains formant un bit d'un sens à l'autre de l'axe facile, et donc d'écrire la valeur du bit. La lecture ultérieure de celle-ci se fait en détectant les champs de fuite entre deux bits successifs au moyen d'une tête de lecture appropriée.

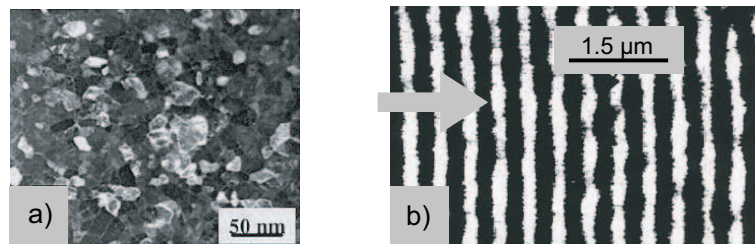


FIG. 1.5 – Substrat pour l'enregistrement magnétique longitudinal conventionnel : a) grains magnétiques de Co déposés sur un substrat NiAl observés par microscopie électronique à transmission (d'après [125]) ; b) image par microscopie à force magnétique de bits ...0/1/0/1... enregistrés sur le média granulaire (d'après [202]), la flèche désignant le sens de parcours de la tête de lecture. Noter la différence d'échelle entre les deux images.

La figure 1.6 illustre l'évolution toujours plus rapide de la densité surfacique de stockage d'information dans les mémoires magnétiques de type disques durs. Cette augmentation specta-

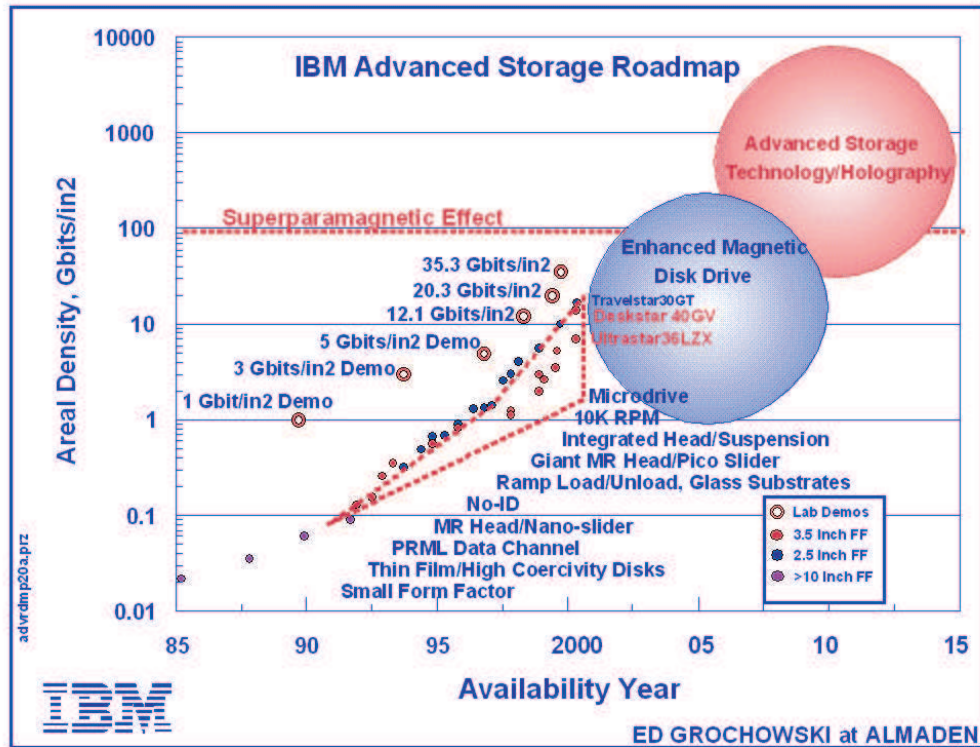


FIG. 1.6 – Evolution des densités de stockage des disques durs (© IBM).

culaire de plusieurs ordres de grandeur de la densité surfacique, se traduisant pour le consommateur par la diminution correspondante du coût de stockage, est le résultat de la diminution toujours plus poussée de la taille des bits. Cette réduction de taille peut être a priori envisagée en diminuant simplement la taille occupée physiquement par chaque bit sur le disque, en miniaturisant par exemple la taille des têtes de lecture/écriture mais en conservant le même substrat : ceci se traduit par une diminution du nombre de grains  $N$  associés à chaque bit. Ainsi, de  $N \approx 10^5$  pour des densités de l'ordre de quelque 10 Mbits/in<sup>2</sup>, on passe à  $N \approx 10^3$  dans le domaine avoisinant les 100 Gbits/in<sup>2</sup>. Mais, si la granularité du substrat n'a pas trop d'importance tant que  $N$  est grand, sa diminution engendre du bruit lorsque la taille du bit s'approche de la taille de grain. La figure 1.5b montre en effet que la frontière d'aimantations différentes séparant deux bits successifs est relativement bruitée : ce type de bruit lié au substrat est alors le facteur limitant dans les dispositifs d'enregistrement magnétique.

La solution à ce problème semble évidente : il suffit de réduire conjointement la taille des grains, pour maintenir le même nombre  $N$  de grains par bit, conservant ainsi un rapport signal sur bruit élevé. Mais apparaît alors une autre difficulté : c'est celle de la *limite superparamagnétique*, qui est aux alentours de 100 Gbit/in<sup>2</sup> (figure 1.6). Une des exigences-clés d'un substrat pour l'enregistrement magnétique est bien évidemment la stabilité temporelle de l'information stockée : ceci impose que la direction d'aimantation des grains magnétiques formant les bits soit conservée au cours du temps. Or, la barrière énergétique pour passer d'une direction d'aimantation facile à une autre — c'est-à-dire, dans le cas d'une anisotropie uniaxiale, pour que l'aimantation change de sens — est l'énergie d'anisotropie magnétique  $K_u V$  [135, 23], proportionnelle au volume  $V$  du grain et à la constante d'anisotropie  $K_u$  du matériau. Si cette barrière est trop faible, ce qui se passe lorsque le volume  $V$  des grains diminue, le comportement de

vient superparamagnétique, c'est-à-dire que l'aimantation peut alors se renverser spontanément sous l'effet de l'excitation thermique. Le temps de corrélation qui caractérise ces fluctuations aléatoires est le temps de Néel  $\tau$  donné par :

$$\tau = \tau_0 e^{K_u V / k_B T} \quad (1.1)$$

où  $\tau_0 \approx 10^{-9}$  s. On appelle température de blocage  $T_B$  la température caractéristique au dessus de laquelle apparaît le superparamagnétisme.

La valeur minimale du rapport  $K_u V / k_B T$  pour un substrat magnétique admissible est usuellement d'environ 50, ce qui conduit à une durée de vie colossale  $\tau \approx 1.7 \times 10^4$  années. Imaginons maintenant que l'on souhaite réduire le rayon des grains de 25%, donc leur volume par deux, de façon à limiter le bruit lié au substrat ;  $\tau$  prend alors la valeur  $\tau \approx 69$  s, ce qui rend bien sûr un tel substrat inutilisable à des fins d'enregistrement magnétique !

Une étude prospective a montré que la technologie actuelle utilisant l'enregistrement longitudinal pourrait être poussée jusqu'à des densités de 100 Gbit/in<sup>2</sup> à condition de disposer d'un substrat présentant des grains de 80 Å de diamètre, avec une anisotropie convenablement ajustée de 6000 Oe [202]. Ces conditions semblent pouvoir être réalisées relativement facilement, mais à cette échelle de taille, la dispersion en taille des grains joue un rôle capital, pouvant réduire drastiquement la durée de vie  $\tau$ . Un tel contrôle de la taille assurant une dispersion minimale dans ce type de technologie est aujourd'hui irréalisable, plaçant la limite accessible par l'enregistrement longitudinal à environ 40 Gbit/in<sup>2</sup>.

### Vers les 100 Gbit/in<sup>2</sup>

D'autres techniques d'enregistrement ont été proposées, pour essayer d'approcher puis de dépasser la limite des 100 Gbit/in<sup>2</sup>. C'est le cas par exemple de l'enregistrement dit perpendiculaire, où les grains possèdent cette fois une aimantation perpendiculaire au plan du substrat. Ceci a un certain nombre d'avantages, notamment en permettant, moyennant l'allongement du grain dans la direction perpendiculaire, de conserver un volume magnétique  $V$  important (donc une énergie d'anisotropie  $K_u V$  élevée) tout en maintenant une densité surfacique réduite. De nombreuses études sont réalisées actuellement sur l'enregistrement perpendiculaire visant à résoudre les problèmes technologiques qui subsistent. Mais il est aujourd'hui admis que cette méthode permettrait d'augmenter la densité surfacique maximale d'un facteur 2 à 4 uniquement par rapport à l'enregistrement longitudinal (atteignant ainsi les 100 Gbit/in<sup>2</sup>) en raison du même facteur limitant que précédemment constitué par la nécessité de maîtriser parfaitement la dispersion en taille des grains.

### Et au delà ?

Une autre technologie qui permettrait d'augmenter considérablement les densités de stockage fait aujourd'hui l'objet de recherches très actives : il s'agit d'utiliser des substrats discrets (d'où le terme de « disques durs quantiques »), à la différence des technologies précédentes qui utilisent un substrat continu où les bits ne sont pas matérialisés sur le disque. L'idée avancée consiste en pratique à représenter chaque bit par un nano-objet isolé comme illustré sur la figure 1.7. Plusieurs pistes sont avancées en ce qui concerne le type de nano-objets : il a été démontré expérimentalement [33] que les procédés de nanolithographie les plus récents permettent de fabriquer des réseaux bidimensionnels de grains métalliques isolés, parfaitement réguliers, atteignant des densités gigantesques de 0.25 Tbit/in<sup>2</sup> (figure 1.8). La lecture et l'écriture de bits à une densité surfacique de 100 Gbit/in<sup>2</sup> a d'ailleurs été rapportée récemment [122] sur des bits découpés par un faisceau d'ions sur un substrat à aimantation perpendiculaire. Un grand espoir est également porté sur les nanoparticules magnétiques autoassemblées, des particules qui

s'auto-organisent spontanément en super-réseaux de pas ajustable en fonction des conditions de préparation [183, 66].

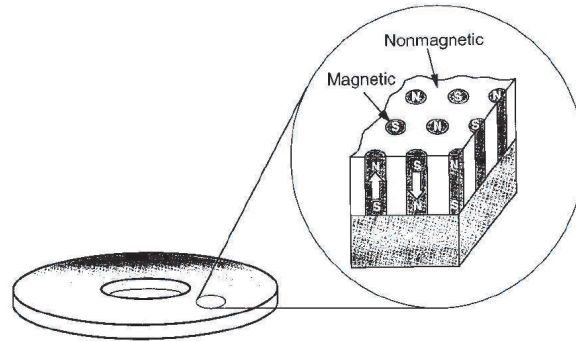


FIG. 1.7 – Illustration schématique d'un disque magnétique quantique consistant en nanostructures magnétiques monodomaines enfouies dans un disque non magnétique (d'après [33]).

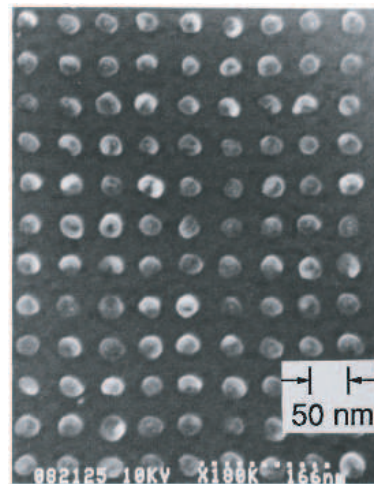


FIG. 1.8 – Image de microscopie électronique à balayage d'un réseau de grains métalliques atteignant une densité surfacique de 0.25 Tbit/in<sup>2</sup>. (d'après [33]).

De tels substrats discrets présentent de nombreux avantages [33], comme par exemple un bruit de substrat quasi inexistant, une interaction entre bits presque nulle, une facilité accrue lors de l'écriture... Etant donné l'isolement matériel des bits séparés par le matériau non magnétique, leur repérage sur le disque est de plus facilité. Une fois les problèmes technologiques résolus, de tels substrats devraient pouvoir conduire sans limitation physique à des densités atteignant 1 Tbit/in<sup>2</sup>.

### Intérêt des alliages 3d/4d et 3d/5d

Dans tous les cas, les nano-objets porteurs de l'information doivent combiner plusieurs propriétés : outre leur petite taille, ils doivent notamment posséder un moment magnétique par atome assez important et de plus exhiber une énergie d'anisotropie élevée de façon à assurer le stockage permanent de l'information à température ambiante. Ces propriétés doivent pouvoir être contrôlées et ajustées. L'emploi de métaux de transition 3d comme le cobalt permet d'obtenir



effectivement des nanoparticules magnétiques présentant des moments magnétiques importants, mais la petite taille des particules, si elle permet l'établissement de moments magnétiques exaltés, est un frein au développement d'anisotropies magnétiques élevées. D'un autre côté, les agrégats de métaux de transition  $4d$  et  $5d$ , caractérisés certes par un couplage spin-orbite important, perdent tout magnétisme sitôt que leur taille dépasse quelques dizaines d'atomes. Une réponse à ce dilemme consiste à considérer des particules d'alliages  $3d/4d$  et  $3d/5d$  pour combiner à la fois moment magnétique élevé et anisotropie magnétique importante [215, 66, 214].

Nous revenons dans la suite sur les premières expériences ayant démontré le magnétisme exacerbé des petits agrégats de métaux de transition (§1.2.1), puis sur les démonstrations expérimentales de l'intérêt des nanoparticules mixtes  $3d/4d$  et  $3d/5d$  (§1.2.2).

## 1.2 Contexte expérimental

### 1.2.1 Agrégats métalliques purs : un magnétisme exacerbé aux petites tailles

Les théoriciens furent les premiers à s'intéresser aux propriétés magnétiques de petits agrégats métalliques. En 1981, Salahub *et al.* étudient avec la méthode X- $\alpha$  (voir §2.1.3) de petits agrégats de fer [168, 208] et prédisent une forte exaltation du moment magnétique par rapport au cristal massif résultant de la réduction de la coordinence. Cette tendance pour les métaux  $3d$  est ensuite confirmée en 1985 par les calculs DFT de Lee [114, 115].

Les premières expériences sur les propriétés magnétiques d'agrégats libres de métaux de transition sont effectuées la même année par Cox *et al.* : elles constituent la première évidence expérimentale que de petites particules  $\text{Fe}_N$  ( $2 \leq N \leq 17$ ) sont magnétiques [38]. Au moyen d'un dispositif de Stern-Gerlach, Cox *et al.* mesurent l'atténuation d'un faisceau d'agrégats soumis à un gradient de champ magnétique et concluent que les agrégats se comportent comme des atomes portant un large moment magnétique  $N\bar{\mu}_N$ , la probabilité que celui-ci soit parallèle ou antiparallèle au champ magnétique étant supposée a priori égale. Ces premiers résultats expérimentaux concluant au magnétisme des systèmes de taille finie suscitent un fort engouement théorique ; Pastor *et al.* étendent par exemple ces observations sur des agrégats d'autres éléments  $3d$ , comme Cr et Ni [141, 142].

Du côté expérimental, l'étape suivante fut franchie par de Heer *et al.* [49] qui montrent que dans l'expérience de Stern-Gerlach, la mesure de la simple atténuation du faisceau d'agrégats est insuffisante ; en mesurant le profil de déflexion de particules  $\text{Fe}_N$  ( $15 \leq N \leq 650$ ) perpendiculairement au faisceau, ils observent que les agrégats ne sont déviés que dans le sens des champs magnétiques croissants : ceci implique que les moments magnétiques des particules isolées tendent à s'aligner avec le champ. En reliant simplement la déviation mesurée  $D$  au moment magnétique par atome  $\bar{\mu}_N$  par la formule  $\bar{\mu}_N \propto Dmv^2/H$  ( $m$  et  $v$  sont respectivement la masse et la vitesse des agrégats,  $H$  le champ magnétique) [160], des valeurs nettement inférieures au moment du massif sont cependant calculées pour  $\bar{\mu}_N$ , en désaccord avec les prédictions théoriques. L'interprétation des données expérimentales (le moment mesuré augmente avec la taille des particules et le champ appliqué, et diminue avec la température), la dérivation de  $\bar{\mu}_N$  à partir de la déviation mesurée font alors l'objet de plusieurs controverses. La situation devient plus claire grâce aux travaux expérimentaux de Bucher *et al.* sur des particules  $\text{Co}_N$  ( $20 \leq N \leq 200$ ) [26], et à leur interprétation théorique par Khanna et Linderorth [100] et Jensen *et al.* [93], qui montrent que les faibles déviations observées sont en fait le résultat du comportement superparamagnétique des particules. Dans cette hypothèse, le macromoment  $N\bar{\mu}_N$  de chaque agrégat a une orientation qui fluctue autour de la direction du champ en raison de l'agitation thermique avec une distribution de Boltzmann ; le moment effectif  $\mu_N^{\text{eff}}$  mesuré est ainsi donné par la fonction

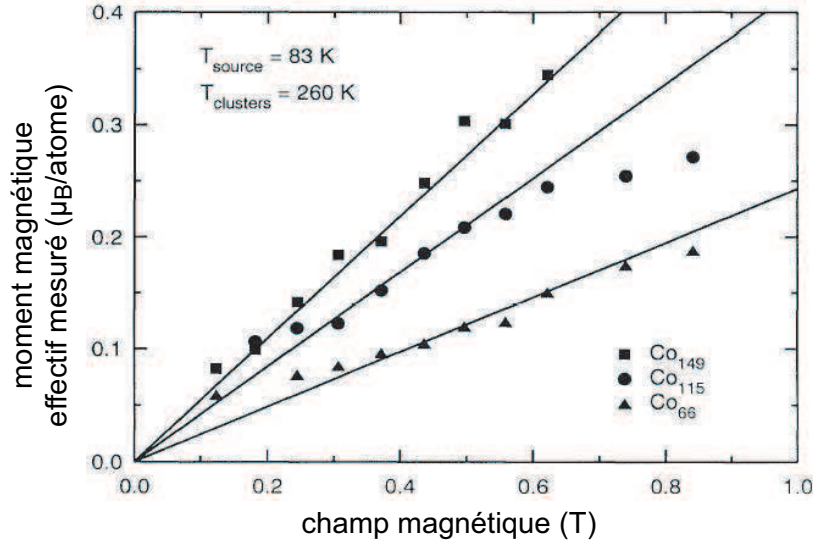


FIG. 1.9 – Moment magnétique effectif mesuré par atome  $\mu_N^{\text{eff}}$  en fonction du champ magnétique appliqué, pour différentes tailles d'agrégats de Co (d'après [26]). Les droites sont les valeurs théoriques prédites par l'équation de Langevin (équation 1.2) pour une température de 260 K et avec  $\bar{\mu}_N = 2.08 \mu_B$ .

de Langevin [100] (voir figure 1.9) :

$$\mu_N^{\text{eff}} = \bar{\mu}_N \left[ \coth\left(\frac{N\bar{\mu}_N H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{N\bar{\mu}_N H} \right] \quad (1.2)$$

Les moments magnétiques par atomes réels, ainsi déterminés à partir de  $\mu_N^{\text{eff}}$ , sont effectivement bien supérieurs au moment du massif, conformément aux prédictions théoriques antérieures. Bucher *et al.* déterminent ainsi  $\bar{\mu}_N \approx 2.08 \pm 0.20 \mu_B$  pour leurs particules  $\text{Co}_N$  ( $20 \leq N \leq 200$ ).

Malgré la difficulté à assigner précisément la température interne des agrégats, le succès de cette interprétation ouvre la voie à de nombreuses études expérimentales systématiques des propriétés magnétiques de petites particules magnétiques [53, 54, 37, 36, 18, 17, 7]. Même si le comportement en température, loin d'être simple, a fait également l'objet de nombreuses études, nous nous contenterons dans ce mémoire d'examiner les propriétés à basse température ; nos calculs, présentés dans la suite, sont en effet effectués à 0 K. Douglass *et al.* déterminent  $\bar{\mu}_N \approx 2.24 \pm 0.14 \mu_B$  pour des particules  $\text{Co}_N$  ( $56 \leq N \leq 215$ ). La figure 1.10 présente l'évolution du moment magnétique moyen par atome de petits agrégats  $\text{Ni}_N$ ,  $\text{Co}_N$  et  $\text{Fe}_N$  ( $N \leq 700$ ) en fonction de leur taille.

Les métaux de transition  $3d$  ne sont pas les seuls à présenter des propriétés magnétiques intéressantes. Suite au même mécanisme lié à la réduction de taille, Galicia avait prédit dès 1985 [68] que de petits agrégats d'éléments de transition  $4d$ , pourtant non magnétiques à l'état solide, pourraient également présenter des moments magnétiques non nuls. C'est le cas de  $\text{Rh}_{13}$  pour lequel Galicia calcule  $\bar{\mu}_{13} = 1 \mu_B$  [68]. Reddy *et al.* [163] confirment cette tendance ( $\bar{\mu}_{13} = 1.6 \mu_B$ ) et l'étendent à Ru ( $\bar{\mu}_{13} = 1.02 \mu_B$ ) et Pd ( $\bar{\mu}_{13} = 0.12 \mu_B$ ). Nous détaillerons au chapitre 3 les calculs théoriques portant sur les agrégats de cobalt, rhodium et platine, systèmes qui nous serviront de références lors de notre étude des agrégats mixtes correspondants.

La confirmation expérimentale de la prédiction concernant le magnétisme de petits agrégats de rhodium arrive en 1993 avec les travaux de Cox *et al.* en 1993 [37, 36] : comme on peut l'observer sur la figure 1.11, leur moment magnétique décroît globalement lorsque leur taille  $N$  augmente, pour finalement s'annuler au voisinage de  $N \approx 60$ . La décroissance observée n'est

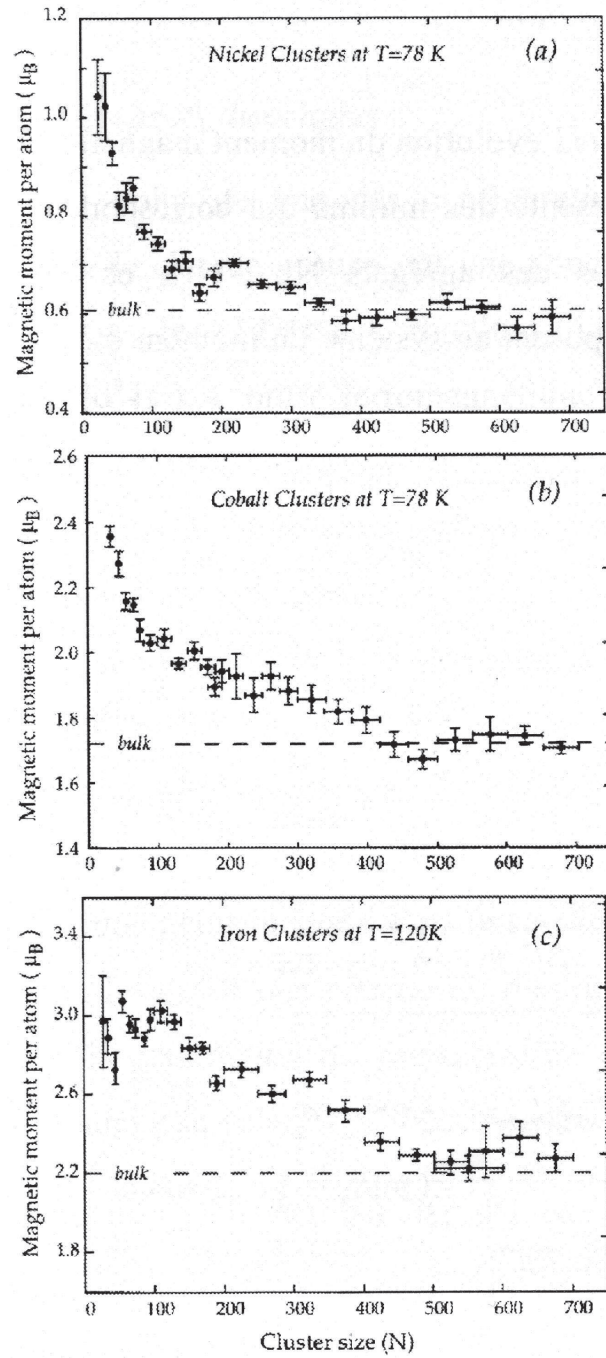


FIG. 1.10 – Moment magnétique moyen par atome mesuré pour de petits agrégats de nickel (a), cobalt (b) et fer (c) en fonction de leur taille, à basse température (d'après [17]).

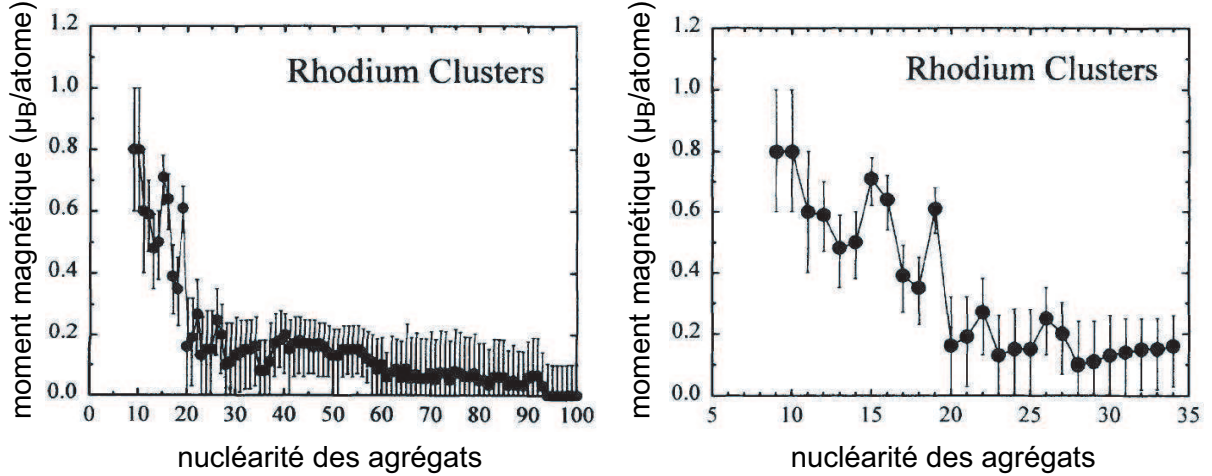


FIG. 1.11 – Moment magnétique moyen par atome mesuré pour de petits agrégats  $\text{Rh}_N$  en fonction de leur taille  $N$ , à basse température (d'après [36]) : il décroît pour atteindre la valeur du massif, zéro, pour  $N \geq 60$ . A droite, pour les petites tailles, certains agrégats comme  $\text{Rh}_{15}$ ,  $\text{Rh}_{16}$  et  $\text{Rh}_{19}$  sont particulièrement magnétiques.

pas monotone, certains agrégats présentant un moment particulièrement élevé, comme  $\text{Rh}_{15}$ ,  $\text{Rh}_{16}$  ou  $\text{Rh}_{19}$ . En revanche, aucune trace de magnétisme n'est observée pour les agrégats  $\text{Pd}_N$  ( $13 \leq N \leq 105$ ) et  $\text{Ru}_N$  ( $10 \leq N \leq 115$ ).

Il existe extrêmement peu de données concernant les agrégats de taille plus petite, de quelques à une dizaine d'atomes. Les rares publications dans ce domaine rapportent essentiellement des mesures par spectroscopie Raman ou résonance magnétique électronique de petits agrégats, dimères ou trimères, stabilisés dans des matrices de gaz rares. Wang *et al.* ont étudié ainsi le dimère  $\text{Rh}_2$  [200], et Van Zee *et al.* le cas des trimères de Co et Rh pour lesquels ils déterminent un moment magnétique de 5 ou 7  $\mu_B$  et une géométrie équilatérale [211].

Compte tenu des propriétés requises en vue d'applications potentielles, les recherches actuelles, tant fondamentales qu'appliquées, se concentrent également sur les propriétés relativistes des agrégats magnétiques, anisotropie magnétique et moment magnétique orbital auquel les techniques expérimentales permettent désormais d'accéder. Plusieurs études soulignent l'importance de ces corrections à l'échelle nanoscopique. Comme l'illustrent les résultats représentatifs de la figure 1.12, la constante d'anisotropie  $K_u$  et les moments orbitaux des agrégats augmentent notablement par rapport au matériau massif lorsque la taille diminue, principalement en raison de la prépondérance des surfaces. La contribution du moment magnétique orbital peut alors prendre des valeurs relativement importantes, comme il a été également démontré théoriquement dans le formalisme des liaisons fortes [62, 76].

Outre l'effet de la taille, l'obtention de particules présentant des énergies d'anisotropie magnétiques élevées peut également se faire par le contrôle de la composition, en considérant des particules alliant un métal 3d fortement magnétique comme le cobalt à un élément 4d ou 5d caractérisé par un couplage spin-orbite important, comme nous l'évoquons dans le paragraphe suivant.

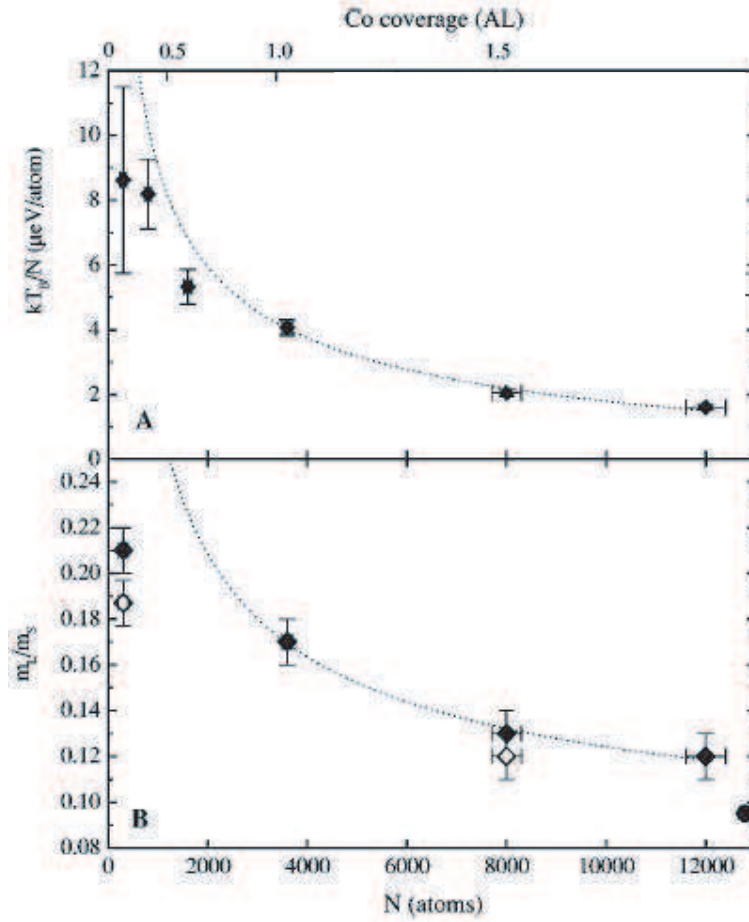


FIG. 1.12 – Energie d'anisotropie magnétique par atome  $K_u \propto k_B T_B / N$  en  $\mu\text{eV}/\text{atome}$  (haut) et rapport  $\mu_L/\mu_S$  des moments orbital  $\mu_L$  et de spin  $\mu_S$  (bas) en fonction du nombre d'atomes  $N$  (axe des abscisses en bas) ou du taux de couverture en Co (axe des abscisses du haut), pour des îlots de Co hauts de deux couches atomiques déposés sur Au(111) (d'après [55]). Les courbes en pointillés représentent des ajustements sur une loi en  $N^{-1/2}$ .

### 1.2.2 Agrégats bimétalliques : intérêt des particules d'alliages $3d/4d$ et $3d/5d$

#### Nanoparticules d'alliage Co/Rh

Nous reprenons ici les principales conclusions d'une étude expérimentale portant sur des nanoparticules d'alliage Co/Rh synthétisées par D. Zitoun au cours de son travail de thèse au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse [214], qui a également effectué les mesures de magnétisme. L'étude structurale de ces particules a entre autres fait partie de la thèse de M.C. Fromen au Centre d'Elaboration de Matériaux de d'Etudes Structurales (CEMES) de Toulouse.

Ces particules ont été synthétisées par une méthode de décomposition de précurseurs organométalliques par voie de chimie douce et stabilisées dans diverses matrices polymères. Compte tenu de leur dispersion dans le substrat, elles peuvent être considérées comme isolées. Le tableau 1.1 rassemble les principales données magnétiques obtenues pour ces particules. Comme le montre la figure 1.13, ces résultats montrent effectivement une forte exaltation du moment magnétique par rapport aux alliages macroscopiques de même concentration, le moment magnétique moyen augmentant avec la teneur en cobalt. Les nanoparticules mixtes présentent de plus des constantes d'anisotropie et des températures de blocage supérieures à celles de nanoparticules de Co pur.

|                                   | Rh <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> | Rh <sub>0.50</sub> Co <sub>0.50</sub> | Rh <sub>0.25</sub> Co <sub>0.75</sub> | Co            |
|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------|
| $\phi$ (nm)                       | $1.9 \pm 0.3$                         | $1.6 \pm 0.2$                         | $1.6 \pm 0.2$                         | $1.6 \pm 0.2$ |
| $T_B$ (K)                         | 6.9                                   | 10.9                                  | 13.1                                  | 9.0           |
| $K_u$ ( $10^6$ J/m <sup>3</sup> ) | 0.4                                   | 1.0                                   | 0.9                                   | 0.83          |
| $\mu_0 H_K$ (T)                   | 4.5                                   | 2.5                                   | 1.3                                   |               |
| $\mu_{5T}$ ( $\mu_B$ /atome)      | 0.22                                  | 0.95                                  | 1.62                                  | 1.94          |
| $\mu_{32T}$ ( $\mu_B$ /atome)     |                                       | 1.19                                  |                                       | 2.10          |
| $\mu_0 H_C$ à 0 K (T)             | 1.28                                  | 0.94                                  | 0.50                                  | 0.33          |

TAB. 1.1 – Données magnétiques expérimentales sur les particules Co/Rh (environ 150 à 200 atomes) stabilisées dans une matrice polymère (d'après [214]) : diamètre  $\phi$ ,  $T_B$  température de blocage,  $K_u$  constante d'anisotropie,  $\mu_0 H_K$  champ d'anisotropie,  $\mu_{5T}$  et  $\mu_{32T}$  moments magnétiques par atome mesurés à 5 et 32 T,  $\mu_0 H_C$  champ coercitif.

En particulier, le moment magnétique obtenu pour les particules Co<sub>0.75</sub>Rh<sub>0.25</sub> ne peut pas s'expliquer par le seul effet de taille. Deux hypothèses (ne s'excluant pas) ont été avancées en guise d'explication [215] : la première est la formation d'une solution solide CoRh ; une aimantation induite sur les atomes Rh augmente le moment magnétique total, et la combinaison de cet effet avec l'effet de taille réduite expliquerait l'exaltation du magnétisme observé. La deuxième hypothèse propose une structure de type cœur-coquille avec ségrégation des atomes Co en surface qui voient alors leur moment magnétique exalté.

L'étude structurale a montré une grande complexité de comportements. Les particules riches en Co possèdent une structure de type polytétraédrique proche de celle des agrégats de Co pur [48]. Avec l'ajout de Rh, les particules évoluent vers un arrangement proche du cfc. Un des principaux résultats de l'étude est la mise en évidence d'une forte dilatation de la distance entre premiers voisins dans les particules comparée à la valeur dans l'alliage massif de même composition, ce qui peut s'interpréter comme résultant d'une forte teneur en Rh au centre de l'agrégat ; les mesures EXAFS montrent en outre que le rhodium possède un environnement rhodium quasi exclusif dans les particules Co<sub>0.25</sub>Rh<sub>0.75</sub>. Des particules de taille supérieure apparaissent mieux cristallisées et présentent majoritairement la structure stable dans le massif (cfc pour les fortes teneurs en Rh, hcp pour les riches en Co). Une ségrégation du cobalt en

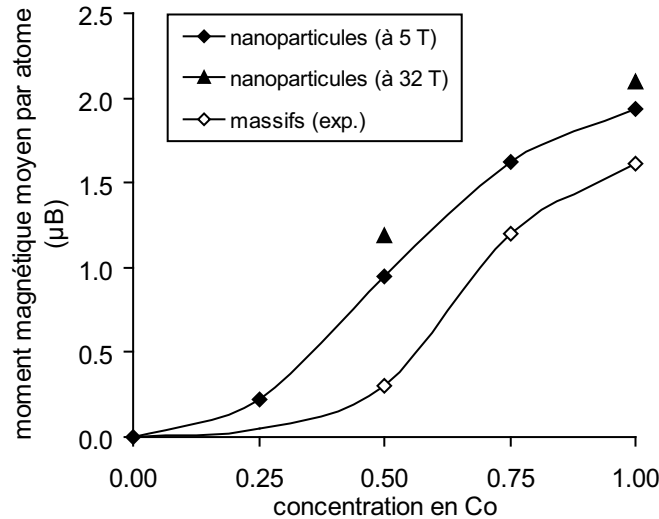


FIG. 1.13 – Moment magnétique moyen par atome pour les nanoparticules Co/Rh, mesuré à 5 T (losanges noirs) et à 32 T (triangles noirs). Les losanges blancs indiquent les valeurs correspondantes pour les alliages macroscopiques correspondants mesurées par Harp *et al.* [82].

surface a été de plus mise en évidence grâce à l'imagerie filtrée en énergie pour des particules de  $\text{Co}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}$  plus grosses (4 à 6 nm de diamètre) stabilisées dans une amine.

Ces résultats semblent donc s'accorder sur une ségrégation de Co en surface des particules, qui devrait considérablement renforcer le magnétisme déjà exacerbé par la présence d'un moment induit sur les atomes Rh.

### Nanoparticules d'alliage Co/Pt

L'alliage Co/Pt massif est déjà largement étudié, notamment pour la phase  $\text{L1}_0$  qu'il forme à la composition  $\text{Co}_{0.50}\text{Rh}_{0.50}$  : cette phase fortement ordonnée se compose d'un empilement dans la direction  $\langle 100 \rangle$  de couches alternativement Co et Pt, et donne lieu, dans les structures multicouches présentant cette orientation, à une aimantation perpendiculaire à la surface ainsi qu'à une forte anisotropie magnétique. Ceci explique l'effort intense consacré aujourd'hui aux nanoparticules d'alliage Co/Pt.

L'équipe de A. Perez *et al.* [58] synthétise des nanostructures magnétiques originales formées de nanoparticules fabriquées au préalable en phase gazeuse puis enfouies ensuite dans diverses matrices non magnétiques. Ils ont notamment étudié des agrégats de Co pur ou mixtes Co-M (M=Ag ou Pt) de taille et composition contrôlées, dans diverses matrices telles que Nb, Pt, MgO. Leurs travaux mettent en évidence le rôle dominant des effets de surface ou d'interface sur l'anisotropie magnétique.

Un autre groupe de recherche, celui de P. Andreazza *et al.* [3], produit des agrégats nanométriques mixtes Co/Pt par croissance sous ultravide sur un substrat amorphe. Leur étude démontre une exaltation magnétique remarquable par rapport aux alliages massifs de concentration similaire, résultant de l'apparition d'un moment magnétique significatif induit sur les atomes 5d. Parallèlement, la contribution orbitale s'avère également très importante. Les résultats structuraux indiquent la mise en ordre d'une structure plutôt ségréguée avec Co en surface pour les plus petites tailles vers une phase ordonnée cfc pour les tailles supérieures à 2 nm.

Le tableau 1.2 rassemble des mesures magnétiques effectuées sur des nanoparticules Co-Pt synthétisées par voie de chimie douce et stabilisées dans une matrice polymère, de façon

analogue aux particules Co-Rh ci-dessus [60]. Même si elles restent trop faibles pour envisager une application technologique directe, les températures de blocage exhibées par ces particules magnétiques mixtes sont effectivement supérieures à celle mesurée pour des particules de cobalt pur et augmentent avec la teneur en métal  $5d$ . Du point de vue structural, ces agrégats adoptent une structure icosaédrique avec une ségrégation probable de Co en surface, menant ainsi à une géométrie de type cœur/coquille.

|                              | Pt <sub>0.73</sub> Co <sub>0.27</sub> | Pt <sub>0.47</sub> Co <sub>0.53</sub> | Pt <sub>0.24</sub> Co <sub>0.76</sub> | Co            |
|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------|
| $\varnothing$ (nm)           | $1.0 \pm 0.2$                         | $1.0 \pm 0.2$                         | $1.0 \pm 0.2$                         | $1.6 \pm 0.2$ |
| $T_B$ (K)                    | 14.6                                  | 13.9                                  | 11.0                                  | 9.0           |
| $\mu_{5T}$ ( $\mu_B$ /atome) | 0.53                                  | 0.79                                  | 1.03                                  | 1.94          |

TAB. 1.2 – Données magnétiques expérimentales sur les particules Co/Pt (environ 100 à 200 atomes) stabilisées dans une matrice polymère (d’après [60]) : diamètre  $\varnothing$ ,  $T_B$  température de blocage,  $\mu_{5T}$  moment magnétique par atome mesuré à 5 T.

### 1.3 Motivations de notre étude

Les paragraphes précédents ont montré que le contrôle de la taille et de la composition réalisé aujourd’hui pour de petites particules permet désormais d’envisager la conception de nouveaux nanomatériaux aux propriétés spécifiques, souvent très différentes de celles des cristaux macroscopiques. Les modifications induites par la réduction de taille et de dimensionalité sont telles que les comportements observés au niveau nanométrique ne peuvent pas être déduits simplement de ceux des atomes isolés ni des cristaux macroscopiques : en ce sens, les nano-objets constituent un pont entre ces deux extrêmes, passage obligé dans la compréhension de l’évolution des propriétés de la matière avec la taille.

En particulier, les nanoparticules de métaux de transition font ainsi l’objet de recherches actives en raison de leurs propriétés magnétiques originales. Les récentes études expérimentales que nous avons évoquées démontrent notamment l’intérêt de nanoparticules mixtes  $3d/4d$  et  $3d/5d$ , comme Co/Rh ou Co/Pt, pour obtenir à la fois un moment magnétique élevé ainsi qu’une grande anisotropie magnétique, deux exigences-clés pour des applications technologiques potentielles.

Au delà de l’intérêt théorique, comprendre l’origine de ces propriétés magnétiques intéressantes — notamment au regard de la nature des éléments, de la composition, taille, forme des particules, de leur ordre chimique — se révèle crucial pour être en mesure ensuite de mieux contrôler et ajuster ces paramètres : ceci motive une étude approfondie des propriétés microscopiques de tels systèmes mixtes, ce pour quoi la simulation à l’échelle atomique se révèle particulièrement fructueuse, en parfaite complémentarité avec l’expérience.

Nous disposons en science des matériaux de différents outils théoriques dont chacun constitue un compromis spécifique entre précision et lourdeur des calculs mis en jeu, comme illustré sur la figure 1.14. Parmi eux, les méthodes *ab initio* [78] sont des méthodes particulièrement précises, basées sur les équations de la mécanique quantique, et qui ne font pas appel à des paramètres extérieurs autres que la nature des atomes composant le système ; la contrepartie est leur lourdeur calculatoire, ce qui limite leur champ d’application aux systèmes de taille réduite. À l’opposé on rencontre les méthodes classiques comme la dynamique moléculaire, qui requièrent la construction de potentiels d’interaction interatomique empiriques ou semi-empiriques ajustés sur l’expérience ou sur des calculs plus précis ; ces méthodes, plus légères du point de vue calculatoire, ont l’avantage de permettre la simulation de systèmes beaucoup plus gros, de taille



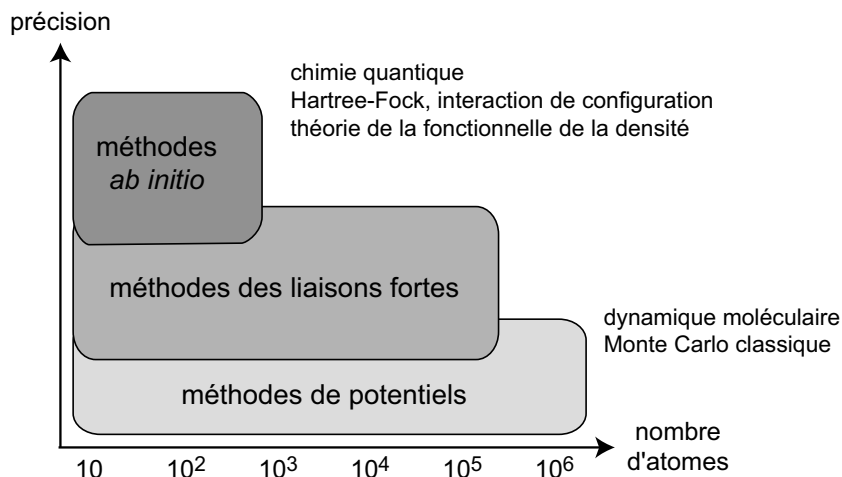


FIG. 1.14 – Différents outils théoriques utilisés en simulation à l'échelle atomique.

comparable à celle des systèmes étudiés expérimentalement.

Dans ce travail, nous avons choisi de mener nos recherches dans le formalisme de la fonctionnelle de la densité (abrégié en DFT, de l'anglais *density functional theory*), qui fait partie actuellement des méthodes *ab initio* les plus aptes à décrire efficacement les systèmes à base de métaux de transition, comme nos tests préliminaires sur les systèmes purs le montrent.

Nous avons donc étudié divers systèmes mixtes  $3d/4d$  et  $3d/5d$ , des dimères aux cristaux macroscopiques, en passant par des structures multicouches, des surfaces dopées et de petits agrégats. Ces résultats nous ont permis de dégager des tendances générales fonctions de l'ordre chimique et structural local, que nous pourrions extrapoler ensuite aux particules de taille expérimentale, via par exemple la paramétrisation de potentiels semi-empiriques ajustés sur nos résultats *ab initio* [66].

Après une brève présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité, le chapitre suivant présente les tests préliminaires que nous avons effectués pour nous assurer de la justesse de la méthode de simulation utilisée.

## Chapitre 2

# La théorie de la fonctionnelle de la densité

NÉE il y a une quarantaine d'années seulement sous l'impulsion de Hohenberg, Kohn et Sham [87, 105], la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais, *density-functional theory*, abrégée en DFT) est une approche alternative du calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  occupe la place centrale, au lieu de la traditionnelle fonction d'onde à  $N$  corps  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ . Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental. Malgré les nécessaires approximations qu'implique sa mise en œuvre pratique, elle offre une bonne précision avec un coût calculatoire relativement faible qui lui permet de s'attaquer à des systèmes hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

Dans ce chapitre, nous revenons sur les fondements de cette théorie, en la comparant notamment avec la méthode Hartree-Fock pour mieux en souligner les apports<sup>1</sup>. Nous détaillons ensuite les différents niveaux d'approximation qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin, nous présentons brièvement son implémentation dans un code d'ondes planes tel le code VASP que nous avons utilisé<sup>2</sup>, en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats.

## 2.1 Les fondements de la DFT

### 2.1.1 Position du problème

Nous nous plaçons dans le cadre usuel de l'approximation de Born-Oppenheimer qui découple les degrés de liberté ioniques et électroniques ; les coordonnées  $\mathbf{R}_i$  des  $\mathcal{N}$  noyaux apparaissent donc dans la suite comme des paramètres. Nous nous restreignons au cas le plus simple d'un système de  $N$  électrons non relativistes en interaction, soumis à un potentiel externe  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ .

L'hamiltonien du système des  $N$  électrons est donné par :

$$H = T + U_{\text{e-e}} + V_{\text{ext}} \quad (2.1)$$

---

<sup>1</sup>pour une présentation plus détaillée de la DFT, on pourra se reporter à des ouvrages ou articles plus spécialisés comme par exemple [140, 103, 104].

<sup>2</sup>Le code  est un code DFT développé par l'Institut für Materialphysik de l'Université de Vienne [108, 107]. Des informations plus détaillées peuvent être obtenues sur le site internet <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.

avec, en unités atomiques :

$$\begin{aligned} T &= -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2 \\ U_{e-e} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ V_{\text{ext}} &= \sum_j v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_j) \end{aligned}$$

Le fondement de la théorie de la structure électronique est l'équation de Schrödinger (non relativiste dans notre exposé) vérifiée par la fonction d'onde à  $N$  électrons  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Un moyen traditionnellement employé pour résoudre l'équation 2.2 repose sur le principe variationnel. Dans les méthodes basées sur la fonction d'onde, le problème de la recherche de l'état électronique fondamental  $\Psi_0$  d'énergie  $E_0$  revient ainsi à déterminer, parmi des fonctions d'onde d'essai judicieusement choisies, celle qui minimise l'énergie totale :

$$E_0 = E[\Psi_0] = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.3)$$

Au degré de précision le plus bas, on utilise généralement des fonctions d'onde d'essai  $\Psi$  construites par produit de fonctions d'onde à un électron  $\phi_i$  orthonormées, comme par exemple :

$$|\Psi\rangle = |\phi_1\rangle |\phi_2\rangle \dots |\phi_N\rangle \quad (2.4)$$

Après détermination des  $\phi_i$ , la densité électronique de l'état fondamental peut être calculée par sommation sur les  $N$  états monoélectroniques de plus basse énergie :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (2.5)$$

Si l'on néglige toute interaction entre les électrons, le problème admet une solution triviale ; l'hamiltonien à  $N$  particules est alors séparable et les fonctions d'onde à un électron sont les fonctions propres des équations à une particule :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

### 2.1.2 Méthode de Hartree-Fock

Nous prenons maintenant en considération les interactions électroniques. Pour tenir compte de la nature fermionique des électrons et respecter le principe de Pauli, la fonction d'onde à  $N$  électrons doit être antisymétrique, ce qui n'est pas le cas de (l'équation 2.4. La méthode de Hartree-Fock utilise plutôt comme classe de fonctions d'onde d'essai les fonctions d'onde à  $N$  électrons construites par produit antisymétrisé de fonctions d'onde à un électron  $\phi_i$  orthonormées. La forme la plus générale d'une telle fonction d'onde  $\Psi$  s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Le principe variationnel conduit alors, après transformation unitaire, à un jeu d'équations à une particule :

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{x}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

où on a défini les opérateurs :

$$\begin{aligned} v_{\text{H}}(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) &= \sum_j \int |\phi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}' \\ v_{\text{x}}(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) &= -\sum_j \delta_{S_{zj} S_{zk}} \int \phi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_k(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}' \end{aligned}$$

Les potentiels  $v_{\text{H}}(\mathbf{r})$  et  $v_{\text{x}}(\mathbf{r})$  représentent tous deux un potentiel effectif subi par chaque électron de la part de tous les autres. Le premier,  $v_{\text{H}}(\mathbf{r})$ , appelé *terme de Hartree*, tient compte de la répulsion électrostatique entre tous les électrons ; comme le résultat de son application sur une orbitale  $\phi_k(\mathbf{r})$  ne dépend que de la valeur de  $\phi_k$  à la position  $\mathbf{r}$ , cet opérateur est dit local.

Le deuxième terme, appelé *terme d'échange*, a une origine purement quantique et découle directement de la forme antisymétrisée de la fonction d'onde à  $N$  électrons<sup>3</sup>. Due à l'orthonormalisation de la partie de spin des orbitales, cet opérateur ne couple que des électrons de spin parallèle ( $S_{zj} = S_{zk}$ ). Il s'agit d'un opérateur non local : agissant sur  $\phi_k$ , sa valeur en  $\mathbf{r}$  est déterminée par les valeurs prises par  $\phi_k$  en tout point  $\mathbf{r}'$  ; ceci complique son calcul dans la pratique.

Les énergies propres  $\epsilon_i$  apparaissant dans le jeu d'équations 2.8 ont une interprétation physique simple : elles conduisent directement aux énergies d'ionisation ou d'affinité électronique du système, en vertu du théorème dit de Koopman (à condition de négliger la relaxation des niveaux suite à l'enlèvement ou l'ajout d'un électron).

L'énergie totale s'exprime alors par :

$$E = T + E_{\text{ext}} + E_{\text{H}} + E_{\text{x}} \quad (2.9)$$

ou, sous une forme plus pratique du point de vue calculatoire :

$$E = \sum_k \epsilon_k - E_{\text{H}} - E_{\text{x}} \quad (2.10)$$

avec

$$\begin{aligned} T &= \sum_i \int |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} \\ E_{\text{ext}} &= \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ E_{\text{H}} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \\ E_{\text{x}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta_{S_{zj} S_{zk}} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \end{aligned}$$

L'énergie de Hartree  $E_{\text{H}}$  est la contribution électrostatique à l'énergie totale. Le terme d'échange  $E_{\text{x}}$  rend compte du fait que des électrons de même spin ont tendance à s'éviter en raison du principe d'exclusion de Pauli ; des électrons de spins opposés ne sentent pas cette interaction.

<sup>3</sup>Si l'on avait pris comme ansatz pour  $\Psi$  un simple produit non antisymétrisé de fonctions à un électron tel l'équation 2.4, ce terme disparaîtrait des équations qui prennent alors le nom d'*équations de Hartree*.

Ceci a donc pour effet de faire décroître l'énergie totale puisque la répulsion électrostatique diminue. Notons par ailleurs que l'énergie non physique prise en compte dans le terme de Hartree découlant de l'interaction de chaque électron avec sa propre densité de charge, dite *énergie de self-interaction*, est compensée rigoureusement par le terme d'échange.

Le principal atout de la méthode de Hartree-Fock est de traiter l'interaction d'échange de manière exacte – au prix il est vrai d'un effort calculatoire particulièrement coûteux (notamment pour le calcul des intégrales à quatre centres qui interviennent dans  $E_x$ ). En revanche, il s'avère que cette méthode néglige complètement les effets de corrélation entre électrons, qui abaissent encore l'énergie de l'état fondamental. La prise en compte de la corrélation électronique est l'objet de différentes méthodes, comme la théorie de perturbation de Møller-Plesset. Parmi les autres méthodes courantes figure la méthode de l'interaction de configuration (CI) qui construit l'état à  $N$  électrons comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater ; la précision du résultat peut être accrue de façon systématique en considérant davantage de déterminants, et la méthode de l'interaction de configuration est une méthode exacte dans la limite d'un nombre infini de déterminants. Ces méthodes post-Hartree-Fock offrent généralement un accord excellent avec l'expérience. Cependant, leur très grande complexité calculatoire limite sérieusement leur champ d'application à des systèmes de quelques atomes au plus.

### 2.1.3 La densité comme variable fondamentale

Plusieurs tentatives pour introduire la densité électronique à la place de la fonction d'onde ont été menées bien avant la formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité en 1964-1965. Mais l'utilisation de la densité comme variable dans la minimisation n'était vue alors que comme un moyen pratique, et non comme un pas en direction d'une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité. Citons par exemple le modèle de Thomas-Fermi [186] qui, dès 1927, propose une expression de l'énergie cinétique basée sur le gaz uniforme d'électrons, mais qui se révèle peu probant. Slater [177] développe en 1951 une expression de l'énergie d'échange basée sur la densité destinée à remplacer le calcul très coûteux de la méthode de Hartree-Fock ; cette approximation a donné lieu à la méthode  $X_\alpha$  qui a reçu un certain engouement à l'époque.

Le point de départ rigoureux de la théorie de la fonctionnelle de la densité moderne consiste à remarquer que la donnée de la densité électronique,  $n(\mathbf{r})$ , détermine le potentiel externe  $v(\mathbf{r})$  de manière unique (à une constante additive près). La preuve de ce théorème fondamental est très simple [87] et se fait aisément par un raisonnement par l'absurde. Ses conséquences sont extrêmement importantes : puisque  $n(\mathbf{r})$  détermine aussi  $N$  par intégration, elle détermine complètement l'hamiltonien  $H$  et donc toutes les propriétés en découlant, comme par exemple l'état fondamental à  $N$  particules  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , les constantes de force, la polarisabilité électrique, etc. ... Puisque la densité électronique de l'état fondamental apparaît alors comme la grandeur pertinente contenant toute l'information, il est ainsi possible d'écrire l'énergie  $E$  du système comme une *fonctionnelle* de la densité,  $E[n(\mathbf{r})]$ . Cette vision a le mérite de privilégier comme variable fondamentale une grandeur physique observable, qui de surcroît dépend de trois variables spatiales, plus facile à visualiser que le concept de fonction d'onde à  $N$  particules dépendant de  $3N$  paramètres. La figure 2.1 montre par exemple l'allure de la densité électronique de l'agrégat  $\text{Rh}_2\text{Co}$  linéaire dans son état fondamental.

Séparons maintenant le processus de minimisation de l'équation 2.3 en deux étapes : pour une densité électronique donnée  $n(\mathbf{r})$ , minimisons tout d'abord  $E$  par rapport aux fonctions d'onde  $\Psi$  admissibles conduisant à cette densité. Nous écrivons donc :

$$E[n] = \min_{\Psi|n} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.11)$$

L'état fondamental de l'hamiltonien à  $N$  électrons est ensuite obtenu en minimisant cette fonc-

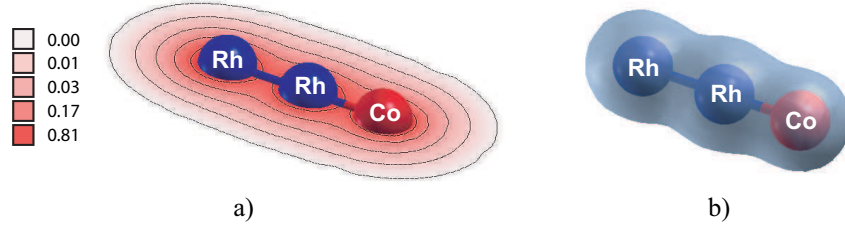


FIG. 2.1 – Deux représentations de la densité électronique  $n$  de l'agrégat Rh–Rh–Co linéaire dans son état fondamental : a) carte bidimensionnelle (en  $e/\text{\AA}^3$ ) de  $n$  dans le plan de l'agrégat ; b) isosurface tridimensionnelle pour  $n = 0.12 e/\text{\AA}^3$ .

tionnelle  $E[n]$  par rapport à la densité  $n(\mathbf{r})$ , sous la contrainte :

$$\int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N \quad (2.12)$$

En isolant dans  $H$  le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ,  $E[n]$  devient :

$$\begin{aligned} E[n] &= \min_{\Psi|n} \left[ \langle \Psi | T + U_{e-e} | \Psi \rangle + \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right] \\ &= \min_{\Psi|n} [\langle \Psi | T + U_{e-e} | \Psi \rangle] + \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

puisque la minimisation est effectuée dans cette première étape à  $n(\mathbf{r})$  donnée. Posant alors

$$F[n] \equiv \min_{\Psi|n} \langle \Psi | T + U_{e-e} | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

il résulte in fine que  $E[n]$  peut s'écrire sous la forme

$$E[n] = F[n] + \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

où  $F[n]$  apparaît comme une fonctionnelle de la densité  $n(\mathbf{r})$  qui ne dépend pas du potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Il s'agit d'une fonctionnelle universelle dont l'existence est parfaitement assurée, mais qui n'est malheureusement pas connue explicitement.

#### 2.1.4 Les équations de Kohn et Sham

Le problème majeur pour traiter un système à  $N$  électrons provient de l'interaction entre électrons. En fait, la fonctionnelle  $F[n]$  reste inconnue que les électrons interagissent ou non. Cependant, le cas des électrons indépendants admet une solution très simple ; l'idée de Kohn et Sham [105] est de tirer parti de la connaissance de cette solution pour traiter le cas des électrons en interaction. Le formalisme qu'ils développent dès 1965 est aujourd'hui à la base de la plupart des codes modernes de DFT.

Dans le cas d'électrons sans interaction, la fonctionnelle d'énergie comporte en effet seulement la contribution du potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  et un terme d'énergie cinétique  $T_S[n]$  (qui, par identification avec  $F[n]$  dans l'équation 2.14 ci-dessus, ne dépend pas de  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ) :

$$E[n] = T_S[n] + \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Le principe variationnel appliqué à  $E$  par rapport à la densité mène à l'équation suivante :

$$\frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \lambda n(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

où  $\lambda$  est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte 2.12. La forme explicite de  $T_S[n]$  reste inconnue, mais nous savons par ailleurs que dans le cas d'électrons indépendants, le problème admet une solution exacte très simple fournie par les équations 2.6, la densité électronique étant calculée par la relation 2.5.

Dans le cas d'électrons en interaction, la fonctionnelle d'énergie prend une forme plus compliquée et comprend désormais le terme d'interaction  $U_{e-e}[n]$ . L'expression exacte de ce dernier terme comprend le terme d'interaction électrostatique (terme de Hartree) et toutes les contributions d'origine purement quantique, d'expressions inconnues, décrivant les interactions d'échange et de corrélation :

$$E[n] = T[n] + \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + U_{e-e}[n] \quad (2.17)$$

Puisque l'on sait aisément résoudre le cas d'électrons indépendants, l'idée de Kohn et Sham est d'introduire un système fictif d'électrons indépendants ayant la même densité électronique que le système d'électrons en interaction, et de supposer que la contribution principale à l'énergie cinétique  $T[n]$  est précisément fournie par celle  $T_S[n]$  du système d'électrons indépendants. On fait alors apparaître dans  $E[n]$  les contributions d'expression connue (interaction électrostatique) ou que l'on sait traiter (énergie cinétique des électrons indépendants) et l'on pose alors :

$$E[n] \equiv T_S[n] + \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') + E_{\text{xc}}[n] \quad (2.18)$$

en rejetant dans un terme noté  $E_{\text{xc}}[n]$  tous les termes inconnus décrivant l'échange et la corrélation entre les électrons, ainsi que l'erreur commise en approximant  $T[n]$  par  $T_S[n]$ . Par identification avec l'équation 2.14, ce terme est lui-aussi une fonctionnelle de la densité, universelle puisqu'elle ne dépend pas du potentiel extérieur ; elle porte le nom de *fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation*. Il est important de noter qu'à ce stade, aucune approximation n'a été commise ; l'équation 2.18 est une *définition* de  $E_{\text{xc}}[n]$ . Comme son expression explicite reste inconnue à ce jour (et le restera vraisemblablement...), un certain nombre d'approximations ont été développées, sur lesquelles nous reviendrons dans la section suivante.

La variation de  $E[n]$  par rapport à la densité conduit alors à l'équation suivante :

$$\frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \lambda n(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

où on a posé :

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.20)$$

Cette équation a la même forme que l'équation 2.16, à la différence près que le potentiel externe a été remplacé par une forme un peu plus compliquée, le potentiel effectif de Kohn-Sham :

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \equiv V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.21)$$

L'analogie de l'équation 2.6 devient alors :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

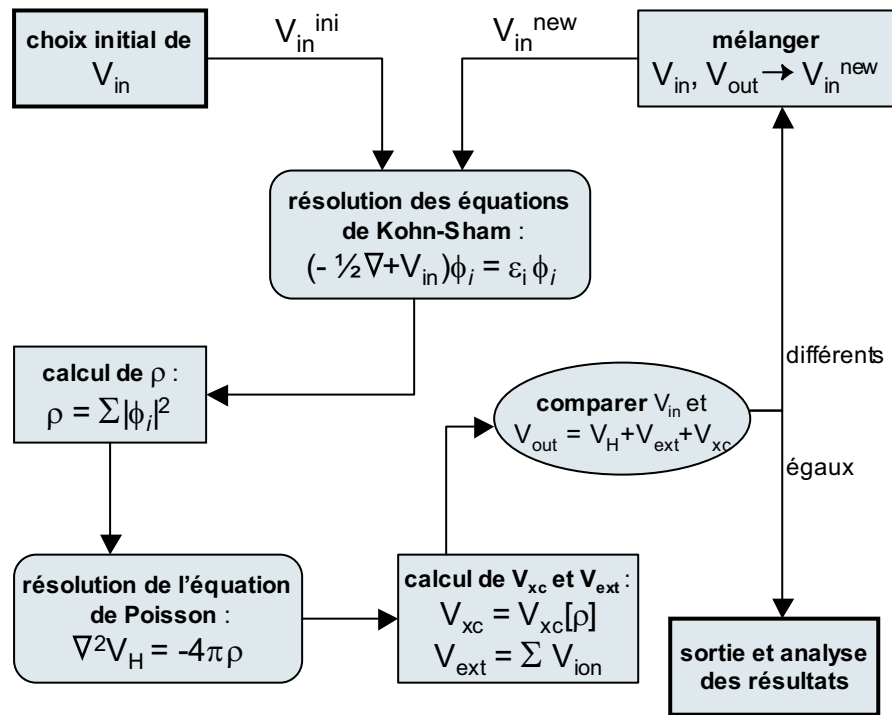


FIG. 2.2 – Schéma de résolution autocohérente du cycle de calcul électronique : partant d'un potentiel de Kohn-Sham initial quelconque (en général, une superposition de potentiels atomiques), on résout une première fois les équations de Kohn-Sham. Les  $N$  orbitales de plus basse énergie fournissent la 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 (LDA ou GGA). Un nouveau potentiel de Kohn-Sham  $V_{\text{out}}$  est calculé avec toutes les contributions. S'il est suffisamment proche du potentiel d'entrée  $V_{\text{in}}$ , l'algorithme se termine; sinon,  $V_{\text{out}}$  est mélangé avec  $V_{\text{in}}$  (ceci accélère la convergence et stabilise l'algorithme) puis le potentiel ainsi généré sert de départ à une nouvelle itération.



Ce jeu d'équations couplées portent le nom d'*équations de Kohn-Sham*. Leur résolution se fait également par un procédé autocohérent, la densité électronique et le potentiel effectif étant mis à jour à chaque itération au moyen des équations 2.5 et 2.21. La figure 2.2 illustre le principe de leur résolution.

Contrairement à la théorie Hartree-Fock, où les énergies propres  $\epsilon_i$  conduisent simplement aux énergies d'ionisation et d'affinité électronique du système, cette interprétation n'a pas d'analogue rigoureux en DFT. Seul le dernier niveau occupé (en anglais, *Highest Occupied Molecular Orbital*, abrégé en HOMO) donne, à condition de se placer dans le formalisme exact (c'est-à-dire en considérant la fonctionnelle  $E_{xc}[n]$  exacte), l'énergie d'ionisation du système. Ce dernier point devient faux dès que l'on utilise une fonctionnelle approchée : dans l'atome Be par exemple, la HOMO (bien que correctement décrite en formalisme exact) a une énergie d'environ 4 eV trop élevée en LDA ; d'un autre côté, l'état vide d'énergie juste supérieure (en anglais, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, abrégé en LUMO) est trouvé lié, alors qu'expérimentalement l'anion  $\text{Be}^+$  n'existe pas [97]. De façon générale, la DFT fournit une mauvaise description des largeurs de gap. L'usage montre cependant que l'utilisation des niveaux d'énergie de Kohn-Sham dans l'interprétation physique des résultats n'est pas complètement dénuée de sens, comme nous le verrons par exemple au chapitre 3 pour les atomes isolés.

A condition d'utiliser la fonctionnelle d'échange-corrélation exacte, on montre que le problème de la *self-interaction* ne se pose pas en DFT. Malheureusement, ce n'est pas le cas des fonctionnelles approchées dont nous disposons. Plusieurs méthodes ont été proposées pour pallier à ce problème [156].

En termes de complexité, le temps de calcul en DFT pour un système de  $\mathcal{N}$  atomes sans symétrie particulière croît généralement comme  $\mathcal{N}^2$  ou  $\mathcal{N}^3$ . C'est bien mieux que les méthodes traditionnelles, comme la méthode Hartree-Fock, pour lesquelles le temps de calcul augmente comme  $e^{\alpha\mathcal{N}}$  ( $\alpha \approx 1$ ). Ceci rend la DFT particulièrement appropriée pour les gros systèmes. Même si la limite actuelle reste de l'ordre de  $\mathcal{N} \approx 100 - 200$  atomes pour la DFT usuelle, il est de plus intéressant de noter qu'il existe des reformulations de la DFT offrant une complexité linéaire en  $\mathcal{N}$ , comme le code SIESTA<sup>4</sup>.

### 2.1.5 Prise en compte du spin

La théorie de la fonctionnelle de la densité discutée jusqu'à ce point ne contient aucune référence au spin des électrons : la variable fondamentale est en effet la densité électronique *totale*, et d'elle seule dépend la fonctionnelle d'échange-corrélation exacte.

Il est possible de généraliser la DFT à un système soumis à un champ magnétique externe [77, 140] en remplaçant la variable  $n(\mathbf{r})$  par les densités des deux polarisations de spin,  $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$  et  $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ . La fonctionnelle d'échange-corrélation devient alors  $E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ .

Ce formalisme est encore valable si l'on supprime le champ magnétique extérieur, et les deux descriptions, l'une basée sur  $n(\mathbf{r})$  et l'autre sur  $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$  et  $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ , seraient rigoureusement équivalentes en travaillant avec la fonctionnelle d'échange-corrélation *exacte* : toutes deux donneraient en particulier la même énergie  $E$  et la même densité totale  $n(\mathbf{r})$  pour l'état fondamental. Malheureusement, ceci n'est pas le cas avec les fonctionnelles approchées dont nous disposons. Il s'avère à l'usage que les fonctionnelles  $E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ , offrant davantage de flexibilité avec deux variables plutôt qu'une, donnent de bien meilleurs résultats que leurs homologues  $E_{xc}[n]$ , en particulier pour les systèmes magnétiques.

Nous avons bien sûr utilisé ce formalisme étendu de spin colinéaire pour notre étude, ayant à traiter des systèmes fortement magnétiques. Cependant, pour la simplicité de l'exposé, nous continuerons dans ce qui suit à parler de  $E_{xc}[n]$ . Différents schémas ont été développés pour déterminer des expressions approchées de  $E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$  par interpolation entre le cas non polarisé

<sup>4</sup><http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>

en spin et celui polarisé (formules d'interpolation de von Barth et Hedin [197], de Vosko, Wilk et Nusair [199]...).

## 2.2 L'énergie d'échange et corrélation

Le théorème de Hohenberg et Kohn nous assure de l'existence de la fonctionnelle  $E_{xc}[n]$  d'énergie d'échange et de corrélation, mais ne dit rien sur son expression explicite. Pour être en mesure d'utiliser concrètement le formalisme qui a été développé ci-dessus (formalisme qui, rappelons-le, est rigoureusement exact, notre ignorance étant justement reportée dans le terme  $E_{xc}[n]$ ), nous devons maintenant faire des approximations sur  $E_{xc}[n]$ . Une bonne description des effets d'échange et corrélation est cruciale pour de nombreux systèmes (en particulier, ceux impliquant des éléments de transition). La qualité de ces fonctionnelles approchées constitue la limite actuelle de la DFT.

Y a-t-il une stratégie systématique ? Malheureusement non. Contrairement aux méthodes variationnelles basées sur la fonction d'onde, où il suffit en théorie pour approcher du minimum de décomposer la fonction d'essai sur une base de plus en plus grande (à la limite, infinie), la physique sous-jacente des fonctionnelles d'échange-corrélation est loin d'être comprise. Deux grandes approches existent cependant : la première, semi-empirique, consiste à paramétrer la fonctionnelle sur un grand nombre de valeurs expérimentales connues (énergie de cohésion, etc. . . ). La deuxième, plus satisfaisante du point de vue théorique, utilise le fait qu'il existe un certain nombre de contraintes universelles qu'une fonctionnelle satisfaisante se doit de respecter : normalisation, minoration, relations d'échelle, comportement asymptotique. . .

La construction d'une fonctionnelle approchée devient donc une construction mathématique, qui repose donc essentiellement sur du tâtonnement ; plus que la physique, c'est la comparaison avec les résultats obtenus qui valide en dernier lieu le choix effectué. La qualité d'une fonctionnelle est ainsi évaluée par comparaison avec des valeurs de référence expérimentales, comme énergie de cohésion, d'ionisation, paramètres structuraux. . . L'une des bases de données les plus couramment utilisées en chimie physique est le jeu de données thermochimiques G2 qui rassemble plus de 50 énergies de cohésion expérimentales de petites molécules contenant les éléments principaux [41, 42, 43]. L'objectif est d'atteindre la précision « chimique » qui correspond à une erreur absolue d'environ 0.1 eV ou 2 kcal/mol.

Par ordre chronologique, plusieurs degrés d'approximation de  $E_{xc}[n]$  existent.

### 2.2.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Au degré d'approximation le plus bas, il est possible de construire une fonctionnelle dépendant de la valeur *locale* de la densité, chaque point de l'espace apportant l'énergie d'échange et corrélation qu'aurait un gaz d'électrons uniforme possédant la même densité dans le modèle du jellium. C'est l'*approximation de la densité locale* (en anglais, *local density approximation*, abrégée en LDA) :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.23)$$

où  $\epsilon_{xc}(\tilde{n})$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons uniforme de densité  $\tilde{n}$ . Cette quantité est connue avec une très grande précision (0.1%), notamment grâce à des paramétrisations de calculs Monte-Carlo quantiques pour le terme de corrélation ; VASP utilise une paramétrisation de Perdew et Zunger [156] des calculs de Ceperley et Alder [29].

L'implémentation numérique de la LDA mène à des calculs beaucoup plus légers que ceux menés en théorie Hartree-Fock. Cette approximation donne lieu également à un minimum d'énergie unique, bien défini pour un système d'électrons dans un potentiel ionique fixé, ce qui assure la convergence des algorithmes de minimisation. De plus, alors que la LDA n'est par construction

valable que pour des densités électroniques variant lentement à l'échelle de la longueur d'onde de Fermi (ce qui est rarement le cas dans les systèmes considérés habituellement), cette approximation s'avère très souvent relativement satisfaisante, en particulier pour ce qui concerne les paramètres géométriques des systèmes fortement liés (à l'exception donc des liaisons hydrogène et des interactions de Van der Waals) : longueurs de liaison, angles, fréquences de vibration... qu'elle prédit avec une précision étonnamment élevée, de l'ordre de 1 %. En revanche, l'expérience montre une nette tendance à surestimer (d'environ 10-20 %) les énergies d'ionisation des atomes, les énergies de dissociation des molécules et les énergies de cohésion. Si l'on teste la LDA sur le jeu G2, elle donne des erreurs de l'ordre de 36 kcal/mol, qui restent cependant nettement inférieures à l'erreur de 78 kcal/mol commise en Hartree-Fock.

Beaucoup de travaux théoriques ont été menés pour essayer de comprendre pourquoi la LDA donne de si bons résultats. Il s'avère que cette approximation vérifie – sans pour autant avoir été construite dans ce but – certaines des contraintes universelles mentionnées précédemment qu'une fonctionnelle satisfaisante doit vérifier.

### 2.2.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Le degré d'approximation suivant prend en compte le gradient de la densité et considère  $E_{xc}[n]$  de la forme :

$$E_{xc}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.24)$$

Un simple développement de Taylor, déjà testé au début des années 70 par Sham [173] et Herman *et al.* [84], se révèle décevant, donnant des résultats même moins satisfaisants que ceux obtenus en simple LDA. Depuis, des progrès importants ont été réalisés et ont permis de déterminer des fonctions  $f$  satisfaisant un nombre de plus en plus grand des critères vérifiés par la fonctionnelle  $E_{xc}[n]$ . Les fonctionnelles correspondantes portent le nom de fonctionnelles GGA (*Generalized Gradient Approximation* en anglais). Les premières véritables fonctionnelles GGA furent proposées en 1986 par Becke [13] et Perdew et Wang pour l'échange [154, 155] (désignée dans la suite par PW86) et Perdew [145, 146] (P) pour la corrélation. Aujourd'hui, outre cette dernière, les plus populaires sont celles de Becke (B) pour l'échange [14], Lee, Yang et Parr (LYP) [113] pour la corrélation, ainsi que la fonctionnelle PW91 de Perdew et Wang [147, 152, 149] pour l'échange et la corrélation. Une simplification de PW91 développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [148] et sa modification (rPBE) [213] figurent également parmi les fonctionnelles GGA les plus utilisées à l'heure actuelle. La plupart de ces fonctionnelles GGA comportent un ou plusieurs paramètres ajustés sur des mesures expérimentales.

L'appréciation des performances respectives des fonctionnelles GGA et leur comparaison avec la LDA sont relativement difficiles à faire sur le plan général. L'usage montre que les fonctionnelles GGA mènent, dans la plupart des cas, à des énergies de liaison qui sont en meilleur accord avec l'expérience que les résultats LDA : pour le jeu de données G2 par exemple, on relève une erreur absolue de 5-7 kcal/mol en moyenne (5.7 kcal/mol pour PW91) contre 36 kcal/mol en LDA. L'erreur commise en GGA est alors le plus souvent une sous-estimation des énergies de cohésion. L'amélioration est nettement moins flagrante du point de vue des propriétés structurales, déjà très bien décrites en LDA, et il apparaît même dans certains systèmes que la GGA entraîne des erreurs plus élevées qu'en LDA. En règle générale, la correction entraînée par la GGA tend à surestimer légèrement les longueurs de liaison.

### 2.2.3 Les fonctionnelles méta-GGA

Plus récemment, certains auteurs ont proposé d'aller plus loin que la simple correction de gradient. Cette génération de fonctionnelles porte le nom de fonctionnelles méta-GGA. Une première possibilité est de prendre en compte le laplacien de la densité électronique.  $\Delta n$  constitue

notamment la correction à la LDA prépondérante dans les régions où  $n$  est presque uniforme, comme par exemple au milieu des liaisons interatomiques. La question de l'intérêt de cette extension est encore débattue. Jemmer et Knowles [92] rapportent de grandes instabilités numériques et en 1997 Neumann et Handy [136] concluent négativement. EN 1998, Filatov et Thiel [61] affirment avoir réussi à construire une telle fonctionnelle et obtenir des résultats de qualité comparable à ceux fournis par les meilleures fonctionnelles GGA, au prix cependant d'un temps de calcul doublé.

Une autre extension, peut-être plus prometteuse celle-ci, semble être la prise en compte d'un terme d'énergie cinétique calculé à partir des orbitales de Kohn-Sham :

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N |\nabla \phi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (2.25)$$

De nombreux efforts sont consacrés aujourd'hui à développer de telles fonctionnelles dépendant explicitement des orbitales, qui semblent ouvrir une piste intéressante [153, 111].

### 2.2.4 Les fonctionnelles hybrides

Nous présentons dans ce paragraphe un autre type de fonctionnelles, les fonctionnelles hybrides, qui connaissent déjà un succès remarquable. Leur recette, suggérée initialement par Becke [15], réside dans la prise en compte, dans  $E_{xc}[n]$ , d'une fraction d'échange exact Hartree-Fock. La contribution d'échange s'avère en effet nettement plus importante en valeur absolue que celle des effets de corrélation : puisque l'on connaît l'expression exacte de l'énergie d'échange (équation 2.10), il est tentant de l'utiliser pour la partie échange de  $E_{xc}[n]$  à la place d'une fonctionnelle approchée dépendant explicitement de la densité. La justification théorique de ce point provient de la relation dite de *connection adiabatique* : introduisant un paramètre  $\lambda \in [0; 1]$  définissant l'intensité de l'interaction entre les électrons, il est possible d'écrire l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 U_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (2.26)$$

où l'intégrande  $U_{ncl}^\lambda$  représente l'ensemble des contributions non classiques à l'énergie totale. Notons que  $U_{ncl}^\lambda$  correspond à une énergie potentielle seulement, la partie cinétique de l'énergie d'échange-corrélation provenant de l'intégration sur  $\lambda$ .

Pour  $\lambda = 0$ , les électrons sont sans interaction ; la seule contribution non classique à l'énergie totale est l'échange dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde :  $E_{ncl}^{\lambda=0}$  se compose donc simplement du terme d'échange exact calculé sur le déterminant de Slater formé avec les orbitales  $\phi_k$  (équation 2.10). Pour  $\lambda = 1$ , on retrouve le système réel en interaction, et la contribution non classique comporte à la fois l'échange et la corrélation :  $E_{ncl}^{\lambda=1}$  n'est pas connu exactement, mais les fonctionnelles GGA précédentes en constituent une bonne approximation — plus ou moins satisfaisante. L'énergie d'échange-corrélation est ainsi donnée par l'intégrale 2.26 et nous connaissons l'intégrande de façon exacte pour  $\lambda = 0$  et de façon approchée pour  $\lambda = 1$ . Il reste à interpoler l'intégrande pour les valeurs de  $\lambda$  intermédiaire.

Plusieurs schémas existent. Le plus courant aujourd'hui, constituant la fonctionnelle hybride B3LYP, fut suggéré par Stevens *et al.* [180], reprenant le développement de Becke [15]. Il se compose d'une combinaison de différents termes, pondérés par trois coefficients semi-empiriques :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LDA} + aE_x^{\lambda=0} + bE_x^B + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LDA} \quad (2.27)$$

La quantité d'échange exact est déterminé par  $a$ , tandis que  $b$  et  $c$  contrôlent les contributions d'échange et corrélation en LDA et leurs corrections GGA. "B" représente la contribution d'échange GGA de Becke [14], "LYP" celle de corrélation de Lee *et al* [113]. Les trois coefficients

sont ajustés sur les données expérimentales du jeu G2; Becke [15] donne :  $a = 0.20$ ,  $b = 0.72$ ,  $c = 0.81$ . Une valeur de l'ordre de 20-25% pour la fraction d'échange exact a pu être introduite récemment par des raisonnements théoriques par Perdew, Ernzerhof et Burke [150, 151]. La fonctionnelle B3LYP ainsi constituée mène à des erreurs très faibles, légèrement supérieures à 2 kcal/mol pour le jeu G2. Cette précision « chimique » la place parmi les fonctionnelles de choix à l'heure actuelle.

### 2.2.5 Choix de la fonctionnelle utilisée

Même si nous avons essayé, dans cette partie, de donner quelques tendances générales pour la LDA et les approximations GGA, l'appréciation des performances respectives des différentes fonctionnelles est difficile à faire sur le plan général. Les fonctionnelles actuelles, même si elles reposent sur des approches physiques un peu différentes, ne présentent pas de différences fondamentales concernant les conclusions physiques auxquelles leur emploi permet d'arriver, les différences étant essentiellement sur le plan quantitatif.

La fonctionnelle que nous avons utilisée est la fonctionnelle PW91 implémentée dans le code VASP. Il s'agit d'une fonctionnelle purement *ab initio* qui a déjà fait ses preuves dans l'étude de systèmes à base de métaux de transition. Barden *et al.* [11] et Yanagisawa *et al.* [207] ont effectué ainsi, sur l'exemple des dimères des métaux de transition 3d, une comparaison poussée des performances de diverses fonctionnelles LDA/GGA, hybrides ou non. De façon générale, il ressort que les fonctionnelles hybrides fournissent des longueurs de liaison sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales, au contraire des fonctionnelles non hybrides comme PW91. En revanche, elles mènent à des énergies de liaison en meilleur accord avec l'expérience, mais reproduisent mal les différences d'énergie entre les états de spins différents. Ces résultats constituent donc un argument en faveur de l'utilisation de fonctionnelles non hybrides telles PW91. Nous verrons au chapitre 3 que PW91 donne une bonne description des grandeurs macroscopiques (paramètres structuraux et énergie de cohésion des cristaux massifs, énergies de surface) concernant nos systèmes d'étude, et qu'elle conduit à des résultats en bon accord avec la littérature pour les petits agrégats purs.

## 2.3 Mise en œuvre dans un code d'ondes planes

Nous présentons brièvement dans ce paragraphe les approximations que requiert la mise en œuvre pratique de la DFT dans un code de calcul analogue à celui que nous avons utilisé. Pour une présentation beaucoup plus détaillée, on pourra se reporter par exemple à la référence [144].

### 2.3.1 Bases localisées, base d'ondes planes

En général, les équations de Kohn-Sham (équations 2.22) sont résolues en décomposant les orbitales  $\phi$  sur une base adéquate de fonctions  $\varphi_i$  orthonormées :

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

Le problème devient alors un « simple » problème de diagonalisation, que l'on résout par des méthodes traditionnelles ou, plus efficacement, par de nouvelles méthodes itératives :

$$\sum_j (H_{ij} - \epsilon_j \delta_{ij}) c_j = 0 \quad (2.29)$$

où  $H_{ij} = \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{KS}} | \varphi_j \rangle$ .

### Bases localisées

Un premier choix de base possible fait usage de *fonctions localisées* dans l'espace réel, centrées sur les atomes. Ce choix est le plus répandu en chimie quantique, où de nombreuses bases ont été développées pour assurer une convergence rapide à moindre frais : les plus courantes sont par exemple des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO), des orbitales de type gaussiennes (GTO), etc... Cette approche est bien adaptée à l'étude des systèmes finis tels que les molécules.

Ce type d'orbitales localisées est cependant assez délicat d'emploi. Il est en particulier relativement difficile de contrôler la convergence du résultat vis-à-vis de la base, étant donné qu'il n'y a pas de procédure systématique pour améliorer la précision du calcul. On pourra par exemple être amené à considérer des orbitales de type  $p$  pour un système d'électrons  $s$  de façon à prendre en compte la déformation des nuages électroniques, ou d'introduire des orbitales localisées sur des atomes « fantômes » pour décrire par exemple une accumulation de charge dans une lacune. Les forces subies par les atomes sont de plus difficiles à calculer en raison de termes supplémentaires dit *forces de Pulay*, résultant du fait que la base localisée est mobile avec les atomes.

Parmi les codes de simulation utilisant une base localisée, nous pouvons citer entre autres les logiciels GAUSSIAN<sup>5</sup>, ADF<sup>6</sup>, SIESTA<sup>7</sup>... Ce dernier 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, rendant ainsi possible la simulation de systèmes de taille importante.

### Base d'ondes planes

Un autre choix possible — c'est celui fait dans le code VASP que nous avons utilisé — consiste à utiliser des *ondes planes*, indicées ici par leur vecteur d'onde  $\mathbf{G}$  :

$$\varphi_{\mathbf{G}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.30)$$

où  $V$  représente le volume du cristal.

Comme nous allons le voir, l'emploi d'ondes planes combine de nombreux avantages. Tout d'abord, il permet un contrôle extrêmement facile de la qualité de la convergence puisqu'il suffit d'augmenter systématiquement la taille de la base pour s'approcher de la convergence, la base étant complète dans la limite d'une taille infinie. Cette base étant de plus indépendante de la position des atomes, la complication des forces de Pulay ne se pose pas. Enfin, elle est intimement liée à la transformée de Fourier, ce qui permet de bénéficier de toute sa souplesse et de tous les algorithmes de transformée rapide qui existent à l'heure actuelle.

L'alternative des ondes planes est en effet particulièrement adaptée à l'étude des systèmes périodiques, largement étudiés en physique, grâce à l'emploi de conditions aux limites périodiques (figure 2.3) ; de tels systèmes sont plus difficilement modélisés par des approches basées sur des orbitales localisées. Pour ces systèmes, le théorème de Bloch permet d'écrire les orbitales de Kohn-Sham  $\phi_i$  sous la forme :

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.31)$$

où, dans le schéma de zone réduite,  $\mathbf{k}$  est un vecteur quelconque de la première zone de Brillouin,  $n$  l'index de bande, et  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  une fonction ayant la périodicité spatiale du réseau réel. Cette dernière peut alors être décomposée en série de Fourier sur la base des ondes planes ayant pour

<sup>5</sup><http://www.gaussian.com>

<sup>6</sup><http://www.scm.com>

<sup>7</sup><http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>

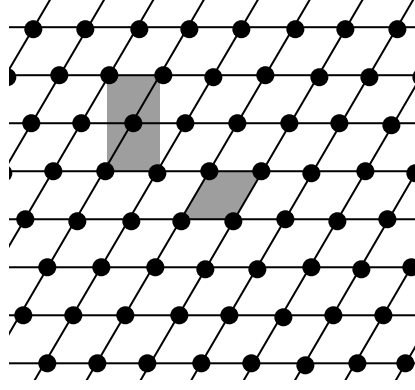


FIG. 2.3 – Utilisation de conditions aux limites périodiques pour modéliser un cristal infini. Deux cellules de simulation, dont une primitive, sont représentées en grisé.

vecteur d'onde les vecteurs  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque, ce qui mène finalement à la décomposition suivante :

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.32)$$

L'utilisation d'ondes planes pour décomposer ainsi les orbitales de Kohn-Sham mène à une forme particulièrement simple des équations 2.29 qui, après intégration sur  $\mathbf{r}$ , s'écrivent :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\text{ext}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{H}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{xc}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \quad (2.33)$$

Sous cette forme, le terme d'énergie cinétique est diagonal, et les divers potentiels sont décrits en termes de leurs composantes de Fourier. Ceci permet de les calculer au choix dans l'espace réel ou dans l'espace réciproque, selon la facilité des calculs respectifs ; une simple transformée de Fourier permet alors de repasser dans l'autre espace.

La densité électronique s'écrit alors comme une double sommation sur tous les états  $(n, \mathbf{k})$  occupés développés sur la base des ondes planes  $\mathbf{G}$  :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \sum_{n, \mathbf{k}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^* e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \quad (2.34)$$

### 2.3.2 Approximations

Même si seul un nombre fini d'états sont occupés en chaque  $\mathbf{k}$  (ce qui permet de ne calculer en chaque  $\mathbf{k}$  que les  $N_{\text{bandes}}$  états de plus basse énergie —  $N_{\text{bandes}}$  étant à déterminer), la description rigoureuse d'un système périodique exigerait donc la prise en compte de *tous* les vecteurs  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque et de *tous* les vecteurs  $\mathbf{k}$  de la première zone de Brillouin ! L'implémentation pratique sur ordinateur requiert bien évidemment de travailler avec des ensembles finis, obligeant à tronquer le développement des  $\phi_{n,\mathbf{k}}$  et à remplacer les sommes infinies sur  $\mathbf{k}$  telles (2.34) par des sommations finies.

#### Maillage de l'espace réciproque

Tout d'abord, la première zone de Brillouin doit être maillée de façon à ne devoir calculer la structure électronique qu'en un nombre fini minimal de points  $\mathbf{k}$ . Des méthodes d'intégration plus ou moins élaborées ont été développées pour construire des maillages astucieux tenant compte des symétries. En particulier, il est judicieux de regrouper dans la sommation les points

$\mathbf{k}$  équivalents par symétrie ; de telles méthodes réduisent significativement le nombre de points  $\mathbf{k}$  à considérer, appelés *points spéciaux*, tout en offrant une très bonne précision. Nous avons utilisé dans notre travail les grilles de Monkhorst-Pack [131].

Comme le montre la figure 2.4 sur l'exemple de Rh cfc (les résultats sont analogues avec Co), la précision du calcul peut être contrôlée et accrue de façon systématique en augmentant la finesse du maillage, mais ceci au détriment du temps de calcul qui est directement proportionnel au nombre de points  $\mathbf{k}$  utilisés. Il apparaît ainsi qu'un maillage  $N \times N \times N$  satisfaisant (c'est-à-dire assurant la convergence de l'énergie totale à quelques meV près) doit vérifier au moins  $N \geq 12 - 13$ . La même figure souligne par ailleurs l'intérêt de prendre en compte les symétries pour réduire le nombre des points  $\mathbf{k}$  spéciaux et par conséquent le temps de calcul : moyennant un décalage de la grille de Monkhorst-Pack, il est possible d'inclure ou non le point  $\Gamma$  (celui-ci est toujours inclus pour des tailles impaires) ; ceci a de grandes répercussions sur le temps de calcul qui s'avère divisé par trois si la grille contient le point  $\Gamma$  tout en menant au résultat avec la même précision. Il sera donc plus intéressant de choisir un maillage  $N \times N \times N$  avec  $N \geq 12 - 13$  impair : pour l'étude des matériaux massifs, nous avons effectué nos calculs avec  $N = 15$  pour les cellules primitives.

### Smearing

L'intégration sur la première zone de Brillouin pose quelques problèmes pour les systèmes métalliques ; ceux-ci requièrent en général un maillage particulièrement fin pour définir avec précision la surface de Fermi. Il peut notamment se produire des inversions de niveaux électroniques au voisinage du niveau de Fermi qui font osciller l'énergie totale entre deux valeurs et bloquent la poursuite de la convergence du cycle autocohérent électronique. Ceci est illustré sur la figure 2.5 dans le cas d'un petit agrégat CoPt<sub>2</sub>.

Il existe des techniques d'accélération de la convergence (techniques de *smearing*) consistant à « adoucir » la transition entre états occupés et états vides en remplaçant la fonction de Fermi à 0 K par une fonction plus lisse, en permettant aux nombres d'occupation de prendre des valeurs fractionnaires ; la largeur de la transition est contrôlée par une température  $\sigma$  (non physique), qui est généralement de l'ordre de 0.1 eV. Différents types de lissage peuvent être utilisés (*smearing* de type Fermi-Dirac à température finie, gaussien, de Methfessel-Paxton, etc...). Ceci entraîne cependant une contribution entropique  $\Sigma$  à l'énergie totale  $F$  qui peut ne pas être négligeable : il convient donc de prendre la limite  $\sigma \rightarrow 0$  de  $F$ . Comme le montre la figure 2.6, une bonne approximation  $E_0$  de l'énergie totale convergée à  $\sigma \rightarrow 0$  est fournie par :

$$E_0 = \lim_{\sigma \rightarrow 0} F \approx F + \frac{\Sigma}{2} \quad (2.35)$$

Nous avons effectué tous nos calculs en vérifiant que la contribution  $\Sigma$  entraînait une erreur négligeable inférieure à 1 meV :

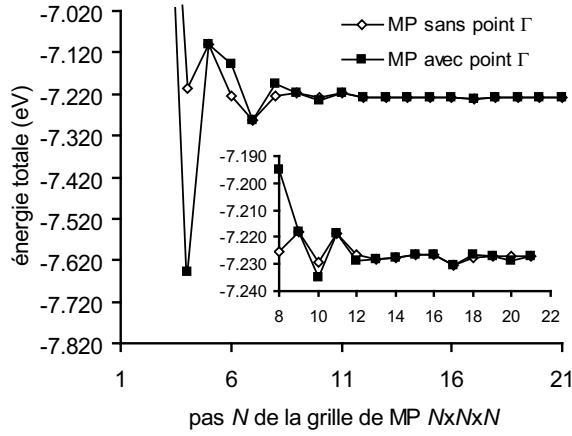
- pour les systèmes isolés, un *smearing* gaussien avec  $\sigma = 0.01$  convient ;
- pour les systèmes infinis ou semi-infinis (massifs ou surfaces), un *smearing* de type Methfessel-Paxton avec  $\sigma = 0.1$  est satisfaisant.

### Troncature de la base d'ondes planes

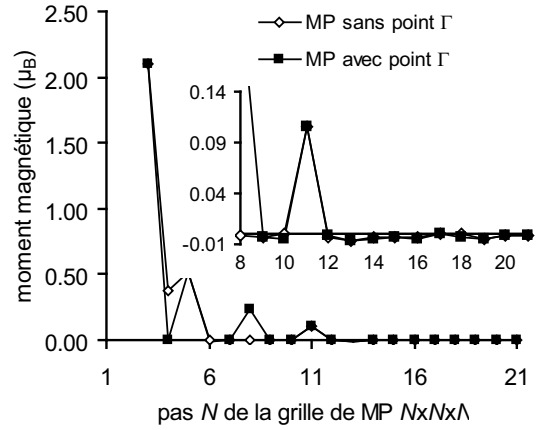
La seconde grosse approximation concerne le développement en ondes planes. Elle consiste à effectuer un filtrage passe-bas lors de la transformée de Fourier en ne considérant que les ondes planes de faible énergie cinétique. Le nombre d'ondes planes entrant dans la décomposition de  $\phi_{n,\mathbf{k}}$ , définissant par là la qualité de l'approximation, est déterminé par un critère sur leur énergie :

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.36)$$

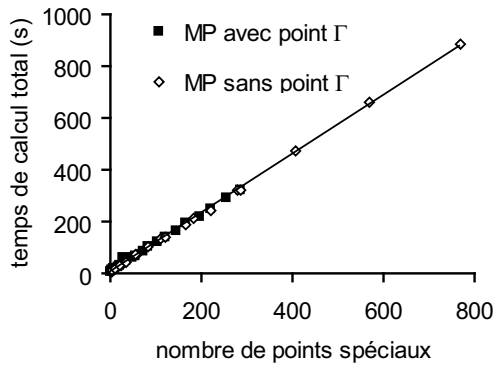




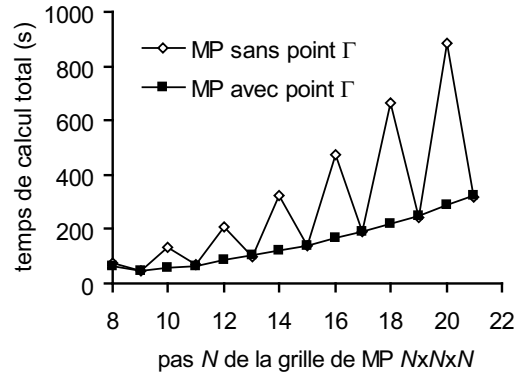
a)



b)



c)



d)

FIG. 2.4 – Convergence en points  $k$  pour une maille primitive de Rh fcc, à  $E_{cut} = 260$  eV fixé. Les grilles de Monkhorst-Pack (MP) sont éventuellement décalées de façon à contenir ou non le point  $\Gamma$ . Les temps indiqués correspondent à des calculs effectués sur un processeur PIII unique cadencé à 1.3 GHz.

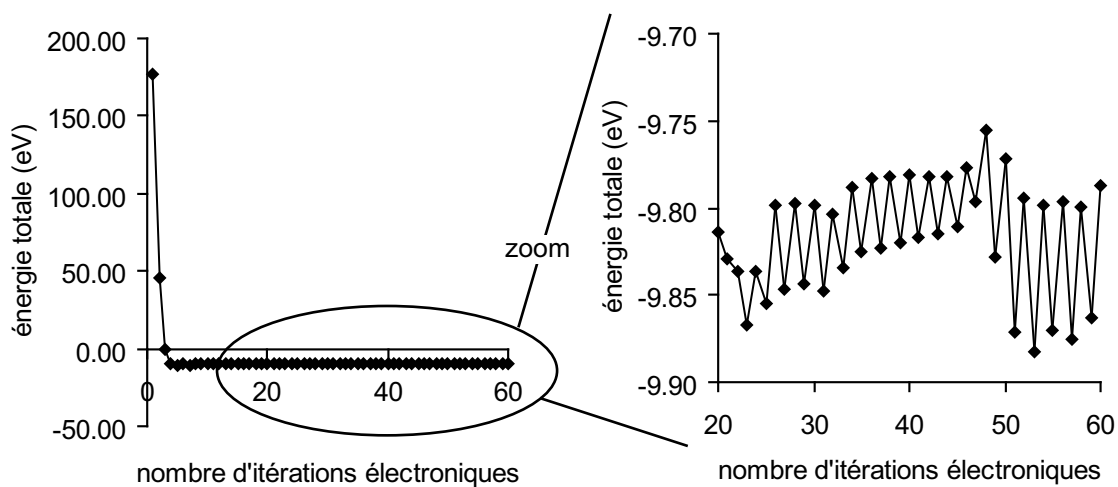


FIG. 2.5 – Illustration d'une mauvaise convergence du cycle autocohérent électronique dans le cas de l'agrégat  $\text{CoPt}_2$  : à gauche, la convergence reste bloquée ; à droite, un zoom sur l'énergie montre que le système oscille entre deux états.

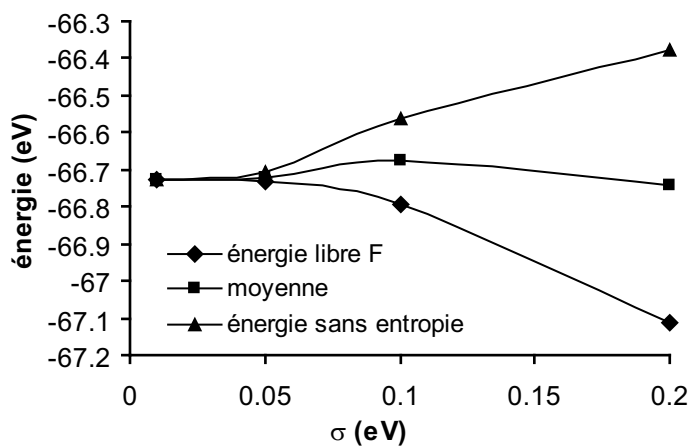


FIG. 2.6 – Convergence en  $\sigma$  dans le cas d'un *smearing* gaussien, pour une particule de  $\text{Co}_{13}$ .

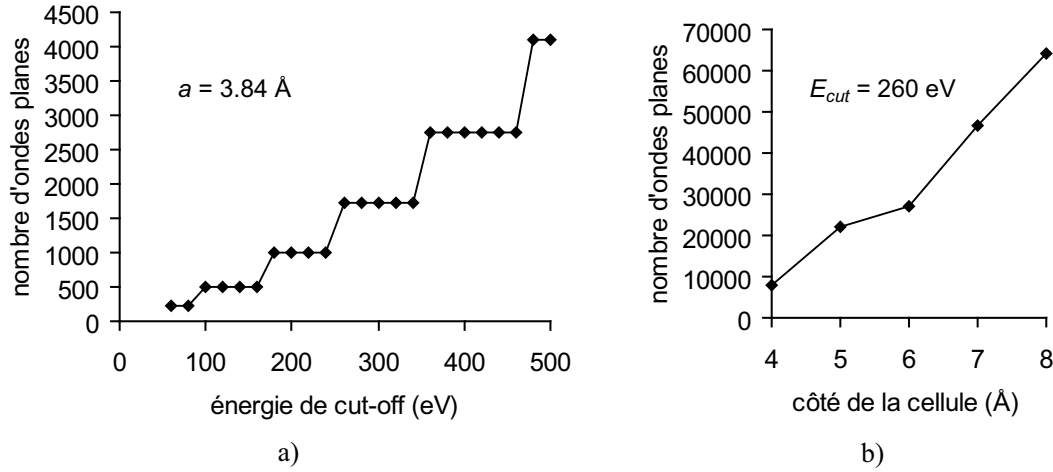


FIG. 2.7 – Nombre d'ondes planes utilisées (après réduction par symétrie) : a) en fonction de l'énergie de cut-off  $E_{cut}$ , pour une cellule de Rh fcc primitive de paramètre de maille raisonnable fixé ( $a = 3.84 \text{ Å}$ ) ; b) en fonction de la taille de la cellule de simulation, pour un cut-off  $E_{cut} = 260 \text{ eV}$  fixé.

$E_{cut}$  étant l'énergie maximale que peut avoir une onde plane de la base. Notons que la représentation en ondes planes de la densité (équation 2.34) nécessite une énergie de coupure 4 fois plus grande que  $E_{cut}$ .

L'une des difficultés associée à l'utilisation d'ondes planes est que la taille de la base croît de façon discontinue avec le paramètre  $E_{cut}$  en raison de la discrétisation de l'espace réciproque engendrant les ondes planes  $\mathbf{G}$  (figure 2.7a). D'autre part, à  $E_{cut}$  fixé, une modification de la taille ou de la forme de la cellule de simulation modifie l'allure de l'espace réciproque et de fait entraîne également une discontinuité. La base d'ondes planes n'est pas « optimale » au sens où elle ne dépend pas du nombre d'atomes dans la cellule mais de la taille de la cellule de simulation (même si celle-ci est vide) : la figure 2.7b montre que le nombre d'ondes planes croît très rapidement avec celle-ci. L'impact de cette discrétisation sur l'énergie totale peut être réduit en utilisant un maillage très fin de la première zone de Brillouin de sorte à minimiser le poids de chaque onde plane dans les sommations.

En pratique, le paramètre  $E_{cut}$  doit être ajusté afin d'obtenir la précision souhaitée sur les calculs, comme le montre la figure 2.8, toujours sur l'exemple de Rh fcc. Comme le temps de calcul est proportionnel au nombre d'ondes planes utilisées, un compromis doit être trouvé entre précision et coût calculatoire. Les deux courbes  $E = f(E_{cut})$  tracées avec différents maillages en points  $\mathbf{k}$  sont parallèles : il apparaît donc que la convergence vis-à-vis de  $E_{cut}$  est indépendante du maillage utilisé (à condition bien sûr que celui-ci soit suffisamment fin). En pratique, on peut donc découpler les études de convergence en points  $\mathbf{k}$  et en  $E_{cut}$ . Dans le cas de Rh fcc, l'énergie totale peut être considérée comme convergée à moins de 1 meV pour  $E_{cut} \geq 400 \text{ eV}$ . Pour cette valeur convergée en  $E_{cut}$ , la convergence en maillage de la zone de Brillouin est atteinte dès une finesse de  $15 \times 15 \times 15$  : comme indiqué sur le tableau 2.1, l'erreur avec la valeur obtenue pour  $21 \times 21 \times 21$  n'est que de 0.7 meV/atome, pour un temps de calcul divisé par deux. C'est ce maillage  $15 \times 15 \times 15$  que nous avons utilisé le plus souvent pour notre étude des matériaux massifs. Une finesse de  $8 \times 8 \times 8$  n'introduit qu'une erreur d'environ 30 meV pour un temps de calcul divisé par 6. Cette erreur sur l'énergie totale reste tout à fait convenable pour des calculs ne demandant pas une précision absolue trop exigeante, ou pour lesquels une convergence absolue plus poussée est infaisable (notamment lors des calculs de surface). Notons que de toute façon, cette erreur a en général un caractère systématique, ce qui minimise son rôle lorsque l'on s'intéresse plutôt à des différences d'énergie.

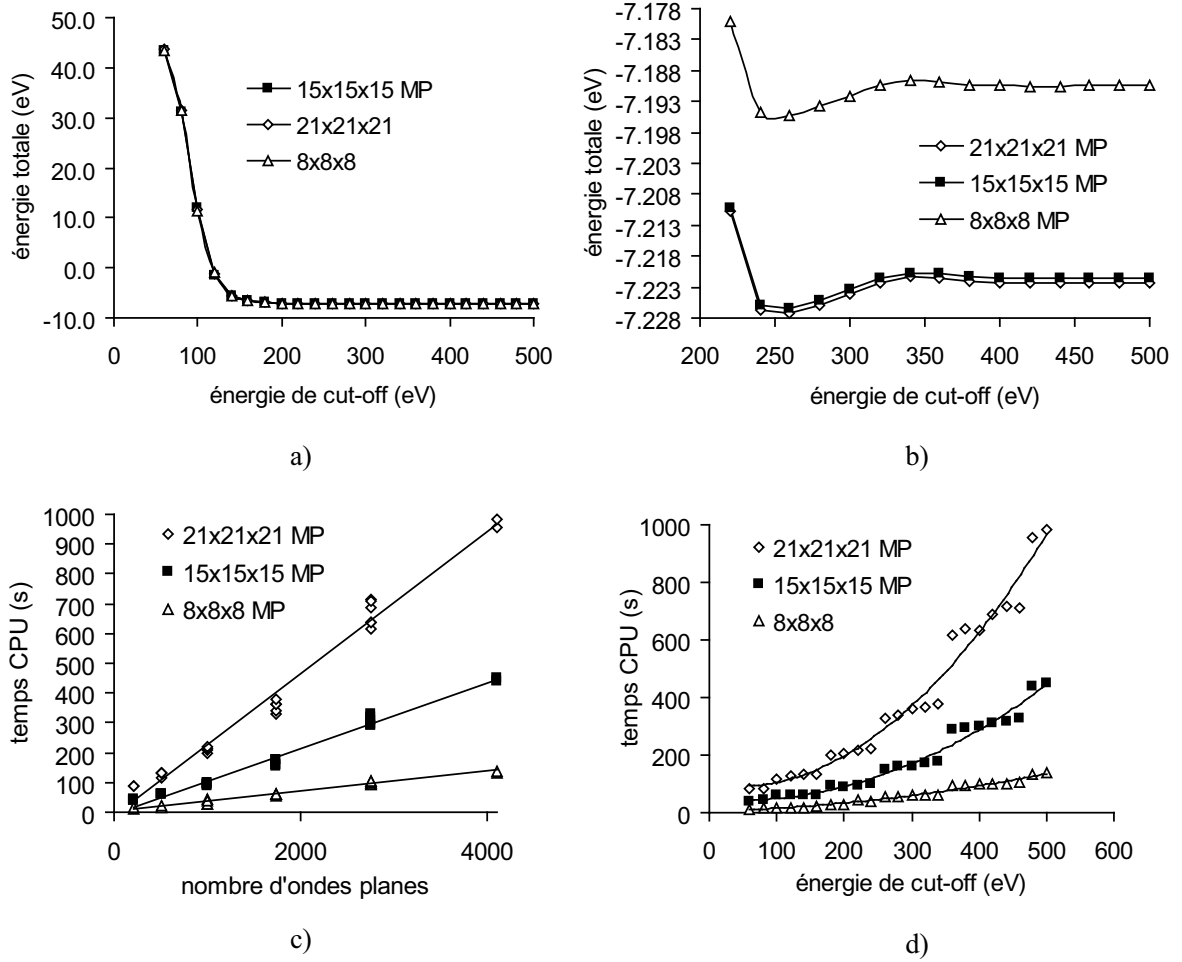


FIG. 2.8 – Convergence en  $E_{cut}$  pour une maille primitive de Rh fcc, pour trois maillages de la première zone de Brillouin de finesses différentes (maillages de type Monkhorst-Pack  $8 \times 8 \times 8$ ,  $15 \times 15 \times 15$ , et  $21 \times 21 \times 21$ ). Les temps indiqués correspondent à des calculs effectués sur un processeur PIII unique cadencé à 1.3 GHz.

|                           | maillage utilisé      |                          |                          |
|---------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
|                           | $8 \times 8 \times 8$ | $15 \times 15 \times 15$ | $21 \times 21 \times 21$ |
| énergie totale (eV/atome) | -7.1904               | -7.2215                  | -7.2222                  |
| temps de calcul (s)       | 99                    | 299                      | 636                      |

TAB. 2.1 – Comparaison des calculs utilisant différents maillages de la zone de Brillouin, effectués pour la valeur convergée de  $E_{cut} = 400$  eV : un compromis entre précision et temps de calcul doit être trouvé.

En raison de ces différentes sources d'erreurs, notamment introduites par le choix de la finesse du maillage en points  $\mathbf{k}$  et de l'énergie de cut-off  $E_{cut}$ , il est difficile de comparer deux calculs s'ils ne sont pas effectués à convergence *parfaite* de ces deux paramètres. En raison du caractère relativement systématique des erreurs, la comparaison a cependant un sens si les calculs sont effectués à paramètres identiques. En pratique, lorsqu'on ne pourra pas assurer la convergence parfaite du résultat, il faudra travailler avec des paramètres dont on contrôle parfaitement l'influence sur la précision.

## Pseudopotentiels

Pourtant, bien que le théorème de Bloch permette de décomposer les orbitales de Kohn-Sham sur la base des ondes planes, un tel développement appliqué tel quel se révèle être de piètre utilité en raison du nombre énorme d'ondes planes nécessaires pour décrire correctement les orbitales de cœur fortement localisées ainsi que les nombreuses oscillations des fonctions d'onde des électrons de valence au voisinage du cœur. Si  $\delta$  représente l'échelle de longueur, une simple analyse montre en effet qu'il est nécessaire d'aller dans le développement de Fourier jusqu'à des composantes  $q \approx 2\pi/\delta$ . Dans un solide, ceci correspond à environ  $4\pi/3 \times (2\pi/\delta)^3/\Omega_{\text{ZB}}$  ondes planes ( $\Omega_{\text{ZB}}$  désigne le volume de la première zone de Brillouin). Si l'on considère une orbitale de cœur d'extension spatiale  $\delta = 0.1a_0 = 0.0529 \text{ \AA}$ , et en considérant un paramètre de maille typique de  $2.5 \text{ \AA}$ , nous obtenons plus de 110000 ondes planes !

Or il est bien connu que les électrons de cœur ne participent pas aux réactions chimiques et que la plupart des propriétés physiques de la matière découlent des propriétés des électrons de valence uniquement. Pourquoi donc gaspiller du temps de calcul à calculer les états de cœur ? L'approximation des pseudopotentiels exploite cette remarque en offrant la possibilité de ne traiter que les électrons « intéressants », les électrons de valence, en remplaçant le potentiel attractif du noyau par un pseudopotentiel beaucoup plus lisse qui rend compte de la présence des électrons de cœur, mais nécessite beaucoup moins d'ondes planes.

La figure 2.9 en explicite schématiquement le principe : les véritables fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région occupée par les électrons de cœur ; ces oscillations résultent du principe de Pauli et assurent l'orthogonalité des électrons de valence et de cœur. Le pseudopotentiel, identique au potentiel réel au delà d'un certain rayon de coupure  $r_C$ , est construit de façon à modéliser l'action des électrons de cœur à l'intérieur de ce rayon. Les pseudofonctions d'onde, n'ayant plus à assurer la condition d'orthogonalité avec les états de cœur, sont beaucoup plus lisses. Plus le rayon de coupure  $r_C$  est grand, plus les pseudofonctions d'onde peuvent être aplanies dans la région de cœur et nécessiteront un  $E_{cut}$  faible ; en revanche, la justesse du pseudopotentiel risque de s'en trouver entachée.

Par construction, les pseudopotentiels donnent une bonne description des atomes isolés. Lorsque l'on passe à des assemblages d'atomes (que ce soient des molécules ou des solides) dans lesquels les électrons de valence interagissent entre eux pour former des liaisons chimiques, plus rien n'assure que les pseudopotentiels auront les mêmes effets que les électrons de cœur, et leur utilisation constitue de fait une approximation : c'est l'hypothèse de *transférabilité* qui sous-tend tous les calculs effectués en utilisant cet outil. C'est la raison pour laquelle tout pseudopotentiel doit être testé sur un certain nombre de systèmes simples (dimères, molécules, solides, etc...) avant d'être validé. Dans notre étude, ceci fera l'objet du chapitre 3 qui présente entre autres nos résultats sur les systèmes purs, pour lesquels une confrontation avec l'expérience est possible.

De nombreux auteurs ont mis au point des méthodes systématiques, plus ou moins compliquées, de génération de pseudopotentiels, et plusieurs générations de pseudopotentiels existent : pseudopotentiels de Troullier-Martins [190], pseudopotentiels ultradoux de Vanderbilt [194], etc... Une description détaillée de l'utilisation des pseudopotentiels dans les calculs de structure électronique peut être trouvée dans la référence [158]. Plus récemment, une élégante alternative

aux approches précédentes, la méthode PAW (*Projector Augmented Wave* en anglais) a été développée par Blöchl [20] et reliée aux pseudopotentiels ultradoux par Kresse et Joubert [109]. Elle permet de travailler avec des  $E_{cut}$  très bas tout en offrant par construction un moyen de remonter aux véritables fonctions d'onde tous électrons. C'est la méthode implémentée dans le code **VASP** que nous avons utilisé.

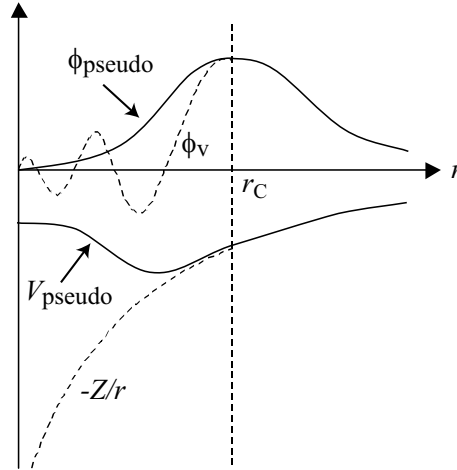


FIG. 2.9 – Illustration schématisant le potentiel réel en  $-Z/r$  et du pseudopotentiel  $V_{pseudo}$ , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées,  $\phi_v$  et  $\phi_{pseudo}$  respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en pointillés, les pseudograndeurs en traits pleins. Le rayon de coupe  $r_C$  est matérialisé par la ligne verticale en pointillés.

### 2.3.3 Systèmes non périodiques

Il est également possible d'étudier dans cette approche des systèmes a priori non périodiques, en les rendant tels par l'emploi de supercellules comme illustré sur la figure 2.10.

#### Système isolés

Pour éliminer l'effet de la périodicité non physique introduite par l'emploi des conditions aux limites, il suffit de prendre une cellule de simulation assez grande pour supprimer (ou minimiser) toute interaction entre les différentes images périodiques (figure 2.10b). Sur l'exemple de  $Rh_2$ , la figure 2.11 présente, outre la convergence en  $E_{cut}$  déjà mentionnée, celle vis-à-vis de la taille de cellule. Le choix final de cette dernière résulte d'un compromis entre précision et temps de calcul puisque celui-ci augmente très rapidement. Même si idéalement tous les agrégats devraient être calculés dans la même boîte de façon à tirer parti du caractère systématique des erreurs et faciliter la comparaison, nous avons dû optimiser la dimension des cellules de simulation pour des raisons évidentes de temps de calcul. Nous donnons dans le tableau 2.2 la dimension des cellules cubiques utilisées dans notre étude pour différentes tailles d'agrégats ; ces valeurs permettent d'évaluer l'énergie totale à quelques meV près. Les erreurs éventuelles provenant du choix de la cellule n'influent cependant pas lorsque l'on compare les agrégats d'une même série (à taille donnée).

La figure 2.12 montre par exemple le potentiel moyen le long d'un axe passant par le centre d'un agrégat  $Co_{13}$  dans une cellule de 18 Å de côté. On voit là que la taille est suffisante pour découpler les différents réplicats.

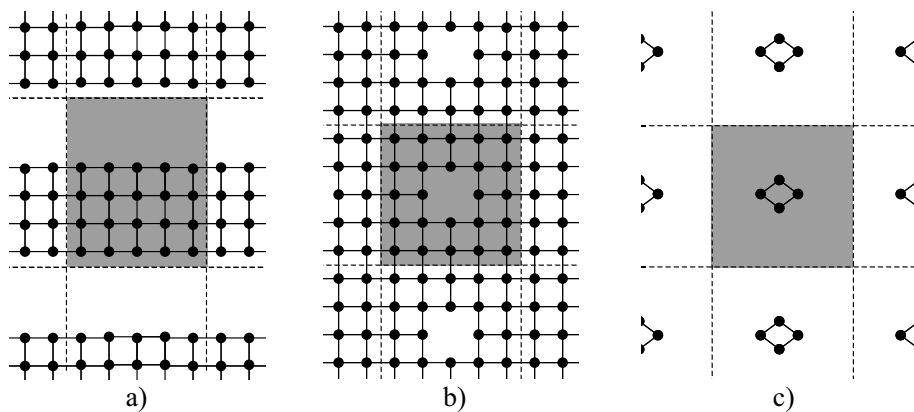


FIG. 2.10 – Utilisation de conditions aux limites périodiques pour la modélisation de divers systèmes non périodiques : a) système présentant un défaut étendu : surface libre ; b) système présentant un défaut ponctuel : lacune ; c) système de taille finie : agrégat. Les supercellules sont indiquées en gris.

| nombre d'atomes | côté de la cellule (Å) |
|-----------------|------------------------|
| 2,3,4           | 12                     |
| 5,6,7           | 15                     |
| 13              | 18                     |
| 38              | 20                     |

TAB. 2.2 – Taille des cellules cubiques utilisées dans nos simulations en fonction de la taille des agrégats.

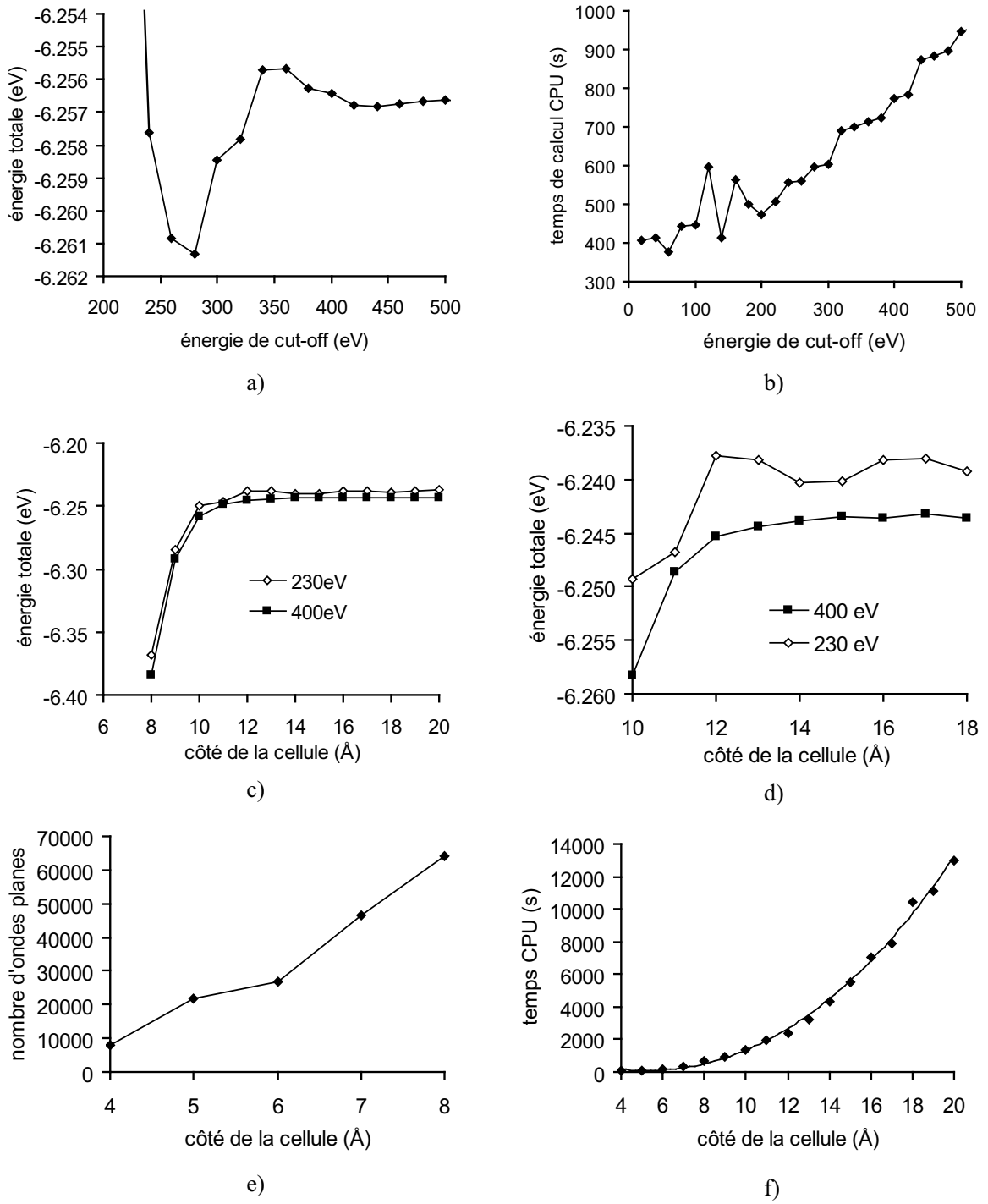


FIG. 2.11 – Etudes de convergence pour  $\text{Rh}_2$  : a) et b) en fonction de  $E_{\text{cut}}$  à taille de cellule fixée (15 Å); c) à d) en fonction de la taille de cellule, pour différents  $E_{\text{cut}}$ . Les graphiques e) et f) correspondent au cas  $E_{\text{cut}} = 230$  eV.



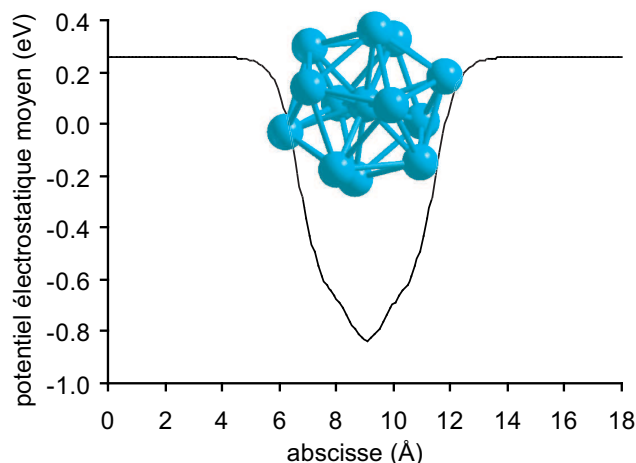


FIG. 2.12 – Potentiel électrostatique moyen dans la direction  $z$  autour d'un agrégat  $\text{Co}_{13}$  : la cellule de simulation, ici de 18 Å de côté, apparaît de taille suffisante pour découpler les images périodiques.

Le point  $\Gamma$  contient toute l'information sur le système isolé ; il convient seul pour mailler la première zone de Brillouin. Considérer davantage de points  $\mathbf{k}$  reviendrait à prendre en compte la périodicité artificielle du système.

## Surfaces

Une surface est un système périodique dans les deux directions de l'espace  $x$  et  $y$  seulement. Elle est modélisée par des empilements de plans atomiques (*slabs* en anglais) séparés par du vide dans la direction  $z$  (figure 2.10a). La figure 2.13 montre le potentiel moyen dans la direction  $z$ . Il faut alors vérifier :

1. que l'épaisseur de vide est suffisante pour que l'interaction entre slabs soit négligeable (figure 2.13) ;
2. que l'épaisseur du slab est suffisante pour que les effets de surface soient correctement reproduits. Pour ce point, deux approches sont possibles : soit on considère que chaque côté du slab modélise une surface libre, dans ce cas il faut s'assurer que les plans médians décrivent bien le massif (pour imposer cette condition, on peut par exemple figer les positions atomiques de quelques plans médians aux coordonnées du massif). Soit on dissymétrise le slab en ne considérant qu'une surface libre et en figeant les positions de quelques plans de base aux coordonnées du massif : ceci permet de diminuer l'effort calculatoire, mais complique la détermination de l'énergie de surface.

La première zone de Brillouin d'une surface est plane, il suffit donc de considérer un maillage bidimensionnel du genre  $N \times N \times 1$  où  $N$  est à déterminer par une étude de convergence.

Pour une surface propre, une cellule primitive  $1 \times 1$  dans le plan  $(x,y)$  suffit. En revanche, si la surface comporte un adsorbat ou un défaut (impureté...), il faut également choisir correctement l'extension latérale du système de façon à minimiser l'interaction entre les différentes répliques.

### 2.3.4 Application aux molécules et aux solides : optimisation géométrique

Le formalisme de Kohn-Sham est mis en œuvre dans de nombreux codes de calcul qui permettent d'obtenir l'énergie totale d'un ensemble d'atomes formant une molécule ou un solide : les noyaux sont fixés à leurs positions, définissant le potentiel externe dans lequel les électrons

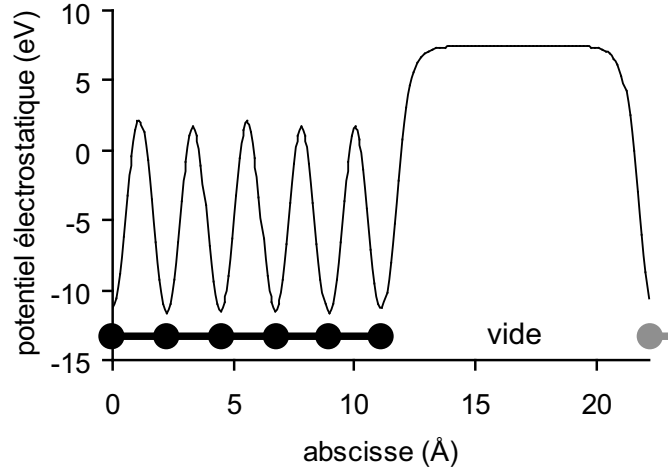


FIG. 2.13 – Potentiel électrostatique moyen dans la direction  $z$  normale à un slab de 6 couches de Rh cfc (111) : l'épaisseur de vide entre deux répliques du slab apparaît suffisante pour éliminer toute interaction.

sont plongés, et les équations de Kohn-Sham sont résolues pour déterminer l'état fondamental par rapport aux degrés de liberté électroniques.

Cependant, il est intéressant de pouvoir minimiser l'énergie du système également par rapport aux positions atomiques, afin d'accéder aux propriétés de l'état fondamental *global*. Ceci peut se faire de deux façons.

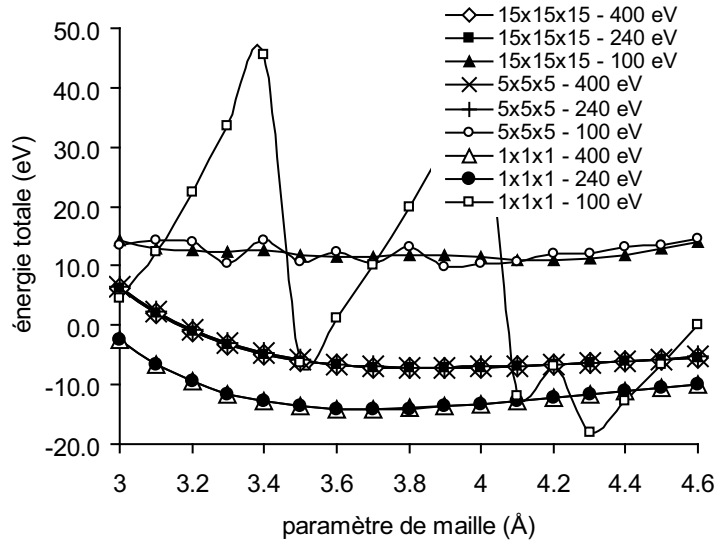
#### Ajustement de la courbe $E = E(d)$

La première, illustrée sur la figure 2.14, consiste à effectuer une série de calculs statiques pour différentes positions atomiques, puis à déterminer le minimum d'énergie par un ajustement sur une parabole, l'équation de Murnaghan, etc... Si cette méthode ne pose pas de problème pour un système isolé, ce n'est pas le cas lorsqu'il s'agit de déterminer le paramètre de maille optimal d'un cristal massif (figure 2.14) : comme nous l'avons déjà mentionné, lorsque la cellule de simulation voit sa taille varier, à  $E_{cut}$  constant, la base d'ondes planes est modifiée, de sorte que les énergies totales obtenues sont difficilement comparables. On s'affranchit de ce problème en travaillant directement avec des paramètres proches de la convergence (très haute énergie de cut-off  $E_{cut}$  et maillage en points  $\mathbf{k}$  fin) de sorte que l'influence du changement de base avec la variation du paramètre de maille est quasiment imperceptible sur les différentes énergies totales calculées.

#### Algorithmes de minimisation / dynamique moléculaire

L'alternative est d'utiliser une méthode mathématique de minimisation de l'énergie totale, *automatisant* ainsi la détermination du minimum. Ceci implique de pouvoir calculer les forces subies par les noyaux, à partir de la structure électronique déterminée. Ce calcul est rendu possible par l'emploi d'un résultat très général de la mécanique quantique, le *théorème de Hellman-Feynmann*. Dans notre situation, il permet d'écrire la composante  $\alpha$  de la force subie par un atome  $I$  comme une dérivée partielle explicite de l'énergie totale :

$$F_{I\alpha} = -\frac{dE}{dx_{I\alpha}} = -\frac{\partial E}{\partial x_{I\alpha}} = -\frac{\partial E_{I-I}}{\partial x_{I\alpha}} - \int_{\Omega} n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}}{\partial x_{I\alpha}} \quad (2.37)$$



| maillage MP              | $E_{cut}$ (eV) | $a_{opt}$ (Å) | $E_{min}$ (eV) |
|--------------------------|----------------|---------------|----------------|
| $15 \times 15 \times 15$ | 400            | 3.844 (1.1%)  | -7.223         |
|                          | 240            | 3.845 (1.1%)  | -7.228         |
|                          | 100            | 3.890 (2.3%)  | 11.854         |
| $5 \times 5 \times 5$    | 400            | 3.854 (1.3%)  | -7.082         |
|                          | 240            | 3.856 (1.4%)  | -7.082         |
| $1 \times 1 \times 1$    | 400            | 3.697 (-2.8%) | -14.107        |
|                          | 240            | 3.673 (-3.4%) | -14.218        |

FIG. 2.14 – Illustration de l'optimisation géométrique de Rh fcc par ajustement de la courbe  $E = f(a)$ , pour différents  $E_{cut}$  et différents maillages de Monkhorst-Pack. Le tableau précise les paramètres de maille  $a_{opt}$  (en Å) et l'énergie  $E_{min}$  (en eV/atom) au minimum des courbes (obtenus par ajustement). Les pourcentages indiquent l'écart des paramètres de maille obtenus avec la valeur expérimentale ( $a_{exp} = 3.804$  Å [101]).

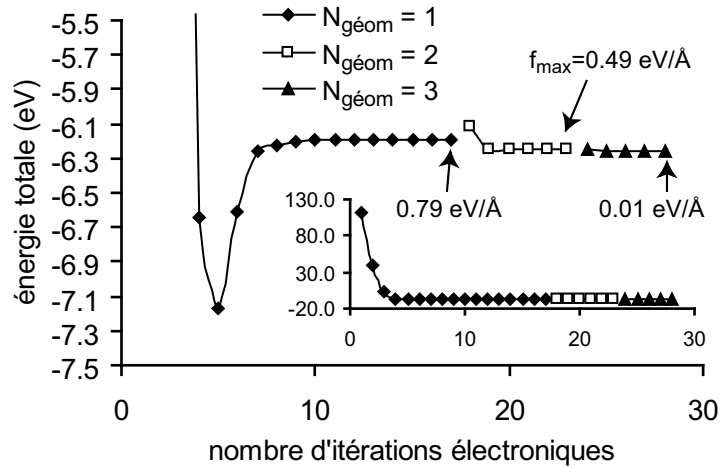


FIG. 2.15 – Illustration de l'optimisation géométrique de  $\text{Rh}_2$  par l'algorithme du gradient conjugué : évolution de l'énergie totale en fonction du nombre d'itérations électroniques, pour les trois pas d'optimisation géométrique (les forces subies par les atomes sont indiquées en  $\text{eV/Å}$ ).

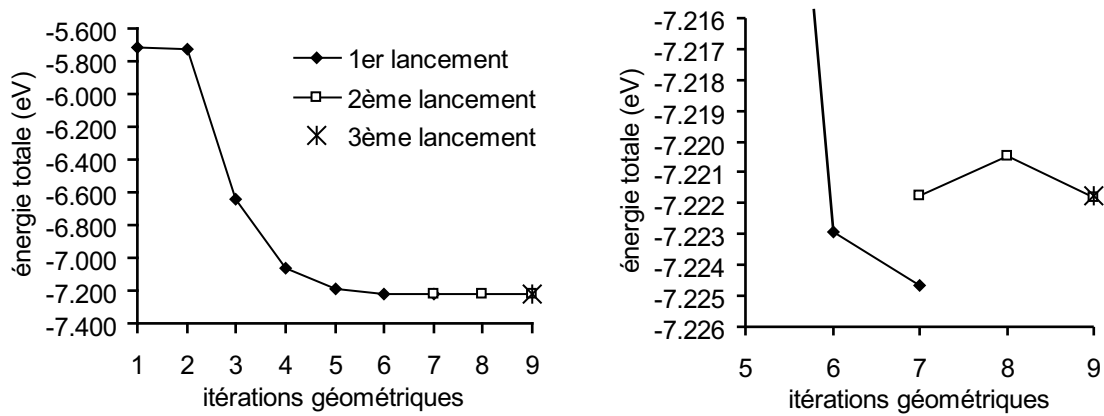
Ces forces sont facilement accessibles en sortie du cycle autocohérent électronique, et il est donc possible ensuite d'appliquer tous les algorithmes traditionnellement employés en physique classique, que ce soit pour accéder à la configuration d'énergie minimale (algorithmes du gradient conjugué, de *steepest descent*, etc...) ou pour faire de la dynamique moléculaire semi-classique (algorithme de Verlet, etc...). La figure 2.15 montre la convergence de l'énergie totale au cours de l'optimisation géométrique du dimère de  $\text{Rh}_2$ .

Il est possible de généraliser la méthode précédente en déterminant les « forces » subies par la cellule en réponse à une modification de sa forme ou de son volume. Ceci permet d'automatiser la recherche du paramètre de maille optimal d'un cristal massif, en procédant par des dilatations/contractions du système pilotées par un algorithme de minimisation de l'énergie. Comme mentionné ci-dessus, la convergence peut être légèrement biaisée si la géométrie initiale est très éloignée de la configuration d'équilibre : dans ce cas, la modification de la cellule au cours de l'optimisation géométrique fait que peu à peu la base d'ondes planes générée en début de calcul devient inadaptée, faussant ainsi la bonne marche de l'optimisation. On peut s'affranchir de ce problème en régénérant de temps à autre la base d'ondes planes ; en pratique, cela peut se faire en stoppant puis redémarrant l'optimisation comme le montre la figure 2.16. Sur cette figure, nous partons d'une maille primitive de Rh cfc 20% trop grande ( $a = 4.500 \text{ Å}$  au lieu de  $3.842 \text{ Å}$ ) ; la première optimisation s'arrête au bout de 7 itérations, réduisant le paramètre de maille à  $3.847 \text{ Å}$ . Une seconde optimisation à partir de ce point entraîne au minimum correct ( $a = 3.842 \text{ Å}$ ) puisqu'une troisième relance ne sert à rien. Cependant, les erreurs sur l'énergie totale (28 meV) et sur le paramètre de maille ( $0.005 \text{ Å}$ ) restent faibles comme le montre cet exemple.

## 2.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique exacte dans son principe.

Sa mise en œuvre dans un code de simulation conduit à des calculs relativement peu coûteux en comparaison des méthodes traditionnelles basées sur la fonction d'onde, mais né-



| lancement | $a_{\text{initial}}$ (Å) | $N_{\text{iter}}$ | $a_{\text{final}}$ (Å) | $E_{\text{final}}$ |
|-----------|--------------------------|-------------------|------------------------|--------------------|
| 1er       | 4.500                    | 7                 | 3.847                  | -7.2246            |
| 2ème      | 3.847                    | 3                 | 3.842                  | -7.2218            |
| 3ème      | 3.842                    | 1                 | 3.842                  | -7.2218            |

FIG. 2.16 – Si la géométrie initiale est trop éloignée de la configuration d'équilibre, la base d'ondes planes risque de devenir inadaptée, conduisant à des erreurs sur le résultat final : exemple de l'optimisation par gradient conjugué d'une cellule primitive de Rh fcc.

cessite un certain nombre d'approximations. Certaines sont parfaitement contrôlées : maillage de la première zone de Brillouin, troncature de la base d'ondes planes ; d'autres le sont un peu moins : forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation qui reste inconnue à ce jour, transférabilité des pseudopotentiels utilisés.

C'est pourquoi l'utilisation pratique de ce formalisme requiert d'effectuer des études de convergence vis-à-vis des différents paramètres entrant en jeu — comme dans toute expérience, qu'elle soit réelle ou virtuelle — et ne saurait se passer de la comparaison avec l'expérience ou d'autres calculs en guise de validation.

Après avoir exposé le principe de ces études préliminaires, nous présentons dans le prochain chapitre nos résultats sur les systèmes purs pour les deux extrêmes : nous irons des atomes isolés aux matériaux massifs, en passant par les surfaces et les petits agrégats de taille finie. Ceci sera pour nous l'occasion de confronter nos résultats à ceux fournis par l'expérience ou les études théoriques antérieures, et de voir à travers eux l'influence de la coordinence sur les propriétés structurales et magnétiques.

## Chapitre 3

# Systèmes purs de référence : effet de coordinence réduite

LA compréhension des propriétés des systèmes mixtes doit nécessairement passer par leur comparaison avec celles des systèmes purs, afin de mettre en évidence le rôle de l’alliage. Dans ce chapitre, nous présentons nos calculs effectués pour divers systèmes purs (atomes isolés, petits agrégats, surfaces, matériaux massifs) qui serviront de référence dans la suite de ce mémoire. Ceci est pour nous l’occasion de préciser les précautions que nous avons prises pour assurer la justesse des résultats (comme le calcul délicat des énergies de surface, par exemple). D’autre part, pour plusieurs de ces systèmes (surfaces, matériaux massifs) des résultats expérimentaux, des calculs antérieurs sont disponibles ; la comparaison satisfaisante de nos résultats avec ceux-ci nous permet d’asseoir la validité de notre approche *ab initio*. Enfin, il nous semble intéressant de profiter de ce chapitre pour présenter quelques tendances générales concernant l’influence de la coordinence sur les propriétés magnétiques et structurales. Nous retrouverons ces remarques tout au long de notre étude des agrégats, caractérisés justement par une coordinence très réduite.

### 3.1 De l’atome isolé au cristal massif

Le tableau 3.1 rassemble quelques données sur les trois atomes d’éléments de transition considérés. Bien que les métaux étudiés (Co, Rh et Pt) présentent tous trois un moment magnétique de spin important à l’état d’atome isolé (Co et Rh possèdent même un moment identique de  $3 \mu_B$ ), il apparaît que les cristaux massifs exhibent des propriétés magnétiques totalement différentes : le métal  $3d$  massif conserve un moment magnétique de spin important, tandis que les éléments  $4d$  et  $5d$  perdent toute trace de magnétisme.

#### 3.1.1 Atomes isolés

Pour le calcul des atomes isolés, il suffit d’utiliser le point  $\Gamma$  pour le maillage de la première zone de Brillouin, la périodicité introduite par l’emploi de supercellules n’étant pas réelle. Nos études de convergence préliminaires, présentées au chapitre 2, nous ont conduits à utiliser pour tous les atomes une énergie de cut-off  $E_{cut} = 400 \text{ eV}$  et une cellule de simulation de l’ordre de  $12 \text{ \AA}$  de côté.

Possédant tous trois une couche ouverte, ces atomes sont magnétiques dans leur état fondamental, et non sphériques. Or, la symétrie initiale du système étant maintenue à chaque pas du cycle de convergence électronique, la simulation d’un atome dans une cellule cubique mène à un état fondamental ayant la même symétrie. La figure 3.1a montre ainsi la structure électronique de l’atome Co calculé dans une cellule cubique de dimensions  $11 \times 11 \times 11 \text{ \AA}$ . Les

|                                      | Co               | Rh               | Pt                       |
|--------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------|
| numéro atomique $Z$                  | 27               | 45               | 78                       |
| structure électronique               | [Ar] $3d^7 4s^2$ | [Kr] $4d^8 5s^1$ | [Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$ |
| moment atomique de spin ( $\mu_B$ )  | 3                | 3                | 2                        |
| rayon ionique (Å)                    | 1.25             | 1.35             | 1.39                     |
| électronégativité de Pauling         | 1.88             | 2.28             | 2.28                     |
| affinité électronique (eV)           | 0.66             | 1.14             | 2.13                     |
| moment de spin du massif ( $\mu_B$ ) | 3                | 0                | 0                        |
| distance interatomique du massif (Å) | 2.51             | 2.69             | 2.77                     |

TAB. 3.1 – Quelques données expérimentales sur les éléments étudiés [101].

états de Kohn-Sham présentent eux aussi une symétrie cubique ; les états  $s$  de symétrie sphérique ne sont pas affectés, mais les états  $d$  n'ont pas leur forme habituelle : il apparaît notamment que les états dégénérés ont une densité identique, comme par exemple les 3 états dégénérés de spin  $\uparrow$  de plus basse énergie qui apparaissent comme la superposition d'états  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ , ou les deux suivants de spin  $\uparrow$  superpositions des états  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ . Le calcul convergé mène à une énergie totale de -1.6831 eV ; la configuration électronique précise est difficile à déterminer en raison du gap d'énergie minime (45 meV) existant entre le dernier état occupé d'énergie la plus haute (état  $s$ ) et les premiers états vides (trois états  $d$ ) : il est ainsi difficile de trancher entre  $3d^7 4s^2$  et  $3d^8 4s^1$ .

Notons également les états de haute énergie, apparemment de symétrie  $p$  : ceux-ci, inoccupés et d'énergie largement supérieure au niveau de Fermi, ne sont pas pertinents dans notre étude et nous ne les discuterons pas.

Si l'on place cette fois l'atome au centre d'une cellule parallélépipédique de dimensions  $10.5 \times 11 \times 11.5$  Å, un état d'énergie plus basse de 0.1274 eV est obtenu. L'examen de la structure électronique (figure 3.1b) montre que les états  $s$  de symétrie sphérique n'ont été que très peu affectés par le changement de la cellule. En revanche, la dégénérescence de symétrie réelle entre les états  $d$  a été levée et l'on retrouve les formes attendues pour les états  $d$ , rendant ainsi la densité électronique globale non cubique. Nous observons une interversion des niveaux d'énergie  $d$  d'occupations respectives 3 et 2 ; mais le gap calculé est également très faible (26 meV), de sorte qu'il subsiste la même indétermination quant à la configuration électronique exacte. Ce problème provient du caractère approché des fonctionnelles utilisées actuellement en théorie de la fonctionnelle de la densité, qui sont par construction incapables de prendre en compte explicitement la dépendance énergétique vis-à-vis des nombres quantiques.

Malgré cela, il est d'usage, pour rester cohérent avec les calculs ultérieurs, de prendre cette énergie plus basse comme énergie de référence pour l'atome Co isolé. Nous avons ainsi calculé les énergies des atomes isolés dans des cellules parallélépipédiques (figure 3.2).

La convergence des calculs d'atomes isolés est en général relativement difficile ; il s'agit là d'une bonne illustration de cas où une convergence du paramètre de smearing  $\sigma$  s'avère nécessaire. Comme le montre la figure 3.3, l'utilisation d'un paramètre  $\sigma$  élevé entraîne une grosse imprécision sur la valeur de l'énergie totale ; le système peut de plus être bloqué dans un état différent de celui de l'état fondamental. Dans le cas de Co, illustré sur la figure 3.3, le système bascule dans le véritable état fondamental à partir de  $\sigma = 0.02$  pour l'atome dans la boîte cubique et  $\sigma = 0.05$  pour l'atome dans la boîte parallélépipédique. Comme le montrent les courbes en pointillés, le système reste dans l'état trouvé si l'on relance les calculs avec des valeurs croissantes de  $\sigma$ . Cette dernière valeur  $\sigma = 0.02$  eV entraîne encore une incertitude sur

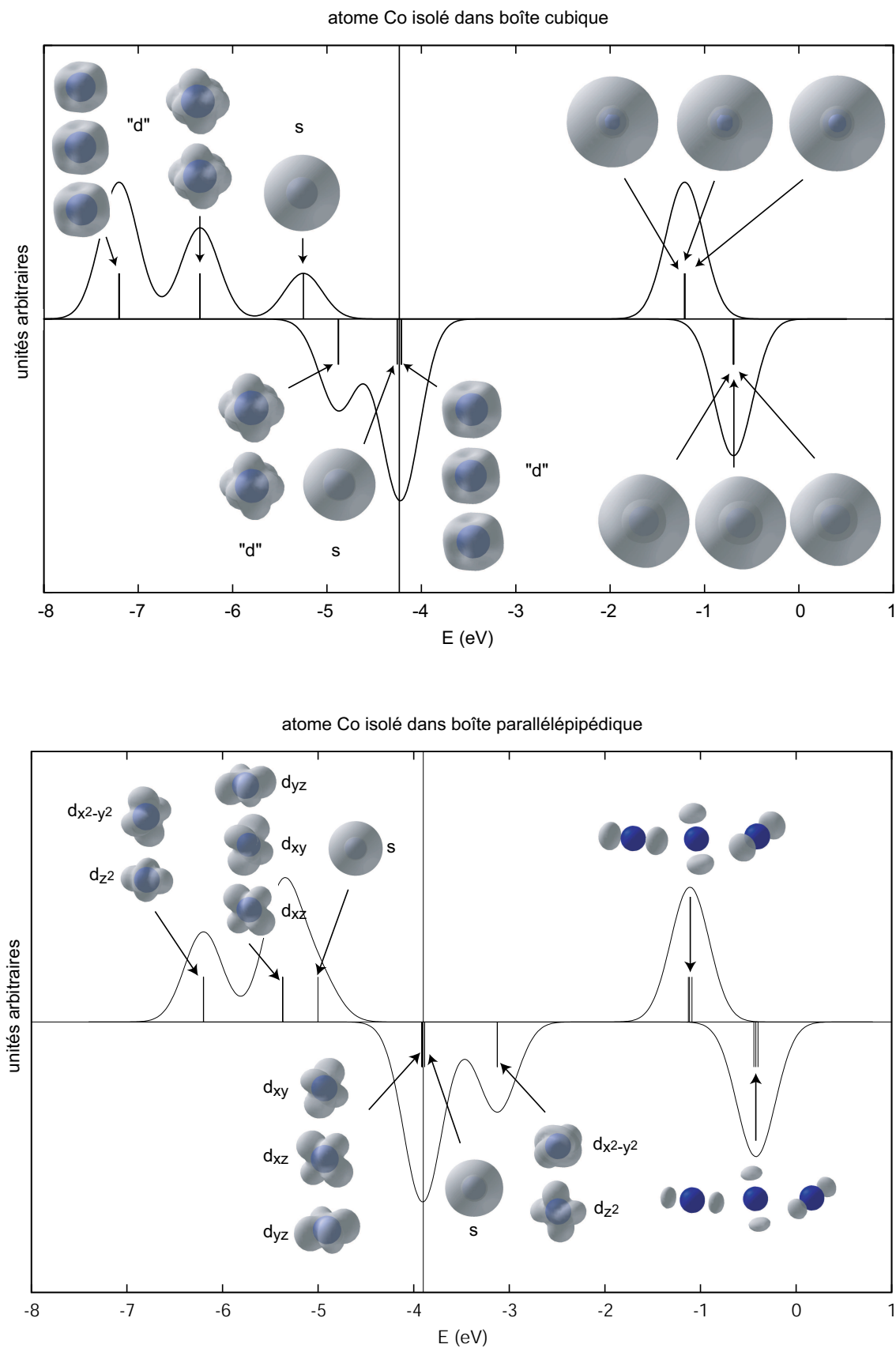


FIG. 3.1 – Structure électronique de l'atome Co isolé calculée dans une cellule cubique (haut) ou parallélépipédique (bas). Pour raison de clarté, les niveaux discrets ont été convolués avec une gaussienne.



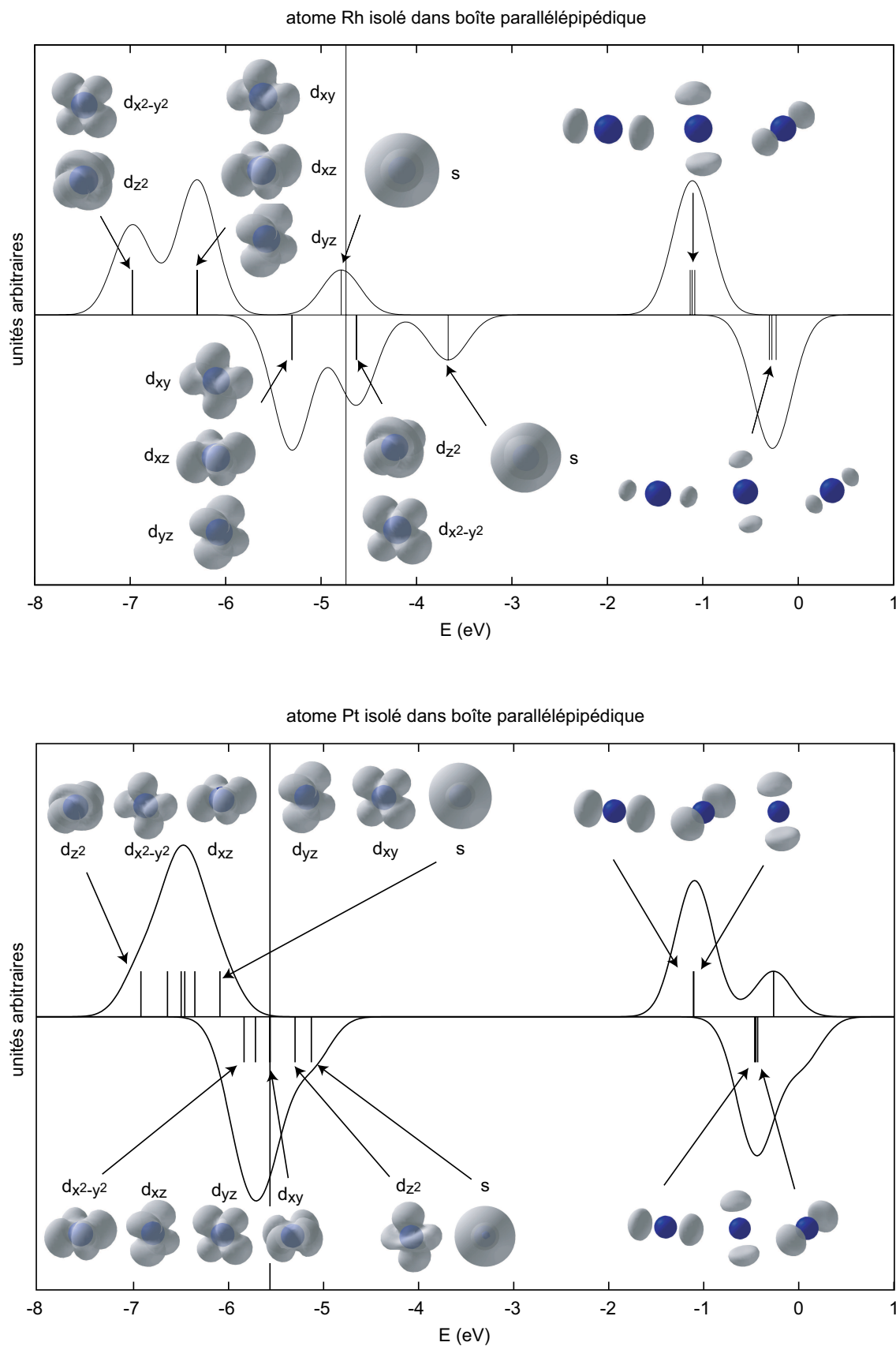


FIG. 3.2 – Structure électronique des atomes Rh (haut) et Pt (bas) isolés, calculée dans une cellule parallélépipédique. Pour raison de clarté, les niveaux discrets ont été convolués avec une gaussienne.

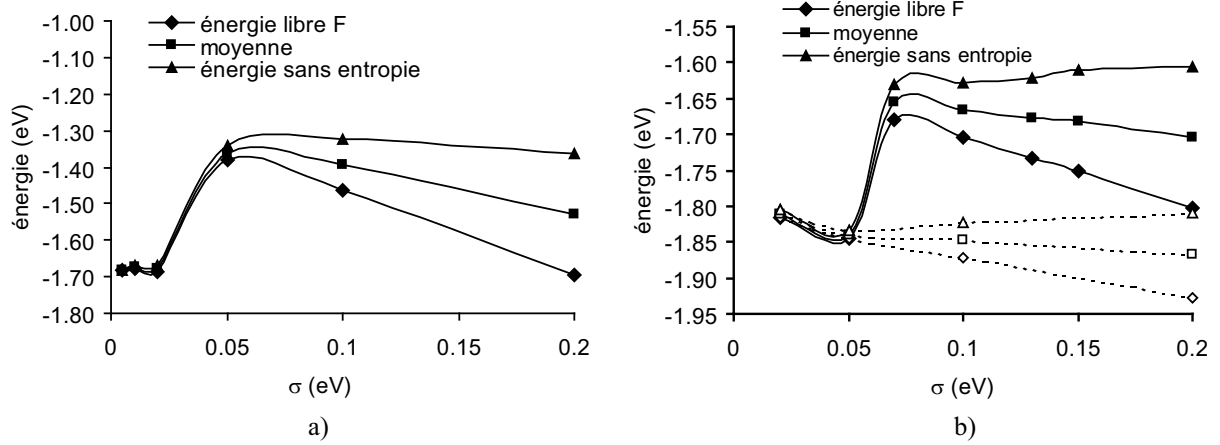


FIG. 3.3 – Convergence  $\sigma \rightarrow 0$  pour l'atome Co isolé calculé dans une boîte cubique (a) ou parallélépipédique (b) : partant de  $\sigma = 0.2$  eV (courbes en trait plein), le système bascule dans l'état fondamental pour  $\sigma \leq 0.05$  eV, et y reste même si l'on refait augmenter  $\sigma$  (courbes en pointillés dans b).

l'énergie totale de l'atome isolé, mais celle-ci est faible (6 meV). C'est donc cette valeur d'énergie totale que nous considérons par la suite pour l'atome Co libre. Une procédure analogue a été employée pour déterminer les énergies totales convergées respectives de Rh et Pt, assorties d'une précision analogue de quelques meV.

Avant d'aller plus avant dans le détail des calculs, nous considérons maintenant le passage de l'atome isolé au cristal massif à travers l'étude de quelques structures simples présentant diverses dimensionalités ; nous illustrons nos propos sur les cas du cobalt et du rhodium. Nous discutons ensuite les résultats dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes au second moment, modèle simpliste mais qui met bien en valeur les tendances observées en *ab initio*.

### 3.1.2 Un métal 3d magnétique : le cobalt

La figure 3.4 illustre l'évolution de l'énergie totale et du moment magnétique lors du passage de l'atome isolé au système périodique infini, pour plusieurs systèmes à base de cobalt présentant différentes dimensionalités : une maille cubique cfc (coordination atomique  $z = 12$ ), une monocouche (111) ( $z = 6$ ) et une chaîne monoatomique linéaire ( $z = 2$ ). Le choix de la structure cfc pour le cristal massif est motivé par la symétrie cubique qui simplifie les calculs. Pour imposer différentes distances interatomiques, nous avons fait subir à ces systèmes l'homothétie adéquate puis nous avons effectué un calcul DFT statique.

Pour chacun des systèmes, la courbe d'énergie totale présente une allure classique : divergeant rapidement lorsque le système est très fortement contracté en raison des répulsions électroniques à courte portée, elle passe par un minimum pour la distance interatomique  $d_{\text{Co-Co}}^0$  d'équilibre (par exemple,  $d_{\text{Co-Co}}^0 = 2.49$  Å pour Co cfc, très proche de la valeur expérimentale 2.51 Å) et tend asymptotiquement vers l'énergie de l'atome isolé aux grandes distances interatomiques. La profondeur du puits d'énergie définit l'énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$  qui est l'énergie nécessaire pour dissocier le système en atomes neutres situés à l'infini les uns des autres ; comme il se fait traditionnellement, nous la prenons par convention positive (environ  $E_{\text{coh}} = 5.18$  eV/atome pour Co cfc, par exemple). Notons que la convergence de l'énergie vers le cas de l'atome isolé (neutre) est la plus rapide pour les systèmes les moins coordonnés.

Lorsque la coordination atomique augmente (c'est-à-dire le système contient davantage

de liaisons atomiques), nous observons que le puits de potentiel autour de l'équilibre se creuse : l'énergie de cohésion passe ainsi d'environ 1.97 eV/atome pour  $z = 2$  à 3.78 eV/atome pour  $z = 6$ , pour arriver à 5.18 eV/atome pour  $z = 12$ . Cependant, l'énergie moyenne par liaison, donnée par  $E_{bond} = 2E_{coh}/z$ , décroît en prenant successivement les valeurs 1.97, 1.26 et 0.86 eV/liaison. Parallèlement, la distance interatomique d'équilibre augmente, passant de 2.11 Å pour  $z = 2$  à 2.34 Å pour  $z = 6$  et enfin 2.51 Å pour  $z = 12$ .

Considérons maintenant l'évolution du moment magnétique : aux grandes distances interatomiques, nous retrouvons le moment de l'atome isolé ( $3 \mu_B$  dans le cas de Co). Lorsque l'on contracte un système de géométrie donnée i.e. rapproche les atomes les uns des autres, nous observons que le moment magnétique décroît. La décroissance est de plus quasi continue dans le cas du cristal massif ( $z = 12$ ) pour lequel on observe des moments fractionnaires ; en revanche, le moment magnétique présente des paliers discrets pour les systèmes moins coordonnés ( $z = 2, 6$ ). Comme nous le verrons un peu plus loin, ceci traduit le passage d'un continuum d'états dans le métal massif, à des niveaux d'énergie discrets dans le cas des systèmes moins coordonnés. Cette étude souligne la forte corrélation des propriétés magnétiques et structurales : une contraction du cristal de Co cfc relaxé ( $d_{Co-Co} = 2.51$  Å) d'un facteur de 6% seulement fait ainsi basculer le solide ferromagnétique ( $\mu_{Co} = 1.58 \mu_B$ ) dans un état non magnétique. La diminution de l'énergie de cohésion associée est de 10%.

La décroissance du moment magnétique est plus rapide pour les systèmes les plus coordonnés : à  $d_{Co-Co}$  donnée, le moment apparaît d'autant plus grand que le système est faiblement coordonné. Ainsi pour une distance interatomique égale à la distance interatomique d'équilibre de Co cfc ( $d_{Co-Co} = 2.51$  Å), nous obtenons  $\mu_{Co}(z = 12) = 1.61 \mu_B$ ,  $\mu_{Co}(z = 6) = 1.94 \mu_B$  et  $\mu_{Co}(z = 2) = 2.0 \mu_B$ . Si l'on compare maintenant les moments magnétiques à l'équilibre, on voit que la réduction de coordinence entraîne une exaltation du moment magnétique des atomes de Co : une monocouche de cobalt exhibe ainsi un moment magnétique exalté de près de 11% ( $1.75 \mu_B$ ) par rapport au cristal massif ( $1.58 \mu_B$ ).

L'évolution de la structure électronique lors du passage de l'atome isolé au cristal massif (voir figure 3.4) est illustrée dans le cas de Co cfc sur la figure 3.5 qui montre la formation des bandes continues à partir des niveaux atomiques discrets ; la largeur des bandes augmente au fur et à mesure que la distance interatomique diminue, traduisant l'hybridation croissante entre atomes qui mélange les états atomiques en états moléculaires délocalisés sur tout le système. Partons de l'état d'atome isolé avec ses niveaux électroniques discrets ( $d_{Co-Co} = \infty$ ). Les états  $4s$ , d'extension spatiale plus importante que les états  $3d$ , sont les premiers à s'élargir en raison de l'hybridation interatomique ( $d_{Co-Co} = 5.6$  Å, n°1). Le moment magnétique (jusque là de  $3 \mu_B$ ) commence à décroître lorsque le pic  $4s_{\uparrow}$  en s'élargissant atteint et franchit le niveau de Fermi ( $d_{Co-Co} = 4.7$  Å, n°3). Les pics  $d$  commencent à avoir une largeur significative autour de  $d_{Co-Co} \approx 5.0$  Å (n°2-3). Une réorganisation de la structure électronique a lieu ensuite lorsqu'un niveau  $3d_{\downarrow}$  franchit le niveau de Fermi ( $d_{Co-Co} = 4.7 - 3.7$  Å, n°4-5). Pour des distances interatomiques encore décroissantes, les bandes continuent à s'élargir : en particulier, la bande  $s$  prend simultanément sa forme aplatie et voit sa hauteur diminuer ( $d_{Co-Co} = 2.8$  Å, n°6). La densité électronique se réorganise brutalement lorsque le pied supérieur de la bande  $d_{\uparrow}$  atteint le niveau de Fermi ( $d_{Co-Co} = 2.3$  Å, n°7) : à partir de cette distance interatomique, il est énergétiquement plus avantageux d'occuper chaque spin de façon identique — le cristal perd son moment magnétique de spin ( $d_{Co-Co} \leq 2.2$  Å, n°8-9).

La comparaison de calculs magnétiques et non magnétiques, illustrée sur la figure 3.6, permet d'estimer la contribution du magnétisme sur les propriétés énergétiques et structurales. Il apparaît ainsi que la prise en compte du spin dans les calculs entraîne une stabilisation de près de 0.2 eV/atome et une dilatation de la distance interatomique d'équilibre de 2%. Ceci souligne la nécessité d'optimiser à la fois les degrés de liberté géométriques et électroniques pour avoir des résultats fiables ; c'est ce que nous avons fait dans tout notre travail.

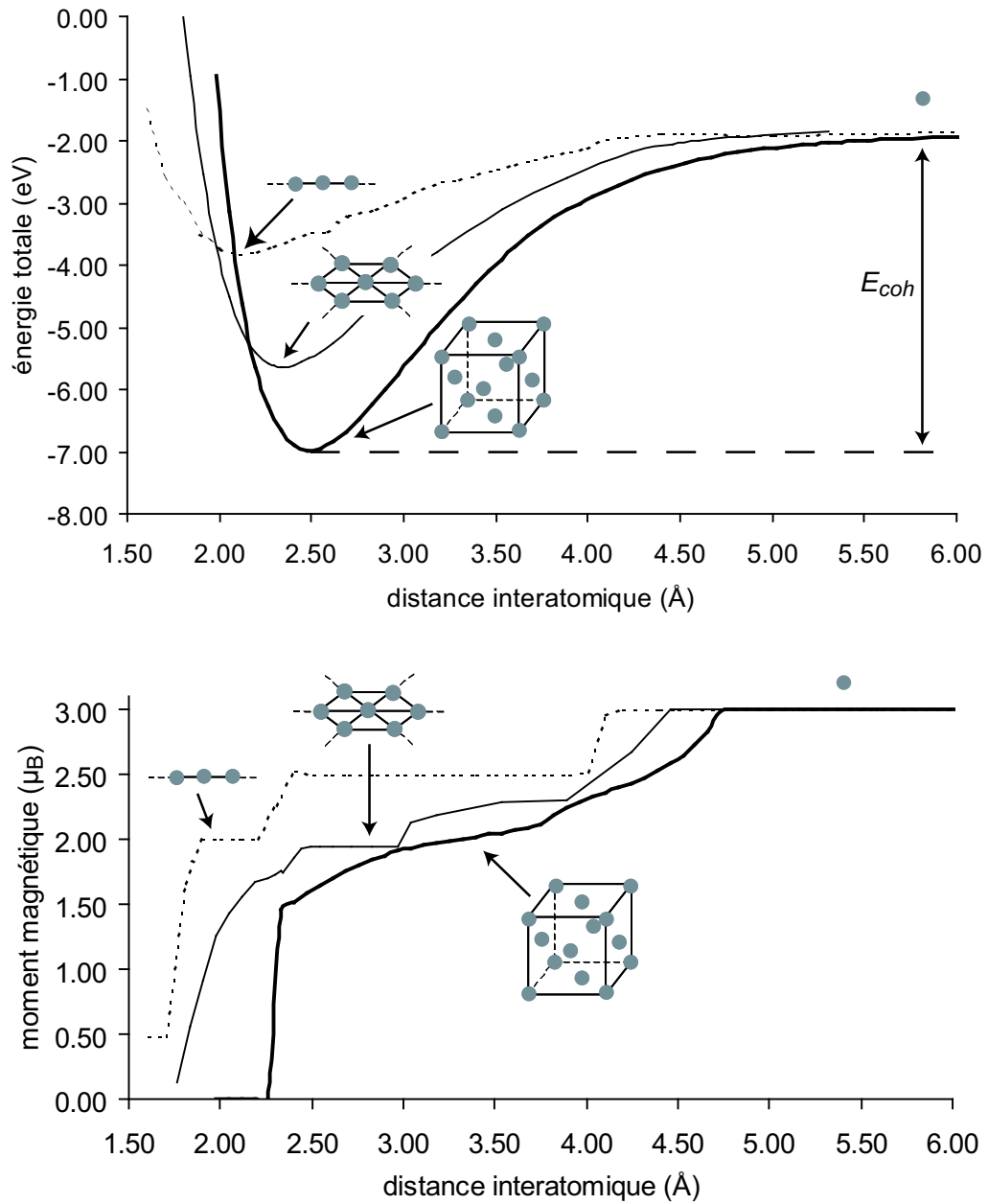


FIG. 3.4 – Evolution de l'énergie totale (haut) et du moment magnétique local (bas) en fonction de la distance interatomique, calculés en ab initio pour des systèmes à base de Co de différentes dimensionalités : cristal cfc avec  $z = 12$  (trait gras), monocouche (111) avec  $z = 6$  (trait fin), chaîne monoatomique avec  $z = 2$  (tirets).

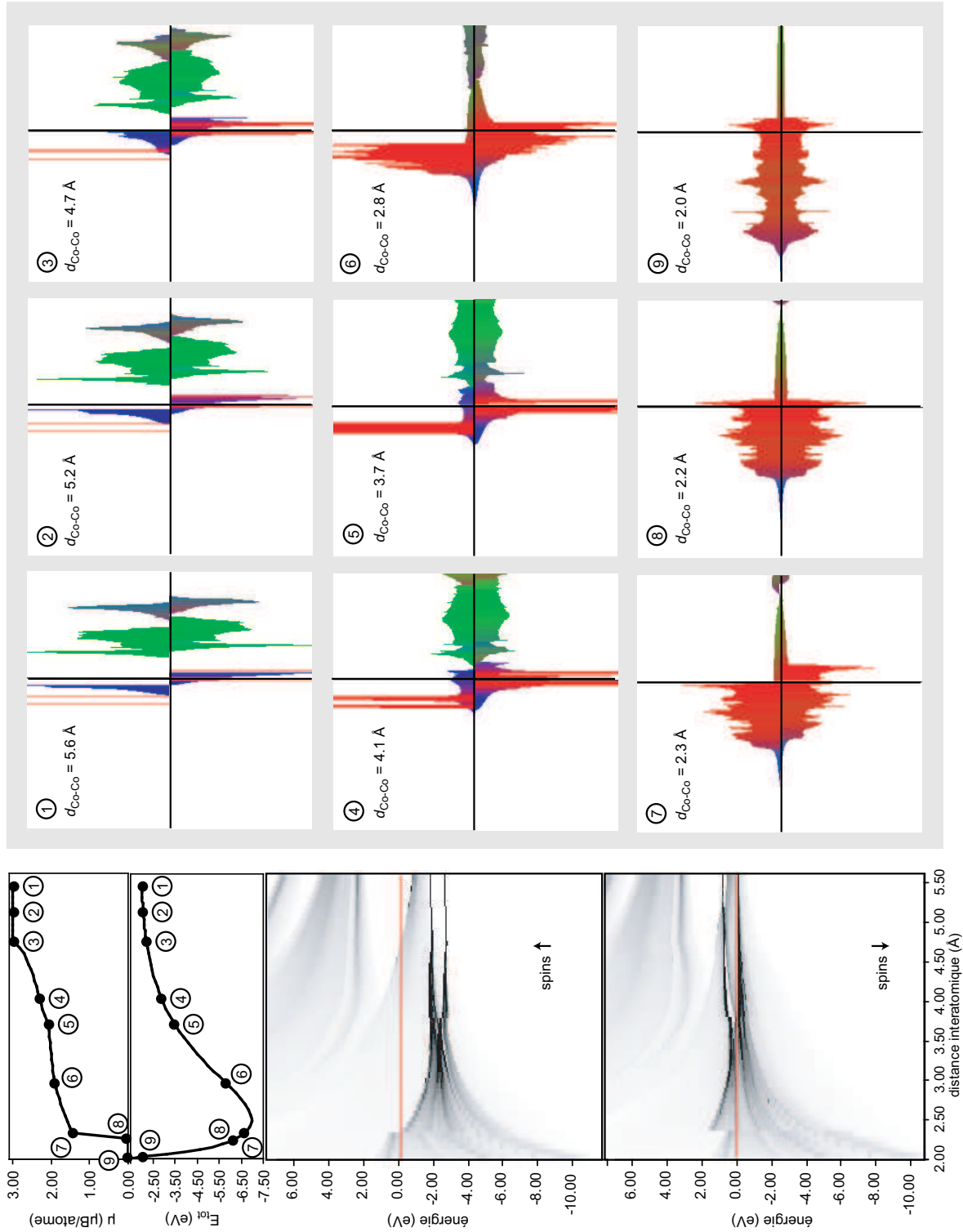


FIG. 3.5 – Formation des bandes électroniques à partir des niveaux électroniques des atomes Co isolés lorsqu'on rapproche ceux-ci de façon à former le solide cfc massif (calculs *ab initio*). A gauche : moment magnétique  $\mu_{\text{Co}}$  ( $\mu_B/\text{atome}$ ), énergie totale  $E_{\text{tot}}$  (eV/atome) en fonction de la distance interatomique  $d_{\text{Co-Co}}$  (en Å) ; les graphiques inférieurs représentent en abscisse  $d_{\text{Co-Co}}$ , en ordonnée l'énergie  $E$  et les niveaux de gris indiquent l'intensité de la densité d'états  $n(E)$  correspondante, la ligne horizontale indiquant le niveau de Fermi pris comme origine des énergies. A droite : densités d'états (bleu : états  $s$ , vert : états  $p$ , rouge : états  $d$ ) pour diverses valeurs de  $d_{\text{Co-Co}}$ .

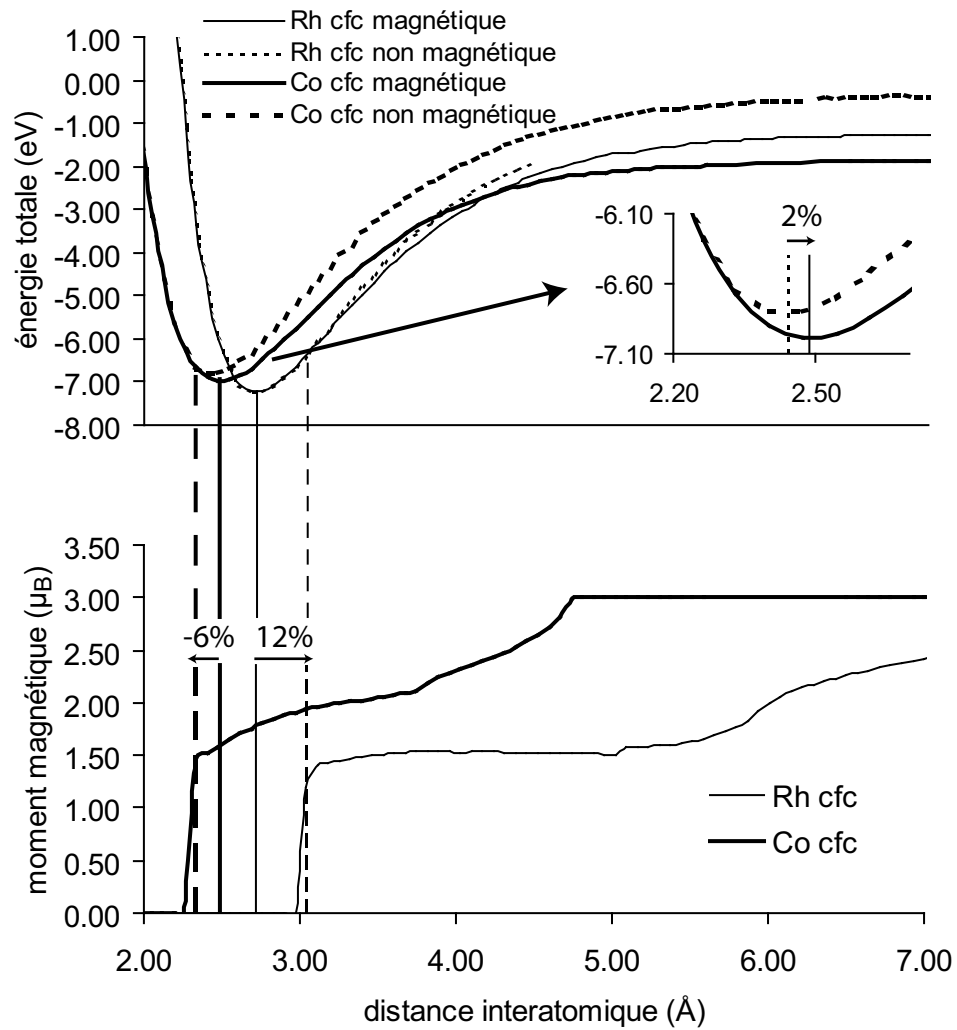


FIG. 3.6 – Evolution de l'énergie totale (haut) et du moment magnétique local (bas) en fonction de la distance interatomique, calculés en ab initio pour les cristaux massifs cfc de Co (traits gras) et Rh (traits fins), pour les solutions magnétiques (traits pleins) et non magnétiques (pointillés). Une contraction géométrique de 6% suffit à faire disparaître le magnétisme de Co fcc, tandis que réciproquement une dilatation de 12% entraîne l'apparition du magnétisme de Rh fcc.

### 3.1.3 Un métal 4d non magnétique : le rhodium

Nos considérations ont porté jusqu'à présent sur le cobalt, qui est un élément magnétique à l'état solide. La figure 3.6 compare maintenant ces résultats au cas de Rh, non magnétique à l'état solide mais qui possède le même moment magnétique à l'état atomique que Co. Les tendances déjà observées sont également vérifiées pour Rh cfc. De plus, il apparaît que la distance interatomique d'équilibre  $d_{\text{Rh-Rh}}^0$  est environ 9% plus élevée que celle de Co, en raison de la taille de l'atome Rh ( $Z = 45$ ) supérieure à celle de Co ( $Z = 27$ ); l'énergie de cohésion est également plus élevée. En accord avec l'expérience, nous observons que Rh cfc n'est pas magnétique. Toutefois, nos calculs montrent qu'une dilatation de la structure de 12% suffit pour stabiliser la solution magnétique avec un moment conséquent  $\mu_{\text{Rh}} = 1.20 \mu_B$ . La diminution de l'énergie de cohésion associée s'élève à 12%. De façon générale,  $\mu_{\text{Rh}}$  est toujours plus faible que  $\mu_{\text{Co}}$ ; la convergence vers l'état d'atome isolé est également beaucoup plus lente pour Rh que pour Co : alors que Co présente un moment  $\mu_{\text{Co}} = 3 \mu_B$  pour  $d_{\text{Co-Co}} = 5 \text{ \AA}$ , celui de Rh pour cette distance ne s'élève qu'à la moitié  $\mu_{\text{Rh}} = 1.51 \mu_B$ .

L'évolution de la structure électronique lors du passage de l'atome isolé au cristal massif (voir figure 3.6) est illustrée sur la figure 3.7 qui montre la formation des bandes continues à partir des niveaux atomiques discrets; une analyse analogue à celle pour Co peut être menée.

### 3.1.4 Discussion : une modélisation simple

Toutes ces tendances sont générales comme le montre la figure 3.8 pour d'autres systèmes à base de Co, de Rh ainsi que de Pt de dimensionalités différentes; nous les retrouverons tout au long de notre mémoire. L'influence de l'environnement local est relativement bien décrite par un modèle simple de type liaisons fortes dans l'approximation au second moment, présenté dans l'annexe A.

Compte tenu des structures périodiques simples considérées dans ce préambule, l'expression de l'énergie totale par atome  $E_{\text{tot}}$  en fonction de la distance interatomique  $r$ , issue de l'annexe A, se simplifie grandement, et, en faisant apparaître la coordinence atomique  $z$ , nous obtenons dans un modèle restreint aux premiers voisins :

$$E_{\text{tot}}(r, z) = V_0 + \underbrace{Aze^{-p(\frac{r}{r_b}-1)}}_{\text{répulsif}} - \underbrace{\xi\sqrt{z}e^{-q(\frac{r}{r_b}-1)}}_{\text{attractif}} \quad (3.1)$$

Ici la constante  $V_0$  fixant l'origine des énergies représente l'énergie de l'atome isolé à la limite  $r \rightarrow +\infty$ ,  $r_b$  représente la distance interatomique d'équilibre du cristal massif, et  $A$ ,  $\xi$ ,  $p$  et  $q$  sont quatre paramètres ajustables. Rappelons que le terme attractif est directement relié à la structure électronique du système, le terme répulsif est quant à lui ajouté de façon ad hoc.

### Distance interatomique d'équilibre

L'étude analytique de cette expression permet d'obtenir facilement la valeur de la distance interatomique d'équilibre,  $r_0$ , en fonction de la coordinence  $z$  :

$$r_0(z) = r_b + \frac{r_b}{2(p-q)} \ln\left(\frac{z}{z_b}\right) \quad (3.2)$$

Dans cette expression,  $z_b = 12$  représente la coordinence du cristal massif. Comme on a généralement  $p > q$  (le tableau 3.2 indique qu'on a approximativement  $p \approx 3q$ ) et que  $z < z_b$ , l'équation 3.2 prédit la contraction de la distance  $r_0$  lorsque la coordinence  $z$  décroît. Cette tendance s'explique de la façon suivante. Partons du solide infini où la distance  $r_b$  est fixée par l'équilibre entre le terme électronique attractif et le terme de répulsion lorsqu'il y a  $z_b$  voisins. Quand, à  $r = r_b$  constant, on réduit le nombre de voisins le terme électronique diminue moins

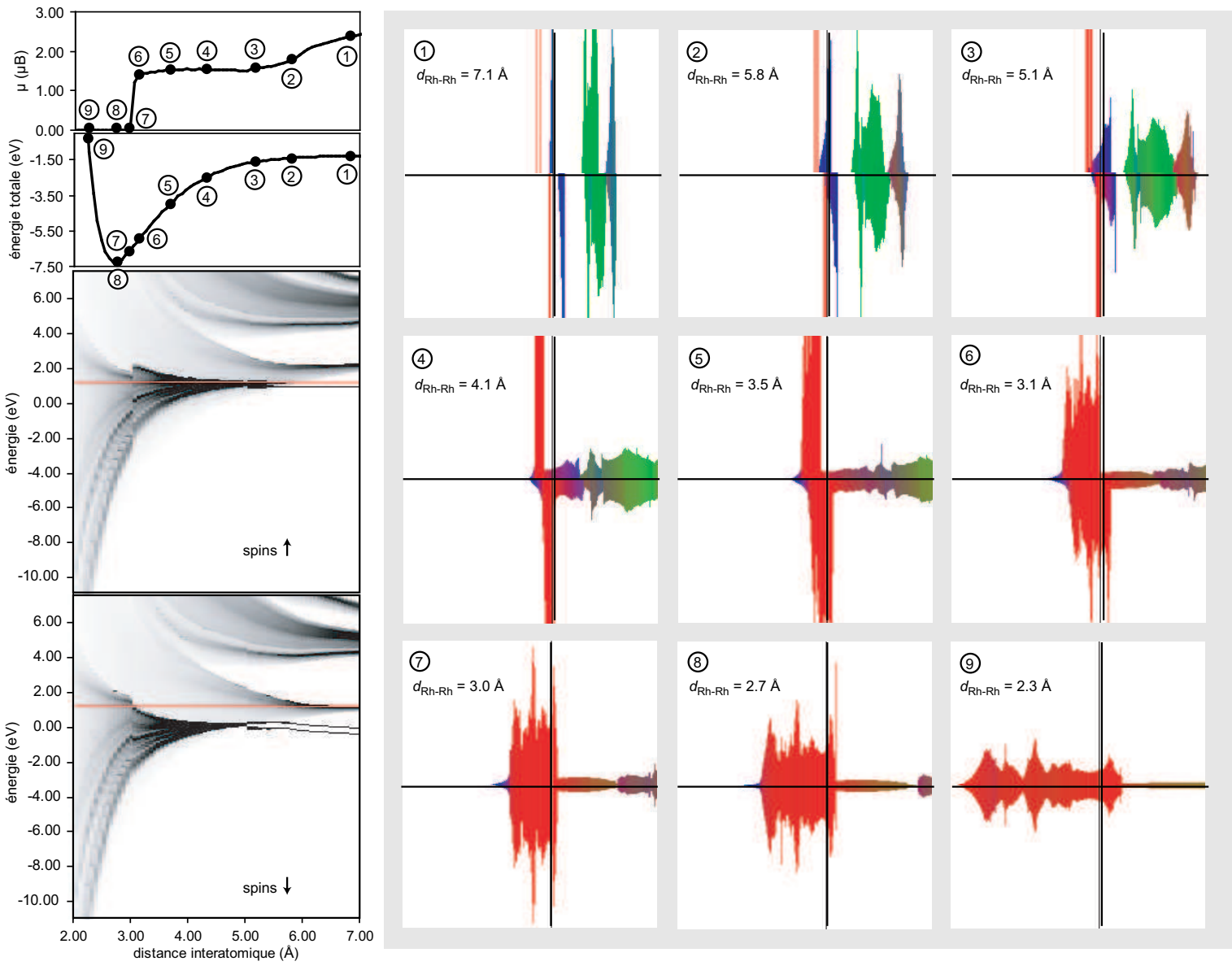
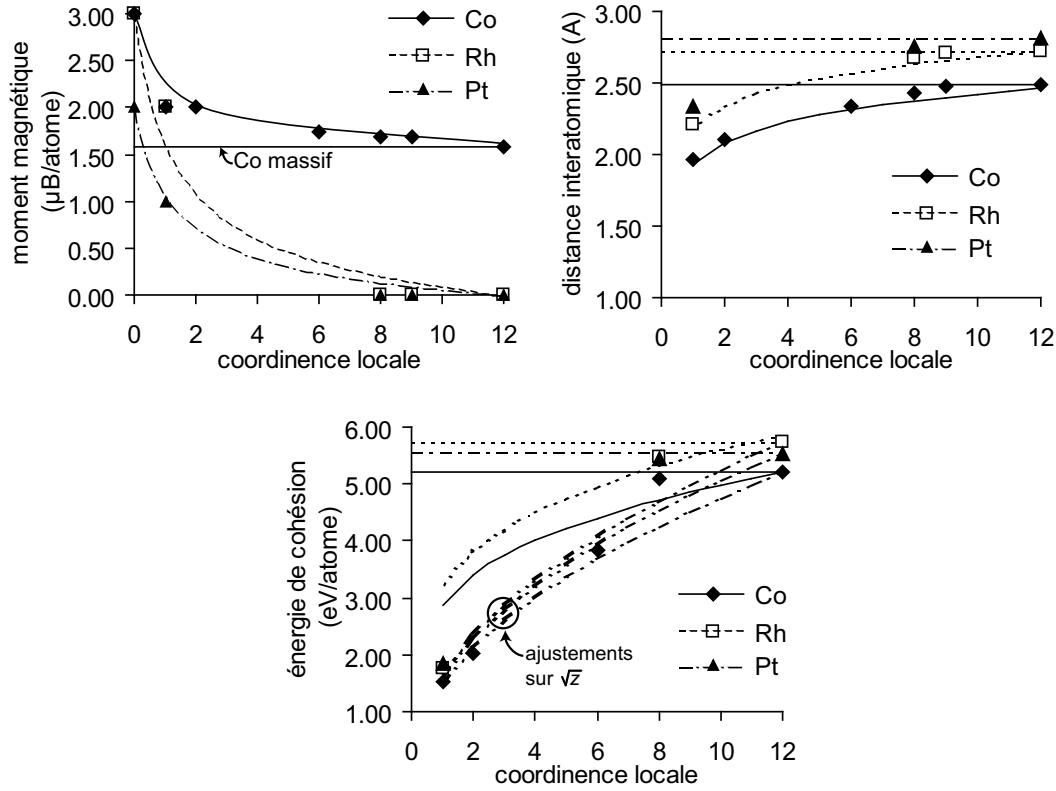


FIG. 3.7 – Formation des bandes électroniques à partir des niveaux électroniques des atomes Rh isolés lorsqu'on rapproche ceux-ci de façon à former le solide cfc massif (idem que figure 3.5).





| système           | $z$ | Co                |                    |                  | Rh                |                    |                  | Pt                |                    |                  |
|-------------------|-----|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------------------|------------------|
|                   |     | $\mu_{\text{Co}}$ | $d_{\text{Co-Co}}$ | $E_{\text{coh}}$ | $\mu_{\text{Rh}}$ | $d_{\text{Rh-Rh}}$ | $E_{\text{coh}}$ | $\mu_{\text{Pt}}$ | $d_{\text{Pt-Pt}}$ | $E_{\text{coh}}$ |
| atome isolé       | 0   | 3.00              |                    |                  | 3.00              |                    |                  | 2.00              |                    |                  |
| dimère            | 1   | 2.00              | 1.96               | 1.53             | 2.00              | 2.21               | 1.75             | 1.00              | 2.34               | 1.84             |
| chaîne            | 2   | 2.00              | 2.11               | 2.01             |                   |                    |                  |                   |                    |                  |
| monocouche (111)  | 6   | 1.75              | 2.34               | 3.82             |                   |                    |                  |                   |                    |                  |
| cristal bcc       | 8   | 1.69              | 2.43               | 5.09             | 0.00              | 2.67               | 5.47             | 0.00              | 2.75               | 5.45             |
| surface cfc (111) | 9   | 1.69              |                    | 2.47             | 0.00              | 2.71               | 0.00             |                   |                    |                  |
| cristal hcp       | 12  | 1.58              | 2.49               | 5.20             | 0.00              | 2.74               | 0.00             | 2.75              | 5.49               |                  |
| cristal cfc       | 12  | 1.61              | 2.49               |                  | 0.00              | 2.72               | 5.74             | 0.00              | 2.82               | 5.55             |

FIG. 3.8 – Evolution du moment magnétique local  $\mu_M$  (en  $\mu_B/\text{atome}$ ), de la distance interatomique  $d_{M-M}$  (en Å) et de l'énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$  (en eV/atome) en fonction de la coordinnence locale  $z$ , pour quelques systèmes simples à base de Co, Rh et Pt. Dans les graphiques, les lignes horizontales indiquent les valeurs des matériaux massifs; les courbes en trait plein et en pointillés pour Co et Rh proviennent de l'approximation au second moment ajustée sur le massif ( $z = 12$ ). Les courbes en traits tiretés représentant  $E_{\text{coh}}$  en fonction de  $z$  sont issues d'un ajustement sur  $E_{\text{coh}} \propto \sqrt{z}$ .

| paramètre  | Co      | Rh      |
|------------|---------|---------|
| $V_0$ (eV) | -1.846  | -1.246  |
| $A$ (eV)   | 0.20249 | 0.26059 |
| $\xi$ (eV) | 2.19913 | 2.59385 |
| $p$        | 8.96111 | 9.57661 |
| $q$        | 3.07567 | 3.27630 |

TAB. 3.2 – Paramètres de l'ajustement de la courbe d'énergie totale de Co et Rh cfc en fonction de la distance interatomique (voir figure 3.6), dans un modèle de liaisons fortes dans l'approximation au second moment restreint aux premiers voisins. Dans l'équation 3.1, la distance interatomique d'équilibre  $r_b$  a été prise égale à la valeur calculée en *ab initio*, soit  $r_b(\text{Rh cfc}) = 2.719 \text{ \AA}$  et  $r_b(\text{Rh cfc}) = 2.491 \text{ \AA}$ .

que le terme de répulsion (en valeur absolue). L'équilibre des forces se rétablira donc à une valeur de  $r_0$  plus petite où, comme  $p > q$ , la partie exponentielle du terme électronique aura moins augmenté que celle du terme répulsif (en valeur absolue).

Nous avons ajusté ce modèle à la courbe d'énergie totale en fonction de la distance interatomique pour Co et Rh cfc (figure 3.6); les paramètres optimaux sont rassemblés dans le tableau 3.2. Puis le modèle ainsi ajusté pour  $z = z_b$  nous permet de prédire les valeurs de  $r_0$  lorsque  $z < z_b$  : la figure 3.8 montre que l'accord avec les valeurs *ab initio* est quantitativement très bon.

D'autres modèles plus raffinés ont été développés pour expliquer plus en détail l'origine physique de la variation de la force des liaisons avec la coordinence, notamment au voisinage d'une surface libre. Citons par exemple le modèle de Pettifor [157] qui s'intéresse à la balance entre les liaisons *sp* et les liaisons *d* dans les métaux de transition : dans le volume, il y a en effet un équilibre entre les liaisons *d* qui sont attractives (comme nous l'avons vu dans notre modèle simple) et les interactions *sp* plutôt répulsives. A faible coordinence locale, les électrons *sp* « débordent » dans le vide (ce phénomène porte en anglais le nom de *spill out*), réduisant par là la pression favorisant l'expansion. C'est pourquoi la force inchangée voire augmentée (comme décrit dans notre modèle) des liaisons *d* se traduit par une contraction globale des distances.

### Energie de cohésion

Ce modèle de liaisons fortes fournit également une expression simple de l'énergie de cohésion par atome,  $E_{coh}$  :

$$E_{coh}(z) = E_{coh}^b \left( \frac{z}{z_b} \right)^{1 - \frac{1}{2} \frac{p}{p-q}} \quad (3.3)$$

où  $E_{coh}^b = E_{coh}(z_b)$  est l'énergie de cohésion du cristal massif. L'exposant théorique décrivant la variation de  $E_{coh}$  avec  $z$  est  $\alpha = 1 - \frac{1}{2} \frac{p}{p-q}$ , toujours inférieur à  $1/2$ ; il apparaît de plus que la condition pour que  $E_{coh}$  augmente avec  $z$  (évolution observée expérimentalement et dans nos résultats, figure 3.8) est que  $p > 2q$ . Cette dernière condition est réalisée, mais l'exposant obtenu est proche de 0.25 (le tableau 3.2 conduit à des exposants de 0.2387 et 0.2400 pour Co et Rh respectivement); l'accord est encore assez bon pour les systèmes présentant une coordinence élevée proche de celle du massif, comme par exemple  $z = 8$ , mais se dégrade rapidement pour les coordinences plus faibles, pour lesquelles la variation réelle de l'énergie de cohésion est plutôt en  $\sqrt{z}$  (figure 3.8). Cet écart montre les limites de l'approximation au second moment; comme nous le mentionnons dans l'annexe A, l'inclusion de moments de la densité d'états d'ordre supérieur est nécessaire pour reproduire la variation quantitativement correcte des propriétés énergétiques avec la coordinence.

### Structure électronique et moment magnétique

Ce modèle simple montre également que la largeur de la bande,  $W$ , varie comme  $\sqrt{z}$  et augmente rapidement lorsque la distance interatomique décroît, par suite de l'hybridation croissante entre les orbitales atomiques mélangées en états moléculaires par le biais des intégrales de saut :

$$W(z) = W_b \sqrt{\frac{z}{z_b}} e^{-q(\frac{z}{z_b}-1)} \quad (3.4)$$

où  $W_b$  est la largeur de bande du cristal massif.

La conservation du nombre d'états contenus dans la bande montre que la réduction de la largeur de bande  $W$  s'accompagne de l'augmentation de sa hauteur (qui vaut  $2\ell/W$  dans le cadre du modèle rectangulaire), et notamment de la densité d'états au niveau de Fermi. Le lien avec le moment magnétique est fait par le *critère de Stoner*, qui explique qualitativement pourquoi, sous certaines conditions, il peut être énergétiquement plus avantageux de polariser en spin une partie des électrons, le gain d'énergie d'échange résultant compensant dans ce cas la perte d'énergie de bande. La description précédente ne tient pas compte en effet de la répulsion coulombienne entre les électrons. Or, par suite du principe de Pauli, deux électrons de spins opposés se repousseront en moyenne plus que deux électrons de spins identiques qui se sentent moins, puisqu'ils ne peuvent jamais être au même endroit. Stoner a donc introduit un modèle simple de champ moyen où l'on admet que la répulsion entre électrons de spins opposés est plus grande d'une quantité  $I$  que celle entre électrons de mêmes spins. Cela revient à introduire une énergie potentielle d'interaction entre les électrons de la forme  $In_d^\uparrow n_d^\downarrow$ , où  $n_d^\uparrow$  et  $n_d^\downarrow$  sont les densités d'électrons des deux directions de spin. Dans le cas non polarisé en spin (cas considéré jusqu'ici), on a  $n_d^\uparrow = n_d^\downarrow = n_d/2$  électrons de chaque spin.

Etudions maintenant la stabilité de cet état non magnétique par rapport au cas polarisé où l'on transfère une couche d'épaisseur  $\delta E$  (voir figure 6.16), soit  $n(E_F)\delta E = \ell/W \cdot \delta E$  électrons ( $n(E) = \ell/W$  représente ici la densité d'états non polarisée) de spin  $\downarrow$  vers le spin  $\uparrow$ . Puisque ces  $\ell/W \cdot \delta E$  électrons gagnent l'énergie  $\delta E$ , l'énergie de bande des électrons se trouve augmentée de :

$$\Delta E_{\text{bande}} = n(E_F)(\delta E)^2 = \frac{\ell}{W}(\delta E)^2 \quad (3.5)$$

La variation d'énergie d'interaction entre les électrons est quant à elle :

$$\Delta E_{\text{inter}} = I \left[ \frac{n_d}{2} + \frac{\ell}{W}\delta E \right] \left[ \frac{n_d}{2} - \frac{\ell}{W}\delta E \right] - I \left[ \frac{n_d}{2} \right]^2 = -I [n(E_F)]^2 (\delta E)^2 = -I \left[ \frac{\ell}{W} \right]^2 (\delta E)^2 \quad (3.6)$$

La variation totale d'énergie s'exprime donc comme :

$$\Delta E_{\text{tot}} = n(E_F)(\delta E)^2 [1 - In(E_F)] = \frac{\ell}{W}(\delta E)^2 \left[ 1 - I \frac{\ell}{W} \right] \quad (3.7)$$

L'état non magnétique n'est donc stable que si  $In(E_F) < 1$ , soit, dans le modèle de la bande rectangulaire :  $W > I\ell$ . Dans le cas contraire, l'énergie minimale est obtenue avec un nombre différent d'électrons de spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$ . Ce critère montre ainsi qu'*une faible largeur de bande favorise le magnétisme* : compte tenu des variations observées de  $W$  avec la coordinence et la distance interatomique, on comprend ainsi qualitativement la dépendance du moment magnétique avec l'environnement local.

## 3.2 Systèmes purs infinis

Après ce préambule présentant les tendances générales que nous allons retrouver tout au long de ce mémoire, nous présentons en détail nos calculs DFT effectués pour quelques systèmes purs (surfaces, matériaux massifs) qui serviront de référence dans la suite de ce mémoire.

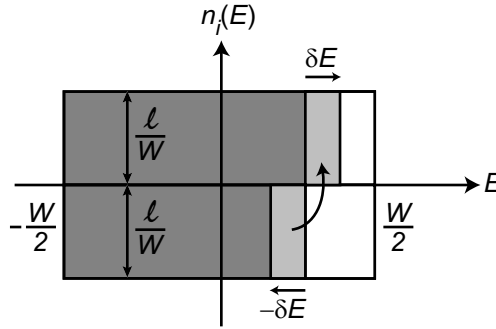


FIG. 3.9 – Polarisation en spin de la densité d'états non magnétique.

### 3.2.1 Matériaux massifs

#### Procédure utilisée

Comme nous l'avons déjà introduite, l'énergie de cohésion d'un système est définie comme l'énergie à fournir pour le dissocier en atomes neutres situés à l'infini les uns des autres ; pour une formule unité  $A_MB_N$ , elle s'exprime donc par une différence d'énergies totales :

$$E_{coh}(A_MB_N \text{ solide}) = ME_{tot}(\text{atome A}) + NE_{tot}(\text{atome B}) - E_{tot}(A_MB_N \text{ solide})$$

Comme toute grandeur physique calculée par différence d'énergies totales, il est en principe nécessaire que ces énergies soient calculées dans les mêmes conditions de calcul (même cut-off  $E_{cut}$ , même taille de cellule, même maillage en points  $\mathbf{k}$ ) ou dans des conditions très voisines, de façon à tirer parti du caractère souvent systématique des erreurs. Pour un solide, il est ainsi possible de se ramener à des conditions très voisines de celles des atomes libres à condition d'utiliser une maille multiple pour le solide afin d'avoir une grande cellule de simulation. Malheureusement, cette procédure requiert un temps de calcul très long (grosse cellule, beaucoup d'atomes). Nous procéderons plutôt en nous plaçant dans des conditions de calcul qui nous assurent pour chacun des systèmes mis en jeu une précision connue. Les tableaux 3.3, 3.4 et 3.5 présentent nos résultats concernant les matériaux massifs. Tous ces calculs ont été effectués avec une énergie de cut-off  $E_{cut} = 400$  eV pour le développement en ondes planes et un maillage de type Monkhorst-Pack de finesse  $15 \times 15 \times 15$  ; ces paramètres sont issus de l'étude de convergence préliminaire présentée au chapitre 2. Un *smearing* de type Methfessel-Paxton de paramètre  $\sigma = 0.1$  a été utilisé lors de l'intégration sur la zone de Brillouin. Les géométries ont été optimisées par un algorithme de gradient conjugué. Les moments magnétiques indiqués ont été obtenus par intégration de la densité de spin dans des sphères centrées sur chaque atome, dont le rayon a été déterminé par conservation du volume : nous avons ainsi pris pour les systèmes massifs des rayons d'intégration :  $r_{int}(\text{Co}) = 1.375$  Å et  $r_{int}(\text{Rh}) = 1.500$  Å. In fine, tous ces paramètres assurent la convergence de l'énergie de cohésion à moins de quelques meV près, du moment magnétique par atome à moins de  $0.01 \mu_B$  et des paramètres de maille à quelques millièmes d'angströms près.

Pour Co et Rh, nous avons effectué une comparaison détaillée de différentes approximations de la fonctionnelle d'énergie-corrélation (LDA et GGA-PW91). Nous avons également testé deux formules d'interpolation entre les cas polarisé et non polarisé en spin (formule de von Barth et Hedin notée a [197], et formule de Vosko, Wild et Nusair notée b [199]). Comme nous allons le voir, c'est l'approximation GGA-b qui apparaît donner les résultats les plus satisfaisants. Pour Pt, nous avons ainsi considéré uniquement cette approximation. Enfin, dans le cas du cobalt, la prise en compte ou non du spin permet de déterminer l'influence du magnétisme sur les propriétés structurales ainsi que sa contribution à l'énergie de cohésion.

## Discussion

Dans toutes les approximations utilisées prenant en compte les degrés de liberté de spin, les stabilités relatives des différentes phases cristallines sont identiques, et nous obtenons la structure d'équilibre correcte pour chacun des trois éléments : hcp pour Co, cfc pour Rh et Pt ; dans les trois cas, la structure bcc est nettement défavorisée. Les différences d'énergie entre les phases cfc et hcp, faibles, ne dépendent que légèrement du niveau d'approximation (LDA ou GGA), et pas de la formule d'interpolation :  $E_{coh}(\text{Rh cfc}) - E_{coh}(\text{Rh hcp}) = 38$  et  $34$  meV/atome en LDA et GGA respectivement,  $E_{coh}(\text{Co hcp}) - E_{coh}(\text{Co cfc}) = 27$  et  $19$  meV/atome en LDA et GGA respectivement.

Si l'on compare les approximations LDA et GGA aux résultats expérimentaux, nos calculs illustrent des tendances généralement observées dans les calculs DFT :

- la LDA mène à une très nette surestimation de l'énergie de cohésion : de 30 à 50% dans le cas de Rh cfc, de 50 à 85% pour Co hcp ; la correction du gradient réduit considérablement ces écarts et conduit généralement à un bien meilleur accord avec l'expérience : 1% pour Rh cfc, 5% pour Pt cfc, 18% pour Co hcp. Nous obtenons dans tous les cas un meilleur accord avec l'énergie de cohésion expérimentale dans le cas du rhodium que dans ceux du cobalt ou du platine. Par ailleurs, les tendances respectives des couples  $3d/4d$  et  $3d/5d$  sont bien respectées et nous observons effectivement  $E_{coh}(\text{Co}) \leq E_{coh}(\text{M})$  pour chacun des couples Co/M, M=Rh et Pt ;
- en revanche, l'accord LDA/expérience est bien meilleur en ce qui concerne les paramètres structuraux, même si elle entraîne une faible sous-estimation du paramètre de maille : de 2 à 3% pour Rh cfc et Co hcp respectivement. La correction apportée par la GGA va dans le bon sens en conduisant à des paramètres légèrement plus grands : elle conduit ainsi à un accord à 0.5% avec l'expérience pour Co hcp, mais dans le cas de Rh cfc, elle ne fait que transformer l'écart par défaut de la LDA en une sur-estimation du même ordre (1%). Pour Pt cfc, la GGA mène à un accord satisfaisant de 1.5% avec l'expérience ;
- si toutes les approximations reproduisent correctement l'état non magnétique de Rh, nous observons dans le cas du cobalt que sur le point de vue du magnétisme, la GGA montre là encore sa supériorité par rapport à la LDA. Cette dernière conduit à des écarts avec le moment magnétique expérimental d'environ 6% par défaut pour Co hcp. En revanche, la GGA fournit des moments en accord avec l'expérience à mieux que 1%.

Le choix de la formule d'interpolation semble avoir relativement peu d'importance sur les propriétés structurales sur lesquelles elle n'influe quasiment pas. La formule de Vosko *et al.* (notée b) entraîne généralement une légère augmentation du moment de spin des systèmes magnétiques d'environ 1% en LDA et en GGA. Son effet sur l'énergie de cohésion est une augmentation d'environ 15 à 20% en LDA et de seulement 1% en GGA. En particulier, la formule d'interpolation joue un rôle important lors de la comparaison des calculs avec et sans spin dans la mesure où elle entraîne une augmentation non négligeable de la contribution du magnétisme à l'énergie de cohésion, d'environ 20 à 40% en LDA et environ 15 à 20% en GGA.

Nous observons à nouveau que le magnétisme a une forte influence sur les paramètres structuraux : sa prise en compte induit une dilatation des paramètres de maille d'environ 2% par rapport aux calculs non magnétiques. Sa contribution à l'énergie de cohésion, qui s'avère deux fois plus élevée en GGA qu'en LDA, reste relativement faible dans le cas de matériaux macroscopiques comme ici (pour Co hcp, sa valeur GGA s'élève à environ 4% de l'énergie de cohésion ; pour Co cfc, 3%). Elle peut néanmoins jouer un rôle capital puisqu'elle s'avère par exemple être à l'origine de la stabilisation de la phase hcp par rapport à la structure cfc (en GGA, nous obtenons  $E_{coh}(\text{Co hcp}) - E_{coh}(\text{Co cfc}) = 19$  meV/atome avec spin contre  $-18$  meV/atome sans spin).

En conclusion, la LDA s'avère de piètre qualité pour décrire les systèmes magnétiques qui

nous intéressent. En revanche, nos résultats GGA montrent généralement un accord excellent avec l'expérience tant pour les paramètres structuraux que pour les propriétés magnétiques. Nous obtenons un accord très bon pour l'énergie de cohésion de Rh et Pt cfc, un peu moins en ce qui concerne Co. Cependant, les tendances respectives entre Co et Rh d'une part, et Co et Pt d'autre part étant reproduites, cette erreur ne devrait pas trop pénaliser notre étude des systèmes mixtes Co/4d et Co/5d. La fonctionnelle PW91 apparaît donc comme une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation exacte, en tout cas en ce qui concerne les matériaux massifs. Nous verrons plus loin qu'il en est de même pour les surfaces et les petits agrégats.

### 3.2.2 Surfaces

#### Procédure utilisée

Comme indiqué au chapitre précédent, la modélisation d'une surface se fait en considérant des empilements de plans atomiques, ou *slabs*, séparés par du vide. Pour assurer une bonne description de la surface, l'épaisseur du slab doit être suffisamment grande pour reproduire en son milieu les propriétés du massif, et la couche de vide doit être assez large pour découpler les différentes images périodiques. Ceci conduit à l'utilisation de grosses supercellules et donc à des calculs assez lourds.

Pour la description de la surface, deux configurations de slabs peuvent être employées :

- dans la configuration symétrique, un certain nombre de couches atomiques centrales sont fixées aux paramètres géométriques du matériau massif, et les couches de part et d'autre sont optimisées. Cette configuration génère donc deux surfaces libres, et l'énergie de surface pour un tel slab de  $n$  couches s'obtient donc par :

$$\gamma(n) = \frac{1}{2}(E_{\text{slab}}(n) - nE_b) \quad (3.8)$$

où  $E_{\text{slab}}(n)$  est l'énergie totale du slab à  $n$  couches et  $E_b$  l'énergie totale d'une couche de matériau massif. Le facteur  $\frac{1}{2}$  provient du fait que le slab comporte deux surfaces libres.

- dans la configuration asymétrique, un certain nombre de couches sont fixées à la base du slab, et seules les couches supérieures sont relaxées. Cette configuration génère donc une seule surface libre, la deuxième étant maintenue rigide. L'énergie de surface pour un tel slab de  $n$  couches s'obtient donc à partir de celle de surface rigide pour le slab non relaxé [qui est symétrique, donc donne lieu à un calcul analogue à (3.8)],  $\gamma_{\text{rig}}(n)$ , et de l'énergie de relaxation d'une surface libre,  $E_{\text{rlx}}$ , par :

$$\gamma(n) = \gamma_{\text{rig}}(n) + E_{\text{rlx}} \quad (3.9)$$

avec

$$\gamma_{\text{rig}}(n) = \frac{1}{2}(E_{\text{slab}}^{\text{rig}}(n) - nE_b) \quad (3.10)$$

$$E_{\text{rlx}} = E_{\text{slab}}(n) - E_{\text{slab}}^{\text{rig}}(n) \quad (3.11)$$

En principe,  $\gamma(n)$  converge vers l'énergie de surface recherchée à la limite d'un grand nombre  $n$  de couches atomiques.

Plusieurs techniques existent pour extraire de (3.8) et (3.9) une valeur convergée de l'énergie de surface. La plus simple (appelée méthode A dans la suite) consiste à calculer  $\gamma(n)$  pour une valeur raisonnablement grande de  $n$  et à utiliser une valeur de  $E_b$  convergée au mieux par ailleurs. Cette méthode a l'avantage de ne nécessiter qu'un seul calcul avec slab+supercellule (coûteux), l'énergie  $E_b$  pouvant être calculée de façon plus « économique » par ailleurs, avec une cellule

| <b>cobalt hcp</b>   |           |             |       |       |           |       |       |           |
|---------------------|-----------|-------------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|
|                     | avec spin |             |       |       | sans spin |       |       |           |
|                     | $E_{coh}$ | $\bar{\mu}$ | a     | c     | $E_{coh}$ | a     | c     | $E_{mag}$ |
| LDA-a               | 6.721     | 1.479       | 2.429 | 3.911 | 6.631     | 2.393 | 3.860 | 0.090     |
| LDA-b               | 8.129     | 1.500       | 2.429 | 3.911 | 8.018     | 2.393 | 3.860 | 0.111     |
| GGA-a               | 5.195     | 1.562       | 2.494 | 4.015 | 5.012     | 2.451 | 3.953 | 0.183     |
| GGA-b               | 5.202     | 1.581       | 2.493 | 4.016 | 4.993     | 2.451 | 3.953 | 0.209     |
| Exp. [204, 39, 101] | 4.39      | 1.58        | 2.507 | 4.069 |           |       |       |           |
| FPLPAW-GGA [64]     |           | 1.45        | 2.429 |       |           |       |       |           |

| <b>cobalt cfc</b>      |           |             |       |           |       |           |  |
|------------------------|-----------|-------------|-------|-----------|-------|-----------|--|
|                        | avec spin |             |       | sans spin |       |           |  |
|                        | $E_{coh}$ | $\bar{\mu}$ | a     | $E_{coh}$ | a     | $E_{mag}$ |  |
| LDA-a                  | 6.694     | 1.510       | 3.425 | 6.651     | 3.372 | 0.043     |  |
| LDA-b                  | 8.102     | 1.530       | 3.427 | 8.038     | 3.372 | 0.064     |  |
| GGA-a                  | 5.176     | 1.594       | 3.519 | 5.030     | 3.452 | 0.146     |  |
| GGA-b                  | 5.183     | 1.613       | 3.522 | 5.011     | 3.452 | 0.172     |  |
| Exp. [204, 39, 182]    |           | 1.61        | 3.548 |           |       |           |  |
| FPLPAW-GGA [64]        |           | 1.51        | 3.434 |           |       |           |  |
| AE-LCAO-GGA (PW) [117] |           | 1.63        | 3.561 |           |       |           |  |
| AE-LMTO-GGA (PW) [110] |           | 1.68        | 3.545 |           |       |           |  |

| <b>cobalt bcc</b> |           |             |       |           |       |           |
|-------------------|-----------|-------------|-------|-----------|-------|-----------|
|                   | avec spin |             |       | sans spin |       |           |
|                   | $E_{coh}$ | $\bar{\mu}$ | a     | $E_{coh}$ | a     | $E_{mag}$ |
| LDA-a             | 6.579     | 1.622       | 2.730 | 6.381     | 2.693 | 0.198     |
| GGA-a             | 5.090     | 1.691       | 2.803 | 4.790     | 2.760 | 0.300     |
| Exp. [209]        |           | 1.53        | 2.821 |           |       |           |
| FPLPAW-GGA [64]   |           | 1.62        | 2.741 |           |       |           |

TAB. 3.3 – Energie de cohésion  $E_{coh}$  (en eV/atome), moment magnétique de spin  $\bar{\mu}$  (en  $\mu_B$ /atome), contribution du magnétisme à l'énergie de cohésion  $E_{mag}$  (en eV/atome) et paramètres de maille  $a$  et  $c$  (en Å) pour différentes phases cristallines de cobalt, calculés pour les cas magnétique et non magnétique dans différentes approximations, et leur comparaison avec l'expérience et des calculs issus de la littérature.

| <b>rhodium hcp</b> |           |       |       |
|--------------------|-----------|-------|-------|
|                    | $E_{coh}$ | a     | c     |
| LDA-a              | 7.504     | 2.679 | 4.322 |
| LDA-b              | 8.586     | 2.678 | 4.322 |
| GGA-a              | 5.772     | 2.735 | 4.401 |
| GGA-b              | 5.705     | 2.735 | 4.400 |

| <b>rhodium cfc</b> |           |       |
|--------------------|-----------|-------|
|                    | $E_{coh}$ | a     |
| LDA-a              | 7.542     | 3.765 |
| LDA-b              | 8.625     | 3.766 |
| GGA-a              | 5.806     | 3.843 |
| GGA-b              | 5.739     | 3.843 |
| Exp. [101]         | 5.75      | 3.804 |
| FLAPW-LDA [8]      |           | 3.720 |
| FLAPW-GGA [8]      |           | 3.974 |

| <b>rhodium bcc</b> |           |       |
|--------------------|-----------|-------|
|                    | $E_{coh}$ | a     |
| LDA-a              | 7.149     | 3.015 |
| LDA-b              |           |       |
| GGA-a              | 5.470     | 3.082 |
| GGA-b              |           |       |

TAB. 3.4 – Energie de cohésion  $E_{coh}$  (en eV/atome) et paramètres de maille  $a$  et  $c$  (en Å) pour différentes phases cristallines de rhodium, calculés dans différentes approximations, et leur comparaison avec l'expérience.



| platine hcp |           |       |       |
|-------------|-----------|-------|-------|
|             | $E_{coh}$ | a     | c     |
| GGA-b       | 5.487     | 2.749 | 4.811 |

| platine cfc |           |       |
|-------------|-----------|-------|
|             | $E_{coh}$ | a     |
| GGA-b       | 5.546     | 3.985 |
| Exp. [101]  | 5.84      | 3.922 |

| platine bcc |           |       |
|-------------|-----------|-------|
|             | $E_{coh}$ | a     |
| GGA-b       | 5.453     | 3.178 |

TAB. 3.5 – Energie de cohésion  $E_{coh}$  (en eV/atome) et paramètres de maille  $a$  et  $c$  (en Å) pour différentes phases cristallines de platine, calculés dans l'approximation GGA-b, et leur comparaison avec l'expérience.

primitive par exemple. Cependant, Boettger [21] a souligné que cette méthode, contrairement à l'attente usuelle, est en fait divergente avec  $n$  sitôt qu'une valeur erronée, même légèrement, est utilisée pour  $E_b$ . Il propose plutôt de déterminer l'énergie de surface par la méthode incrémentielle suivante :

$$\gamma(n) = \frac{1}{2} [E_{slab}(n) - n (E_{slab}(n) - E_{slab}(n-1))] \quad (3.12)$$

puisque à la limite, considérer un slab ayant une couche atomique supplémentaire correspond à ajouter à l'énergie totale l'énergie d'une tranche de matériau massif. Pour notre part, nous avons tracé simplement l'évolution de  $E_{slab}(n)$  en fonction de  $n$  (méthode B dans la suite) :

$$E_{slab}(n) = \mathcal{E} + nE_b \quad (3.13)$$

puisque à la limite  $n$  grand, l'énergie totale du slab se compose en ajoutant l'énergie  $\mathcal{E}$  nécessaire pour créer les deux surfaces à l'énergie totale de  $n$  tranches de matériau massif. Un simple ajustement linéaire permet alors de remonter à l'énergie de surface via l'ordonnée à l'origine  $\mathcal{E}$  de la droite. Selon la symétrie du slab utilisé,  $\mathcal{E}$  prend en effet la valeur  $2\gamma$  pour un slab symétrique qui comporte deux surfaces libres (équation 3.8), ou  $\gamma + \gamma_{rig} = 2\gamma - E_{rlx}$  pour un slab asymétrique comportant une surface rigide et une seule surface relaxée (équations 3.9 à 3.11).

### Illustration sur la surface de Rh cfc (111)

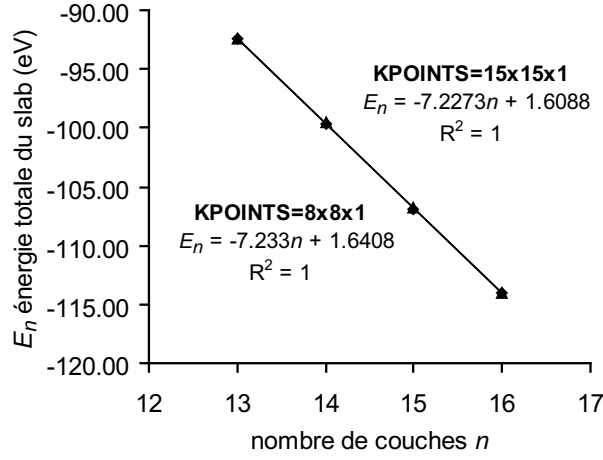
Nous illustrons ici la mise en œuvre de ces deux méthodes (méthode A : calcul pour une unique valeur de  $n$  fixée, ou méthode B : étude en fonction de  $n$ ) dans le cas de la surface de Rh cfc (111). Comme nous nous intéressons ici aux surfaces propres, nous avons construit des supercellules de dimensions latérales  $1 \times 1$  cellules primitives seulement. Cette faible dimension latérale nous a permis de considérer des slabs d'épaisseurs importantes de l'ordre de 15 couches atomiques, pour différentes hauteurs de vide allant de 11 à 15 Å. En prévision des calculs ultérieurs sur les alliages de surface, pour lesquels nous devrons utiliser de grandes supercellules et donc nécessairement travailler loin de la convergence absolue, nous avons utilisé une valeur réduite de l'énergie de cut-off  $E_{cut} = 260$  eV, ainsi qu'un maillage (bidimensionnel) de

Monkhorst-Pack de finesse  $8 \times 8 \times 1$  ou  $15 \times 15 \times 1$ . Pour figer les couches atomiques au centre ou dans la partie inférieure du slab selon la symétrie considérée, nous avons utilisé les paramètres structuraux calculés de Rh cfc (distance interatomique  $d_{\text{Rh-Rh}} = 2.717 \text{ \AA}$ , distance interplanaire  $d_{111} = 2.219 \text{ \AA}$ ). Dans le cas d'un slab symétrique, les 3 couches atomiques centrales ont été figées, laissant ainsi environ 6 couches relaxées de chaque côté pour décrire les surfaces ; dans le cas d'un slab asymétrique, les 8 couches de base ont été fixées, et les couches supérieures ont été relaxées.

Nous commençons par la méthode B utilisant plusieurs slabs d'épaisseurs différentes. Pour mieux décrire la surface libre, nous avons choisi d'utiliser des slabs asymétriques dans la mesure où cette configuration offre une meilleure description de la surface (couches de matériau massif et couches relaxées de surface plus nombreuses). Pour le maillage de la zone de Brillouin, une finesse de  $8 \times 8 \times 1$  a été utilisée ; à titre de vérification, nous avons également utilisé un maillage plus fin  $15 \times 15 \times 1$  (une telle finesse de 15 dans chaque direction périodique assure en effet la convergence pour la cellule primitive de cristal massif). Pour minimiser les erreurs systématiques, tous les calculs ont été effectués dans la même supercellule qui a été choisie pour assurer une épaisseur de vide d'au moins  $11 \text{ \AA}$  ; comme nous le verrons plus bas, cette hauteur de vide s'avère largement suffisante puisqu'elle entraîne une erreur sur l'énergie de surface inférieure à  $1 \text{ meV/atome}$ . La figure 3.10 présente l'évolution de l'énergie totale de slab  $E_{\text{slab}}(n)$  en fonction du nombre de couches  $n$ . Une régression linéaire sur ces données montre un ajustement parfait à une droite (le coefficient de corrélation vaut 1 à la précision près de la machine) et fournit le terme  $\mathcal{E} = 2\gamma - E_{\text{rlx}}$  de l'équation 3.13 précédente. Le premier pas électronique du calcul (avant que l'optimisation géométrique ne démarre) nous permet de déterminer l'énergie du slab non relaxé ; nous pouvons alors calculer l'énergie de relaxation  $E_{\text{rlx}}$  de la surface libre,  $E_{\text{rlx}} = 9.49 \text{ meV/atome}$  de surface pour Rh(111), puis remonter à l'énergie de surface  $\gamma$ , présentée dans le tableau en bas de la figure 3.10. La comparaison des résultats avec les deux finesse de maillage employées montre alors qu'utiliser un maillage  $8 \times 8 \times 1$  pour décrire la surface est satisfaisant, et n'introduit qu'une erreur de  $16 \text{ meV}$  sur l'énergie de surface.

A titre d'illustration, nous illustrons toutefois l'autre méthode de calcul (méthode A) de l'énergie de surface, qui n'emploie qu'un unique calcul de slab. Le tableau 3.6 illustre le principe des calculs avec  $E_{\text{cut}} = 260 \text{ eV}$  et un maillage  $8 \times 8 \times 1$ . Pour minimiser les erreurs systématiques, l'énergie de référence d'un atome Rh dans le massif a été déterminée en utilisant la même supercellule et les mêmes paramètres de calcul. La comparaison des résultats pour les deux hauteurs de vide considérées montre qu'une couche de  $11 \text{ \AA}$  est suffisante pour découpler les images périodiques du slab et introduit une erreur inférieure à  $1 \text{ meV}$  sur l'énergie de surface calculée. La comparaison des cas symétrique et asymétrique souligne la longue portée des effets introduits par la surface. Comme nous l'avons déjà dit, nous pensons que la valeur obtenue avec un slab asymétrique est plus satisfaisante ; l'écart n'est cependant que de  $10 \text{ meV/atome}$  de surface, ce qui reste faible à la fois devant la précision intrinsèque de la DFT dans sa version approchée et devant les incertitudes expérimentales sur les énergies de surface. Cette méthode redonne la même énergie de surface que dans la méthode B à moins de  $1 \text{ meV}$  près : ceci montre a posteriori que notre valeur de  $E_b$  était bien convergée.

A condition de travailler avec une épaisseur de slab correcte et de disposer pour la méthode A d'une valeur très précise de l'énergie  $E_b$  d'un atome Rh dans le matériau massif, les deux méthodes A et B sont ainsi équivalentes. Mais, même si la méthode A n'utilise qu'un seul calcul de slab, elle requiert néanmoins de disposer d'une valeur très précise de  $E_b$ , ce qui nécessite généralement un calcul, coûteux lui aussi, de matériau massif remplissant la même supercellule : le gain de temps de calcul par rapport à la méthode B n'est donc pas si évident. De plus, la méthode B permet, grâce à l'ajustement sur plusieurs points, de lisser d'éventuelles valeurs mal convergées, et de minimiser ainsi leur influence sur le résultat final. C'est pourquoi dans la suite nous présentons les énergies de surface calculées avec la méthode B.



| configuration           | $8 \times 8 \times 1$ | $15 \times 15 \times 1$ |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| slab non relaxé         | 0.8252                | 0.8092                  |
| slab asymétrique relaxé | 0.8156                | 0.7996                  |

FIG. 3.10 – Détermination de l'énergie de surface de Rh cfc (111) : évolution de l'énergie totale du slab  $E_{\text{slab}}(n)$  en fonction du nombre de couches  $n$ , et ajustement linéaire, pour  $E_{\text{cut}} = 260$  eV et deux maillages de Monkhorst-Pack de finesses respectives  $8 \times 8 \times 1$  et  $15 \times 15 \times 1$ . En bas figurent les énergies de surface  $E_s$  calculées par régression linéaire via l'équation (3.13), pour les cas relaxé et non relaxé.

| configuration           |                                                 | $h_{\text{vide}} = 11 \text{ \AA}$ | $h_{\text{vide}} = 15 \text{ \AA}$ |
|-------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| slab non relaxé         | $E_{\text{slab}}^{\text{rig}}(15) \text{ (eV)}$ | -106.84646                         | -106.84710                         |
|                         | $\gamma_{\text{rig}} \text{ (eV/atome)}$        | 0.8246                             | 0.8241                             |
| slab symétrique relaxé  | $E_{\text{slab}}(15) \text{ (eV)}$              | -106.86528                         | -106.86581                         |
|                         | $E_{\text{rlx}} \text{ (meV)}$                  | -18.82                             | -18.27                             |
|                         | $\gamma_{\text{rlx}} \text{ (eV/atome)}$        | 0.8058                             | 0.8058                             |
| slab asymétrique relaxé | $E_{\text{slab}}(15) \text{ (eV)}$              | -106.85589                         | -106.85666                         |
|                         | $E_{\text{rlx}} \text{ (meV)}$                  | -9.49                              | -9.56                              |
|                         | $\gamma_{\text{rlx}} \text{ (eV/atome)}$        | 0.8151                             | 0.8145                             |

TAB. 3.6 – Energies totales  $E_{\text{slab}}(15)$  et énergies de surface  $\gamma$  calculées pour des slabs de 15 couches de Rh cfc (111),  $E_{\text{cut}} = 260$  eV, un maillage de Monkhorst-Pack  $8 \times 8 \times 1$ , et différentes hauteurs de vide. Pour minimiser les erreurs systématiques, l'énergie de référence d'un atome Rh dans le massif a été déterminée en utilisant la même supercellule et les mêmes paramètres de calcul ; pour les deux hauteurs de vide, nous trouvons  $E_b = -7.2330$  eV.

|                              | Rh cfc |        | Pt cfc |        | Co cfc               |        |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|----------------------|--------|
|                              | (111)  | (100)  | (111)  | (100)  | (111)                | (100)  |
|                              | 0.80   | 1.07   | 0.63   | 0.89   | 0.69                 | 0.92   |
|                              | (2.00) | (2.32) | (1.47) | (1.80) | (2.06)               | (2.38) |
| réf. [196] (Green-LMTO)      | 1.00   | 1.31   | 1.00   | 1.38   | 0.96 <sup>a</sup>    |        |
| réf. [176] (Green-LMTO)      | 1.09   | 1.31   | 0.98   | 1.19   | 0.94 <sup>a</sup>    |        |
| réf. [166] (Green-LMTO)      | 1.15   |        | 1.03   |        | 1.07                 |        |
| réf. [67] (DFT-KKR)          | 1.03   | 1.40   | 0.96   | 1.27   |                      |        |
| réf. [40] (PP-DFT-GGA(PW91)) |        |        | 0.58   |        |                      |        |
| réf. [193] (exp.)            | (2.66) |        | (2.49) |        | (2.52 <sup>a</sup> ) |        |

<sup>a</sup> pour Co hcp (0001)

TAB. 3.7 – Energies de surface relaxée  $\gamma_{\text{rlx}}$  pour les différentes surfaces considérées. Toutes les énergies données sont en eV/atome, à l'exception des valeurs entre parenthèses qui sont exprimées en J.m<sup>-2</sup>.

### Résultats et discussion

Le tableau 3.7 présente les énergies de surface obtenues par cette procédure pour toutes les surfaces que nous avons étudiées. Il s'agit tout d'abord de la surface (111) déjà mentionnée, qui, compacte, présente une rugosité minimale. Sa distance interplanare vaut  $d_{111} = a/\sqrt{3}$  ( $a$  étant le paramètre de maille du massif), chaque atome de la surface a une coordinence locale  $z_s = 9$ , à comparer à la coordinence du massif  $z_b = 12$ . L'autre surface étudiée est la surface (100), plus ouverte avec  $d_{100} = a/2$  et  $z_s = 8$ .

Nous observons généralement que nos calculs sous-estiment d'environ 20 à 40% les énergies de surface expérimentales. Ces dernières sont cependant caractérisées par une incertitude élevée, ce qui impose une certaine précaution dans les comparaisons. Nos énergies de surface sont par ailleurs environ 20% inférieures aux autres calculs trouvés dans la littérature qui sont menés dans le formalisme de la fonction de Green. Ces calculs, même s'ils prennent en compte la nature semi-infinie de l'intérieur de la surface, ne considèrent en effet que quelques couches atomiques (quatre dans [176]) pour décrire le voisinage de la surface libre ; de plus, ils négligent toute relaxation atomique : c'est pourquoi leur confrontation avec nos résultats doit être faite avec précaution. En revanche, notre résultat pour Pt(111) est en très bon accord avec le calcul DFT de Crljen *et al.* [40] utilisant la même fonctionnelle d'échange-corrélation PW91 que celle employée ici. Ceci indique que la sous-estimation observée dans nos résultats par rapport à l'expérience peut provenir de la fonctionnelle approchée utilisée. Compte tenu des incertitudes expérimentales, les écarts observés restent cependant tout à fait admissibles pour la pertinence de notre étude, d'autant plus que nos résultats reproduisent les tendances respectives au sein de chaque couple Co/4d et Co/5d. Nous reviendrons au chapitre 6 sur les implications de ces tendances sur la question de la ségrégation superficielle dans les systèmes mixtes.

L'énergie de surface  $\gamma$  présente une dépendance simple avec le type de surface : nos calculs font ressortir que  $\gamma$  est d'autant plus faible que la surface est plus compacte, avec notamment  $\gamma_{111} < \gamma_{100}$ . L'approche théorique la plus simple de l'énergie de surface est donnée par le modèle des liaisons coupées [126, 67] qui stipule que  $\gamma$  est le coût énergétique pour couper les liaisons lors de la création de la surface libre. Dans sa version la plus simple, il suppose que l'énergie  $\epsilon$  de chaque liaison est constante quelle que soit la coordinence atomique ;  $\epsilon$  étant donnée pour le matériau massif par  $\epsilon = 2E_{coh}^b/z_b$ , il résulte que  $\gamma$  s'exprime comme :

$$\gamma = \frac{z_b - z_s}{z_b} E_{coh}^b \quad (3.14)$$

|    | liaisons coupées      |                                  |                                  | liaisons fortes              |                                         |                                         |
|----|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|    | $\frac{E_{coh}}{z_b}$ | $\frac{\gamma_{111}}{z_b - z_s}$ | $\frac{\gamma_{100}}{z_b - z_s}$ | $\frac{E_{coh}}{\sqrt{z_b}}$ | $\frac{\gamma_{111}}{\sqrt{z_b - z_s}}$ | $\frac{\gamma_{100}}{\sqrt{z_b - z_s}}$ |
| Co | 0.432                 | 0.230                            | 0.230                            | 1.496                        | 1.487                                   | 1.447                                   |
|    |                       | -46.8%                           | -46.8%                           |                              | -0.6%                                   | -3.3%                                   |
| Rh | 0.478                 | 0.267                            | 0.268                            | 1.657                        | 1.724                                   | 1.683                                   |
|    |                       | -41.1%                           | -43.9%                           |                              | 4.0%                                    | 1.6%                                    |
| Pt | 0.462                 | 0.210                            | 0.223                            | 1.601                        | 1.357                                   | 1.400                                   |
|    |                       | -54.5%                           | -51.7%                           |                              | -15.2%                                  | -12.6%                                  |

TAB. 3.8 – Validité du modèle des liaisons coupées et du modèle de liaisons fortes en  $\sqrt{z}$  pour les surfaces (111) et (100) de Rh, Pt et Co cfc.

De nos résultats (voir tableau 3.8) nous observons que l'énergie de surface par liaison coupée  $\gamma_{hkl}/(z_b - z_s)$  est pratiquement constante pour chacun des métaux, mais la constante de proportionnalité est beaucoup plus faible (d'environ 40 à 50%) que la valeur attendue de  $E_{coh}^b/z_b$ . La raison de cet écart important est que cette forme simple du modèle de liaisons coupées ne tient pas compte de la variation de l'énergie de liaison avec la coordinence. Or, nous avons vu au paragraphe 3.1.4 que l'énergie de cohésion de systèmes simples varie<sup>1</sup> comme  $\sqrt{z}$ , impliquant que l'énergie de liaison  $\epsilon$  varie comme  $1/\sqrt{z}$ . Pour l'énergie de surface, nous obtenons ainsi la forme modifiée :

$$\gamma = \frac{\sqrt{z_b} - \sqrt{z_s}}{\sqrt{z_b}} E_{coh}^b \quad (3.15)$$

qui s'avère vérifiée avec une très bonne approximation, la constante de proportionnalité étant alors très voisine (1 à 4% pour Co et Rh, environ 15% pour Pt) de la valeur attendue de  $E_{coh}/\sqrt{z_b}$ .

Le tableau 3.9 présente les relaxations observées à la surface après optimisation complète de la structure. La comparaison avec les calculs antérieurs à 0 K révèle un bon accord pour toutes les surfaces étudiées. La confrontation avec l'expérience est difficile vu la grande difficulté à obtenir des mesures fiables, conduisant à des incertitudes élevées. Malgré cette remarque, il semble que les mesures mettent en évidence une relaxation moins prononcée que celle prédite par les calculs à 0 K. Cho *et al.* ont montré que la restriction à des calculs d'énergie totale à 0 K néglige certains aspects importants de la physique mise en jeu [32] ; en particulier, la prise en compte des vibrations de réseau et de la dilatation thermique donnent des paramètres de relaxation en meilleur accord avec l'expérience.

Pour toutes les surfaces exceptée celle de Pt(111), nos calculs font apparaître une relaxation de la couche superficielle vers l'intérieur du volume, relaxation d'autant plus élevée que la surface est ouverte [ $\Delta_{12}(111) < \Delta_{12}(100)$ ] ; la même tendance se reflète dans les énergies de relaxation [ $E_{rlx}(111) < E_{rlx}(100)$ ]. Ces observations sont en accord avec les tendances générales développées au début de ce chapitre : à la surface libre d'un système, la coordinence est en effet réduite par rapport au volume et il en est alors de même pour la distance interatomique. A l'inverse, la couche superficielle de Pt(111) apparaît relaxée avec une expansion d'environ 1% vers l'extérieur. Ce phénomène surprenant a été observé expérimentalement par Materer *et al.* [124].

Du point de vue du magnétisme, la réduction de coordinence au voisinage des surfaces libres entraîne pour les couches superficielles une réduction de la largeur de la bande  $d$ , comme illustré sur la figure 3.11, conformément aux tendances présentées en début de chapitre. La réduction est d'autant plus marquée que la surface est ouverte. Elle s'accompagne pour la densité d'états

<sup>1</sup>Cette évolution en  $\sqrt{z}$ , provenant de l'ajustement de nos résultats *ab initio*, découle également du modèle de liaisons fortes au second moment lorsque l'on néglige le terme énergétique répulsif ainsi que la relaxation géométrique résultant de la variation de coordinence.

|                              | Rh cfc                      |                            | Pt cfc |                            | Co cfc |       |
|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------|----------------------------|--------|-------|
|                              | (100)                       | (111)                      | (100)  | (111)                      | (100)  | (111) |
| $E_{\text{rlx}}$ (meV/atome) | 29.5                        | 9.6                        | 7.8    | 2.7                        |        |       |
| $d_{hkl}$ (Å)                | 1.92                        | 2.22                       | 1.99   | 2.30                       | 1.76   | 2.03  |
| $\Delta_{12}$ (%)            | -4.54                       | -2.05                      | -2.31  | 1.20                       | -4.49  | -3.46 |
| calculs antérieurs           | -5.1 <sup>a</sup>           | -2.5 <sup>a</sup>          |        | $\approx 1.0$ <sup>b</sup> |        |       |
| expériences                  | $-1.6 \pm 0.8$ <sup>c</sup> | $1.0 \pm 0.9$ <sup>c</sup> |        | $1.3 \pm 0.5$ <sup>d</sup> |        |       |
|                              | $-0.7 \pm 0.8$ <sup>c</sup> | $0.5 \pm 1.2$ <sup>c</sup> |        |                            |        |       |

<sup>a</sup> réf. [127] (DFT-FP-LMTO)

<sup>b</sup> réf. [40] (PP-DFT-GGA(PW91))

<sup>c</sup> réf. [83] (exp.)

<sup>d</sup> réf. [124] (exp.)

TAB. 3.9 – Energie de relaxation  $E_{\text{rlx}}$  (en meV/atome de surface), distance interplanare  $d_{hkl}$  du matériau massif et relaxations géométriques des couches superficielles ( $\Delta_{ij}$  représente la variation en % de la distance entre les couches  $i$  et  $j$  par rapport à  $d_{hkl}$ , la couche 1 étant la couche de surface) pour les différentes surfaces envisagées dans notre travail. Plusieurs résultats sont donnés pour la référence [83] : ils correspondent à plusieurs façons d’interpréter les données LEED expérimentales. Pour les surfaces de Co, nous n’avons pu avoir accès qu’aux surfaces relaxées suite à des difficultés de convergence pour les structures non relaxées.

non magnétique d’une augmentation de la densité d’états au niveau de Fermi, augmentation favorable à une exaltation magnétique dans le modèle de Stoner présenté au paragraphe §3.1.4. La figure 3.12 présente ainsi le profil des moments magnétiques locaux pour les surfaces de Co (111) et (100) : l’exaltation par rapport aux sites volumiques atteint respectivement 4.6 et 11.3% pour les atomes superficiels.

Dans le cas des surfaces  $4d$  et  $5d$ , nos calculs ne mettent en évidence aucune trace de magnétisme : pour Rh et Pt, l’augmentation de la densité d’états au niveau de Fermi n’est pas suffisante pour conduire à une polarisation en spin des atomes superficiels. Cependant, nous pouvons nous attendre à une forte susceptibilité magnétique rendant les surfaces libres  $4d$  et  $5d$  très proches de l’apparition du magnétisme sitôt qu’une perturbation se produit à la surface (atome adsorbé, reconstruction, etc...). Le magnétisme des surfaces  $4d$  fait toujours l’objet de controverses ; Goldoni *et al.* [74] ont affirmé avoir décelé une preuve expérimentale du magnétisme de Rh(100) grâce à des expériences XMCD, mais n’ont pas pu en donner une estimation quantitative. Ceci semble montrer que si la surface est magnétique, elle l’est très peu. Des études DFT-GGA détaillées ont été effectuées par Cho *et al.* [32] ; leur conclusion est que l’état fondamental de Rh(100) est non magnétique mais qu’une solution ferromagnétique est pratiquement dégénérée en énergie.

### 3.3 Agrégats purs

Nous présentons dans cette partie nos résultats concernant les agrégats purs de cobalt, rhodium et platine. Ceci a principalement deux buts : le premier est de valider notre méthode de calcul pour les systèmes de taille finie grâce à la comparaison satisfaisante de nos résultats à ceux trouvés dans la littérature. Le deuxième est de servir de systèmes de référence auxquels nous comparerons directement nos résultats sur les agrégats mixtes ; sur ce dernier point, nous soulignons à nouveau qu’une comparaison judicieuse impose de disposer de résultats de référence

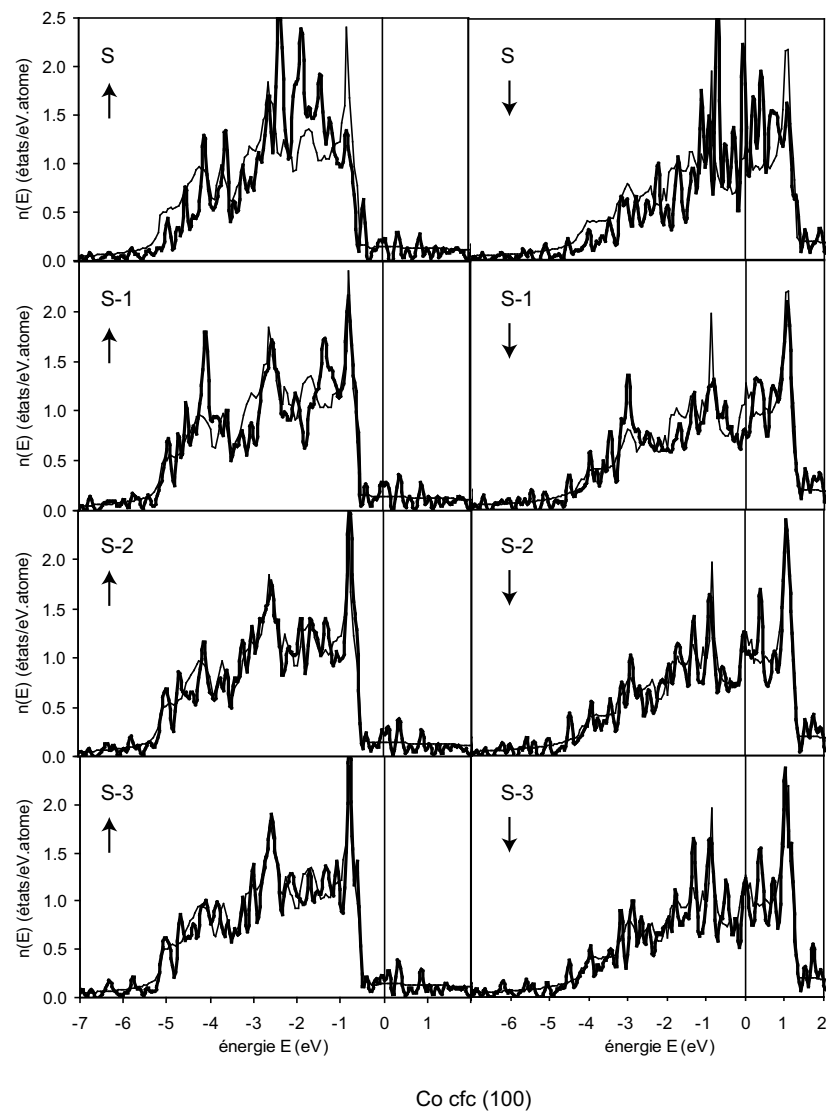
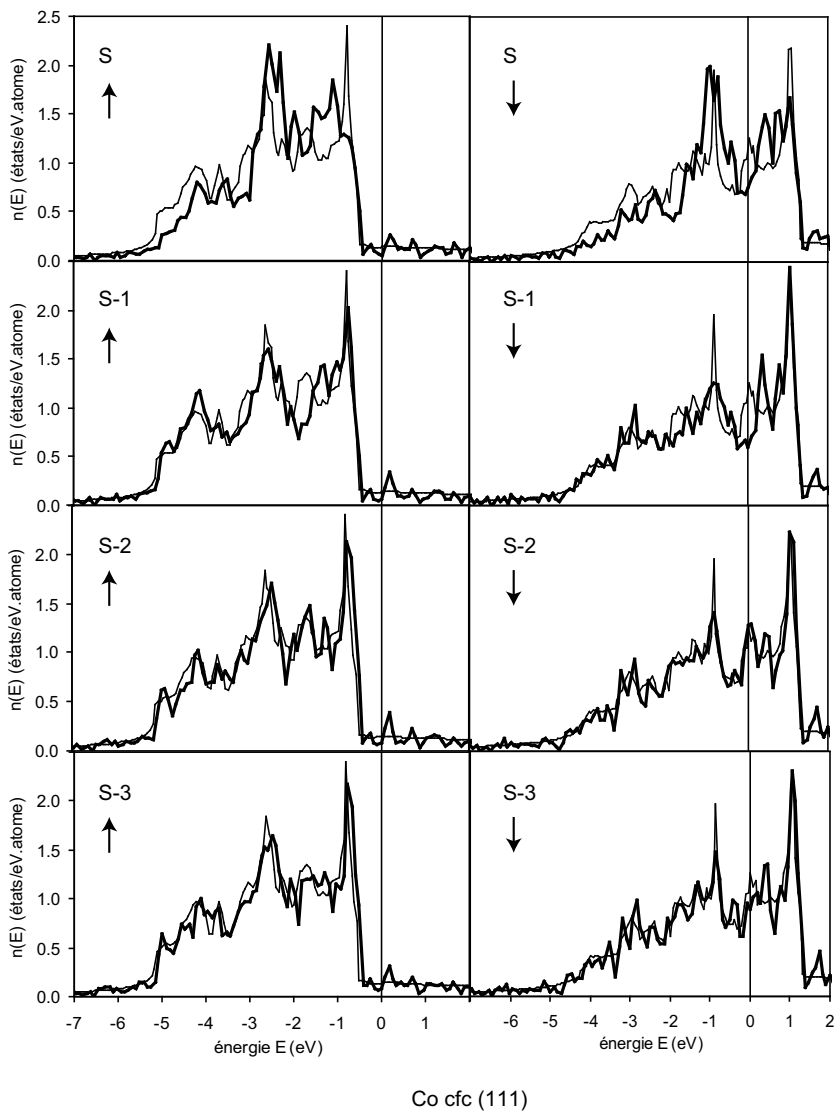


FIG. 3.11 – Densités d'états locales des surfaces de Co cfc (111) et (100), en fonction de la profondeur dans la surface (S représente la couche superficielle). La densité d'états de Co cfc est représentée en trait fin.

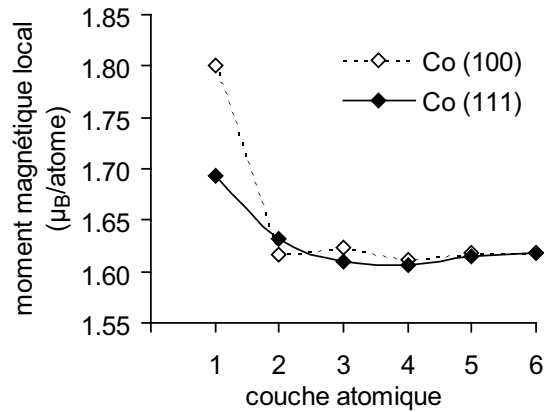


FIG. 3.12 – Profil des moments magnétiques locaux pour les surfaces de Co cfc (111) (losanges pleins) et (100) (losanges vides).

calculés dans le même cadre théorique (même théorie, même fonctionnelle, mêmes paramètres de simulation comme l'énergie de cut-off...). C'est pourquoi l'étude des petits agrégats purs a mobilisé une partie importante de notre travail.

### 3.3.1 Spécificité des calculs d'agrégats

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la simulation de systèmes de taille finie comme les agrégats induit un certain nombre de complications, comme par exemple, lorsqu'on utilise un code d'ondes planes, le choix d'une cellule de simulation assez grande pour négliger les interactions entre les images périodiques. Nous avons maillé la première zone de Brillouin avec le seul point  $\Gamma$  pour ne pas tenir compte de la périodicité artificielle. La plupart des calculs ont été réalisés au moyen d'une prérelaxation à basse énergie de cut-off  $E_{cut} = 260$  eV puis ont été relaxés à nouveau avec  $E_{cut} = 400$  eV.

Mais d'autres problèmes majeurs, spécifiques aux agrégats, se posent.

#### Optimisation géométrique

Le premier concerne l'optimisation géométrique : il s'agit du nombre important de degrés de liberté en comparaison d'un système périodique tel un cristal massif (où quelques paramètres de maille seulement sont à optimiser), conduisant à de nombreux minima locaux dans la surface d'énergie potentielle. La tâche est en effet rendue plus difficile du fait de la grande variété de symétries que le système peut adopter du fait de l'abandon de l'invariance par translation. La recherche précise de l'état fondamental nécessite ainsi de considérer plusieurs géométries initiales explorant au mieux l'espace des configurations. La figure 3.13 illustre les structures que nous avons choisies : s'il est possible d'envisager toutes les topologies d'agrégats possibles pour les tout petits agrégats (2 à 4 atomes), le coût calculatoire augmente très rapidement (et encore davantage lorsque l'on considérera, au chapitre suivant, plusieurs compositions pour chaque géométrie). Nous avons donc choisi d'effectuer une exploration relativement fouillée des isomères à 7 atomes, taille pour laquelle c'est encore envisageable ; pour les autres tailles (5, 6 et 13 atomes), nous nous sommes contentés de considérer quelques symétries particulières qui apparaissent favorables dans la littérature. En raison du processus d'optimisation, la symétrie de l'agrégat, si elle correspond à un état métastable, est conservée au cours de la relaxation ; c'est pourquoi nous sommes partis de géométries légèrement perturbées par rapport à la géométrie



idéale (comme par exemple les triangles aigus et obtus) afin de prendre en compte la possibilité de distorsions de Jahn-Teller.

Compte tenu de cette complexité, les études théoriques sur les agrégats peuvent se classer en différentes catégories résultant du même compromis entre précision du résultat et temps de calcul :

- le premier type de calculs concerne les petits agrégats comportant de deux à une dizaine d'atomes. La taille réduite du système étudié permet de rechercher son état fondamental en optimisant la géométrie de façon complète, par des techniques telles que dynamique moléculaire, gradient conjugué, méthode de Newton... Ces calculs sur géométrie relaxée deviennent très rapidement coûteux lorsque le nombre d'atomes dans le système croît ; c'est pourquoi leur essor est relativement récent. C'est le type de calculs que nous avons effectués sur les petits agrégats ;
- à l'opposé se situent les études d'agrégats plus gros de taille expérimentale ou presque (quelques dizaines d'atomes et au delà), pour lesquels une optimisation de la géométrie serait trop gourmande en temps de calcul. Dans ces simulations, on impose généralement une symétrie particulière figée et on donne à la distance interatomique sa valeur dans le matériau massif. Ce genre de calculs, parmi lesquels figurent essentiellement les premières études théoriques, permet notamment d'expliquer les grandes tendances, comme par exemple l'effet de taille ou l'influence de la symétrie sur les propriétés magnétiques. Mais il convient de garder à l'esprit qu'on calcule là l'état fondamental d'un système dont la géométrie est contrainte ; or nous avons vu précédemment que ces effets de relaxation peuvent s'avérer très importants ;
- entre ces deux extrêmes, plusieurs variantes peuvent être rencontrées. Le premier pas vers les calculs avec optimisation complète de la géométrie consiste à optimiser, à symétrie donnée imposée, la distance interatomique en minimisant l'énergie totale de l'agrégat au moyen de dilatations/contractions isotropes de la géométrie. L'étude des éventuelles distorsions de Jahn-Teller peut ensuite être menée en autorisant la variation de certaines longueurs de liaisons seulement. En travaillant ainsi avec un nombre réduit de degrés de liberté, on diminue notablement le temps de calcul.

Grâce aux avancées technologiques dans le monde informatique, cette séparation tend cependant à s'estomper, et l'on tend actuellement vers des calculs « tout optimisé ». La combinaison d'une méthode semi-empirique, moins fiable mais rapide, pour effectuer les premières relaxations, à une méthode *ab initio* comme la DFT, coûteuse mais précise, est à ce titre particulièrement avantageuse.

### Optimisation magnétique

Pour chacune des topologies d'agrégats envisagées, il convient en outre d'effectuer une optimisation de la structure électronique. Dans le formalisme de spin colinéaire que nous utilisons, le seul nombre magnétique auquel nous avons accès est la *projection*  $S_z$  sur l'axe quantique de référence (de choix quelconque) du moment magnétique total de spin  $\mathbf{S}$ , correspondant à la différence entre le nombre des électrons de spin  $\uparrow$  et celui des électrons de spin  $\downarrow$ . Or le paragraphe §3.1 (notamment la figure 3.4) a montré pour les systèmes de faible coordinence une évolution par pas discrets du moment magnétique moyen par atome,  $\bar{\mu}$ , au contraire du cristal massif pour lequel  $\bar{\mu}$  présente une variation continue. Cette spécificité des systèmes de basse dimensionalité complique singulièrement la recherche du moment magnétique optimal : en particulier, les algorithmes traditionnels de minimisation échouent très fréquemment lorsque l'étude porte sur de petits agrégats, restant très souvent bloqués dans des états métastables dont la multiplicité de spin ne correspond pas à celle de l'état fondamental.

Il convient alors de procéder par optimisation « manuelle » de  $S_z$  : pour chacune des

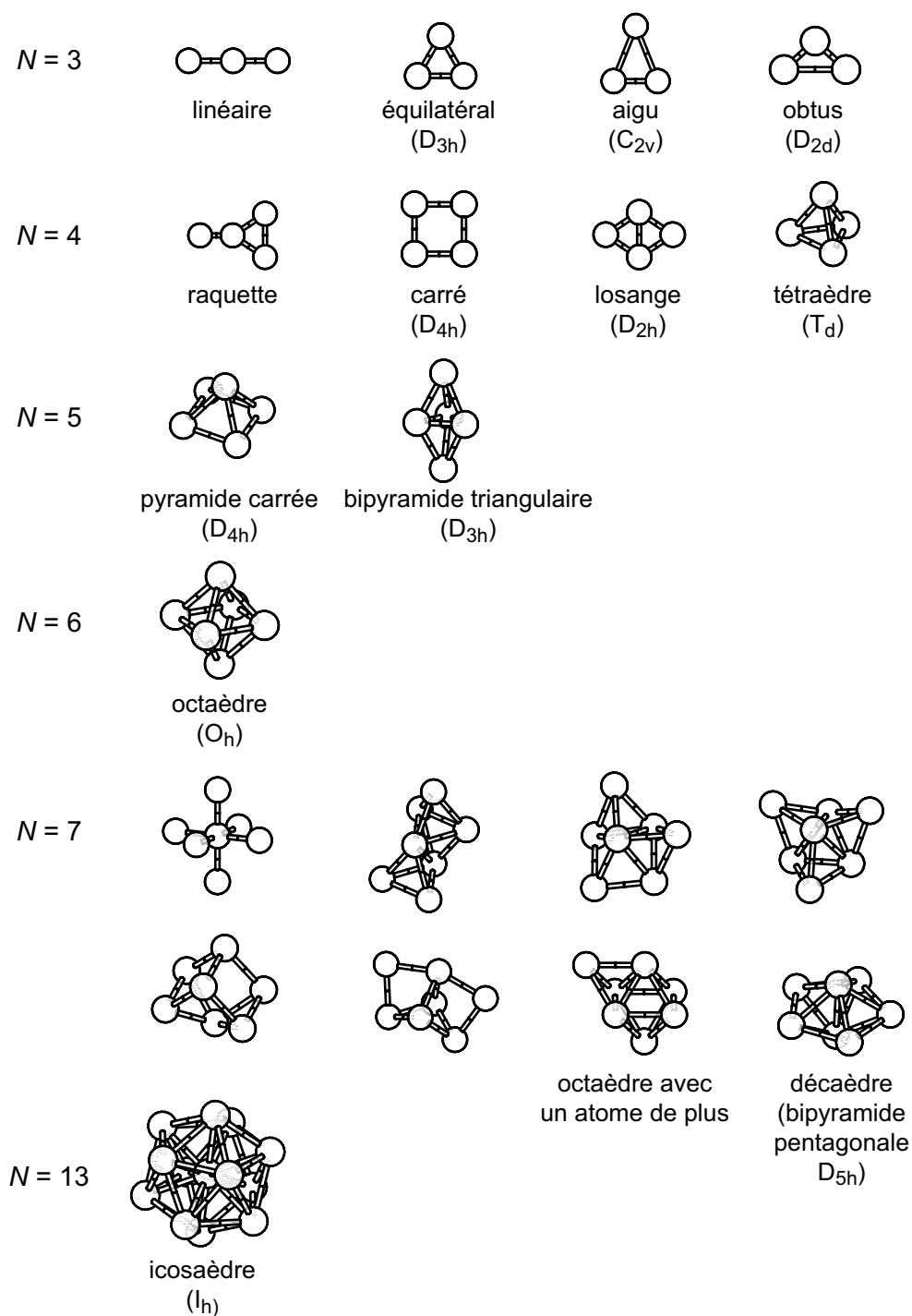


FIG. 3.13 – Les géométries d'agrégats utilisées dans notre travail. Pour quelques structures particulièrement stables, la symétrie est indiquée entre parenthèses.

topologies initiales, nous avons ainsi effectué une relaxation géométrique pour plusieurs valeurs admissibles fixées de  $S_z$ , et déterminé ensuite l'énergie de cohésion des structures stables obtenues en fonction de  $S_z$ . La figure 3.14 illustre schématiquement l'évolution attendue de l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  en fonction de la valeur de  $S_z$  imposée : compte tenu de la dégénérescence en  $S_z$  pour un état de  $\mathbf{S}$  donné, les courbes  $E_{coh} = f(S_z)$  devraient présenter un plateau constant pour  $S_z \leq S_z^{\max}$  et diminuer rapidement ensuite pour  $S_z \geq S_z^{\max}$ , la valeur critique  $S_z^{\max}$  étant en fait la projection maximale de  $\mathbf{S}$  sur l'axe quantique. La détermination de l'énergie de cohésion du plateau le plus stable ainsi que son  $S_z^{\max}$  doit permettre alors de remonter aux caractéristiques de l'état fondamental correspondant à la topologie étudiée.

En pratique, les résultats des calculs, présentés pour quelques structures pures à la figure 3.15, apparaissent différents : les plateaux horizontaux attendus sont le plus souvent inclinés et extrêmement raccourcis, voire inexistants. Ce problème est connu en DFT ; portant le nom de *contamination de spin*, il résulte du fait que les fonctionnelles d'énergie d'échange-corrélation actuellement utilisées, approchées, sont incapables par construction de prendre en compte la dépendance correcte suivant les nombres quantiques  $\mathbf{S}$ ,  $S_z$ , etc... Cette prise en compte nécessiterait une dépendance beaucoup plus fine de la fonctionnelle vis-à-vis de la densité électronique que celle réalisée actuellement dans les fonctionnelles approchées dont nous disposons. En conséquence, l'énergie de cohésion calculée pour une valeur de  $S_z$  donnée peut contenir des contributions plus ou moins stabilisantes provenant d'états de spins  $\mathbf{S}$  différents. Ce phénomène est à l'origine de l'évolution croissante de  $E_{coh}$  pour les faibles valeurs de  $S_z$ . La valeur de  $S_z$  délimitant l'extrémité droite du plateau peut être le plus souvent considérée comme la valeur *maximale* admissible  $S_z^{\max}$  : à moins qu'un état moins stable de spin  $\mathbf{S}$  plus élevé soit situé très proche en énergie,  $E_{coh}$  décroît ensuite rapidement pour  $S_z \geq S_z^{\max}$ . Il semble toutefois difficile de conclure quant à l'existence d'états dégénérés de spins  $\mathbf{S}$  inférieurs.

La détermination de  $S_z^{\max}$  peut être difficile : dans certains cas, notamment pour l'agrégat  $\text{Co}_{13}$  icosaédrique, l'extrémité droite du plateau n'est pas clairement marquée ; de plus, selon la fonctionnelle utilisée,  $S_z^{\max}$  n'est pas forcément la valeur de  $S_z$  qui maximise l'énergie de cohésion. Nous présentons à la figure 3.16 des courbes  $E_{coh} = f(S_z)$  pour les agrégats icosaédriques purs étudiés dans différentes approximations de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation : LDA et GGA ; dans ce dernier cas, les deux formules d'interpolation a et b déjà mentionnées dans ce chapitre sont comparées. Conformément à nos précédentes observations, les performances de la fonctionnelle GGA PW91 apparaissent plutôt bonnes, et nettement meilleures que celles de la LDA ; la formule d'interpolation n'influe pas sur la détermination du moment magnétique optimal. Par la suite, à défaut de précision, les résultats pour les petits agrégats seront donnés pour la fonctionnelle GGA-b.

En résumé, la recherche du moment magnétique optimal est complexe ; pour chacune des topologies envisagées, nous devons procéder par optimisation de la géométrie pour différentes valeurs imposées de  $S_z$ . L'interprétation des courbes  $E_{coh} = f(S_z)$  demande une certaine précaution, mais nous verrons dans les paragraphes suivants que nos résultats sont en bon accord avec les calculs antérieurs, qu'il s'agisse de calculs DFT ou autres, et avec les quelques rares valeurs expérimentales.

### 3.3.2 Agrégats $\text{Co}_N$

Nos résultats pour les agrégats  $\text{Co}_N$  ( $N = 2 - 7, 13$ ) les plus stables et ceux issus de la littérature sont rassemblés dans les tableaux 3.10 et 3.11. Pour des tailles plus grandes, on pourra se reporter par exemple à l'étude de Rodríguez-López *et al.* et aux références citées dans leur article [164]. Nous reportons la discussion de l'évolution du gap HOMO-LUMO à la section 3.3.5.

A notre connaissance il n'existe pas de données expérimentales directes concernant les tout petits agrégats de cobalt. Concernant  $\text{Co}_2$ , les estimations indirectes sont assez dispersées

| $N$ | référence | méthode       | symétrie             | $E_{coh}$ | $\bar{d}_{Co-Co}$ | $S_z$ | $\bar{\mu}_N$ |
|-----|-----------|---------------|----------------------|-----------|-------------------|-------|---------------|
| 2   |           | PAW-GGA(PW91) |                      | 1.531     | 1.96              | 4     | 2.00          |
|     | [28]      | AE-GGA(PW86)  |                      | 1.130     | 1.95              | 4     | 2.00          |
|     | [130]     | PP-GGA(PW86)  |                      | 0.433     | 1.96              | 4     | 2.00          |
|     | [11]      | AE-GGA(BP86)  |                      | 1.50      |                   | 4     | 2.00          |
|     | [207]     | AE-GGA(PW91)  |                      | 1.36      |                   | 4     | 2.00          |
|     | [175]     | CI            |                      | 0.81      | 2.56              | 4     | 2.00          |
|     | [4]       | TB            |                      |           | 2.47              | 4     | 2.00          |
| 3   |           | PAW-GGA(PW91) | $C_{2v}$ (aigu)      | 1.867     | 2.16              | 5     | 1.67          |
|     |           | PAW-GGA(PW91) | $C_{2v}$ (aigu)      | 1.853     | 2.18              | 7     | 2.33          |
|     |           | PAW-GGA(PW91) | $C_{2v}$ (obtus)     | 1.867     | 2.18              | 5     | 1.67          |
|     |           | PAW-GGA(PW91) | $C_{2v}$ (obtus)     | 1.858     | 2.18              | 7     | 2.33          |
|     | [28]      | AE-GGA(PW86)  | $D_{3h}$ (obtus)     | 1.533     | 2.16              | 5     | 1.67          |
|     | [130]     | PP-GGA(PW86)  | $D_{3h}$ (équie)     | 0.596     | 2.04              | 7     | 2.33          |
|     | [4]       | TB            | $C_{2v}$             |           | 2.55,2.69,2.69    | 7     | 2.33          |
| 4   |           | PAW-GGA(PW91) | $T_d$                | 2.341     | 2.37              | 10    | 2.50          |
|     |           | PAW-GGA(PW91) | $D_{2d}$             | 2.321     | 2.14              | 10    | 2.50          |
|     | [119]     | DV-LDA        | $T_d$                |           | 2.50*             |       | 2.20          |
|     | [28]      | AE-GGA(PW86)  | $D_{2d}$             | 1.973     | 2.45              | 10    | 2.50          |
|     | [130]     | PP-GGA(PW86)  | $T_d$                | 0.980     | 2.29              | 10    | 2.50          |
|     | [4]       | TB            | $T_d$                |           | 2.61-2.80         | 10    | 2.50          |
|     | [164]     | TB            | $T_d$                |           | 2.34              |       | 2.99          |
|     | [75]      | TB            | $D_{2h}$             |           | 2.50*             | 10    | 2.50          |
| 5   |           | PAW-GGA(PW91) | $D_{3h}$             | 2.627     | 2.18              | 13    | 2.60          |
|     | [28]      | AE-GGA(PW86)  | $D_{2d}$             | 2.128     |                   | 9     | 1.80          |
|     | [130]     | PP-GGA(PW86)  | $D_{3h}$ bipyr. tri. | 0.856     | 2.35              | 13    | 2.60          |
|     | [4]       | TB            | pyr. tétra.          |           | 2.69,2.79         | 11    | 2.20          |
|     | [164]     | TB            | $D_{3h}$             |           | 2.37              |       | 2.94          |
|     | [75]      | TB            | $D_{4h}$             |           | 2.50*             | 11    | 2.20          |
| 6   |           | PAW-GGA(PW91) | $O_h$                | 2.999     | 2.27              | 14    | 2.33          |
|     | [130]     | PP-GGA(PW86)  | $O_h$ (octaèdre)     | 1.743     | 2.28              | 14    | 2.33          |
|     | [119]     | DV-LDA        | $O_h$ (octaèdre)     |           | 2.50*             | 14    | 2.33          |
|     | [4]       | TB            | $T_d$                |           | 2.76              | 14    | 2.33          |
|     | [164]     | TB            | $O_h$                |           | 2.37              |       | 2.73          |
|     | [75]      | TB            | $O_h$                |           | 2.50*             | 14    | 2.33          |

TAB. 3.10 – Propriétés calculées de petits agrégats  $Co_N$  ( $2 \leq N \leq 6$ ) dans leur état fondamental : type de symétrie (la géométrie est le plus souvent distordue par rapport à la géométrie idéale parfaitement symétrique), énergie de cohésion  $E_{coh}$  (eV/atome), distance interatomique moyenne  $\bar{d}_{Co-Co}$  (Å), moment magnétique de spin total  $S_z$  et moment par atome  $\bar{\mu}_N$  correspondant ( $\mu_B$ /atome).

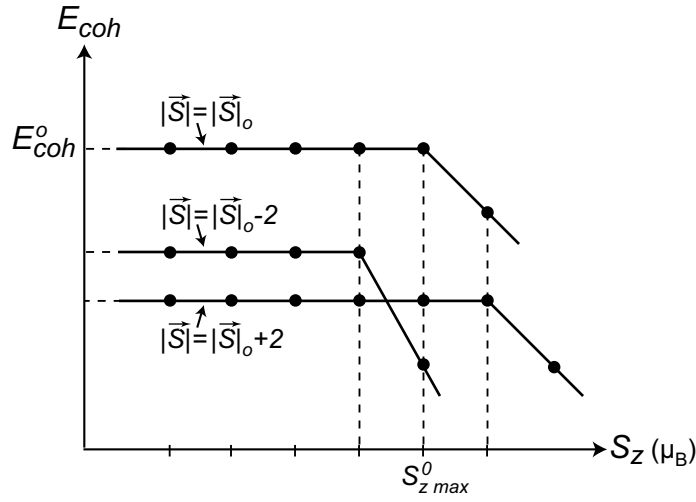


FIG. 3.14 – Evolution schématique de l'énergie de cohésion en fonction de la projection  $S_z$  du moment magnétique total de spin  $S$ , pour trois états de spin  $S$  différents, dont l'état fondamental de spin  $S_0$  et d'énergie  $E_{coh}^0$ .

| $N$ | référence | méthode       | symétrie       | $E_{coh}$ | $\bar{d}_{Co-Co}$ | $S_z$ | $\bar{\mu}_N$ |
|-----|-----------|---------------|----------------|-----------|-------------------|-------|---------------|
| 7   |           | PAW-GGA(PW91) | octaèdre       | 3.043     | 2.29              | 15    | 2.14          |
|     |           | PAW-GGA(PW91) | $D_{5h}$       | 3.017     | 2.31              | 15    | 2.14          |
|     | [164]     | TB            | $D_{5h}$       |           | 2.40              |       | 2.81          |
| 13  |           | PAW-GGA(PW91) | $I_h$          | 3.333     | 2.42              | 31    | 2.39          |
|     | [130]     | PP-GGA(PW86)  | $O_h$          | 0.942     | 2.44*             | 27    | 2.08          |
|     | [119]     | DV-LDA        | $O_h$ (fcc)    |           | 2.50*             |       | 2.11          |
|     | [119]     | DV-LDA        | $D_{3d}$ (hcp) |           | 2.50*             |       | 2.11          |
|     | [119]     | DV-LDA        | $I_h$ (icos)   |           | 2.50*             |       | 2.33          |
|     | [94]      | DV-LDA        | $I_h$ (icos)   | 6.875     | 2.33              | 31    | 2.38          |
|     | [129]     | DV- $X\alpha$ | $I_h$ (icos)   |           | 2.26              | 23/29 | 1.77/2.23     |
|     | [129]     | DV- $X\alpha$ | $O_h$ (fcc)    |           | 2.30              | 27    | 2.08          |
|     | [34]      | DV-LDA        | $O_h$ (fcc)    |           | 2.30              | 27    | 2.08          |
|     | [4]       | TB            | hcp            |           | 2.71-2.75         | 27    | 2.08          |
|     | [164]     | TB            | $I_h$          |           | 2.44              |       | 2.36          |
|     | [75]      | TB            | $O_h$          |           | 2.50*             | 27    | 2.08          |

TAB. 3.11 – Suite du tableau 3.10 pour les petits agrégats  $Co_N$  ( $N = 7, 13$ ). Les astérisques indiquent que le calcul a été fait sans relaxation avec la distance interatomique du matériau massif imposée.

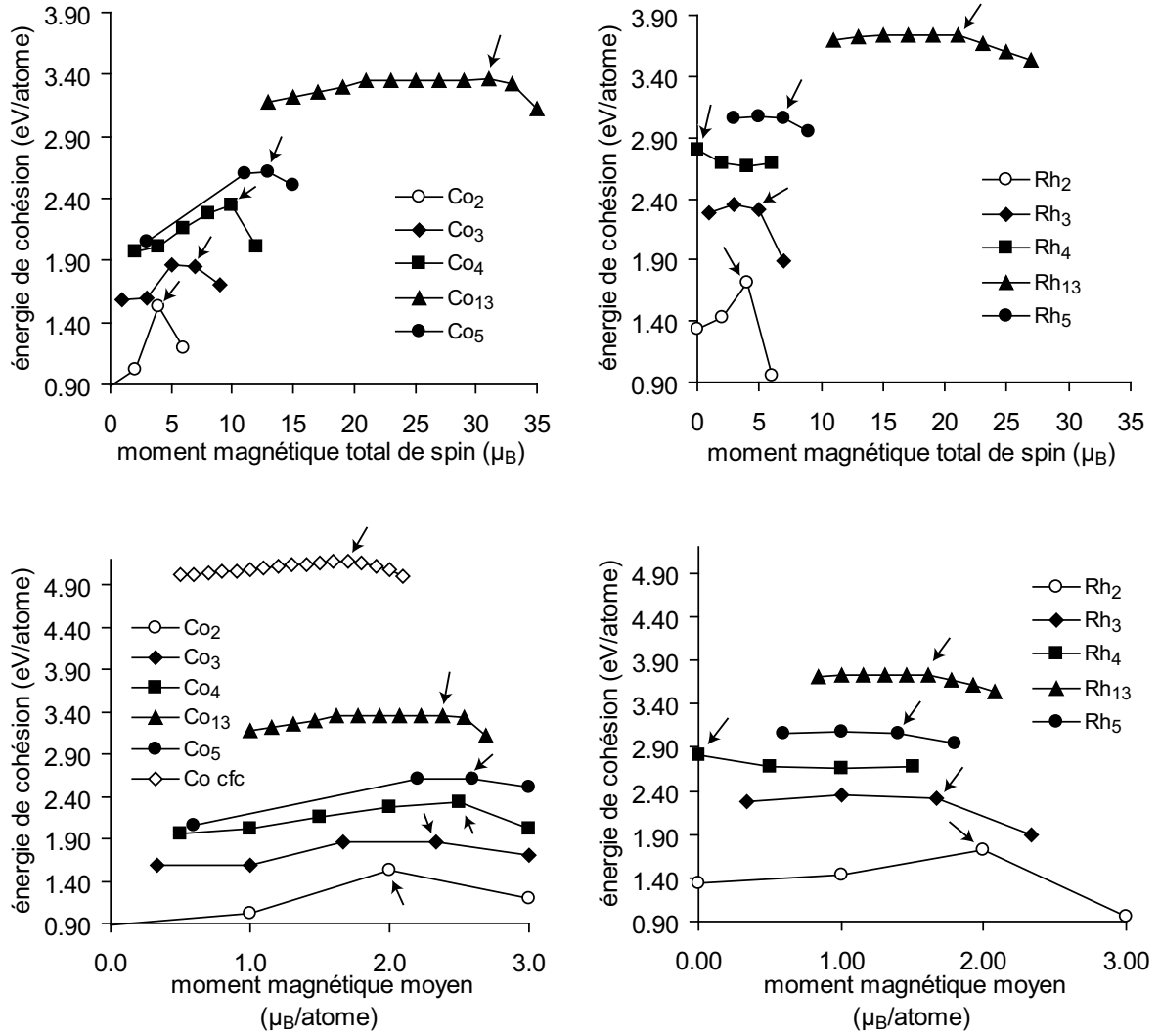


FIG. 3.15 – Energie de cohésion de quelques agrégats purs  $\text{Co}_N$  (gauche) et  $\text{Rh}_N$  (droite) en fonction du moment magnétique de spin imposé lors de la relaxation géométrique : moment total (haut), moment moyen par atome (bas). Les énergies sont calculées avec l'approximation GGA-b de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

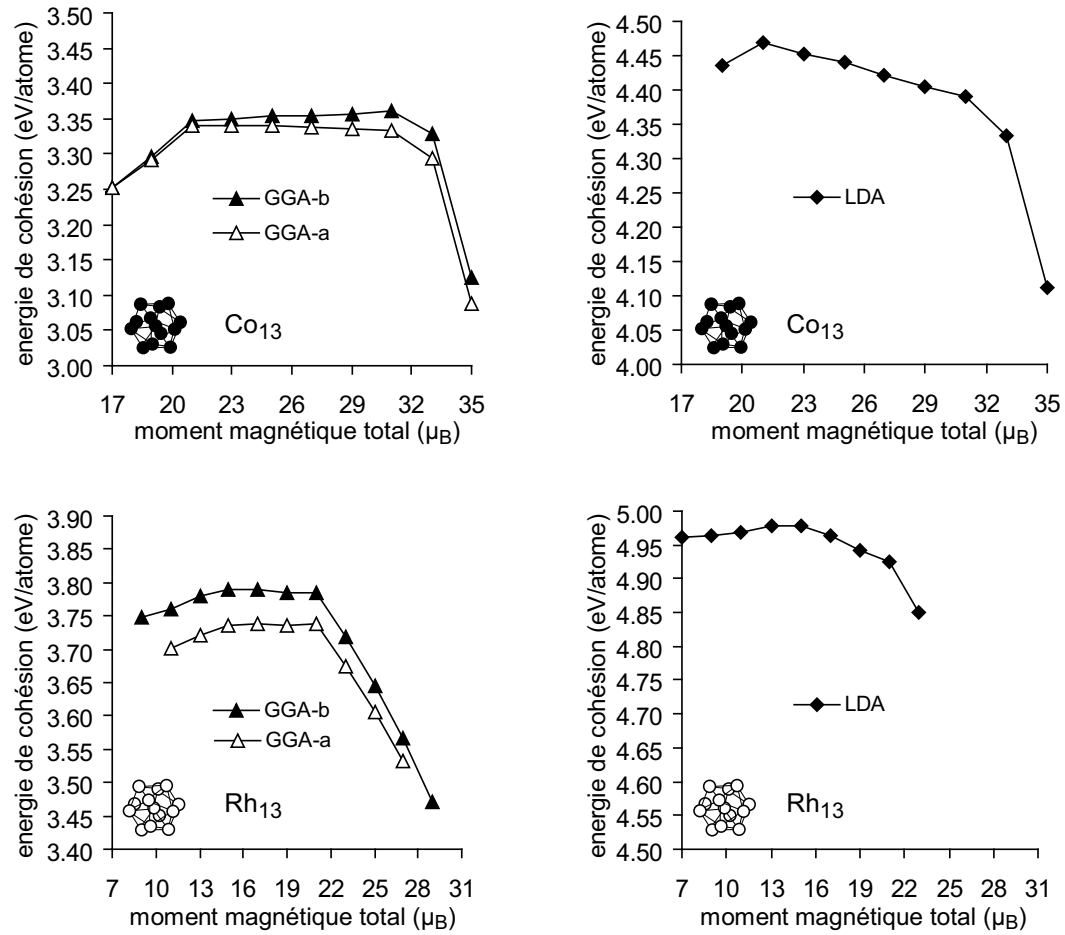


FIG. 3.16 – Energie de cohésion de Co<sub>13</sub> (haut) et Rh<sub>13</sub> (bas) en fonction du moment magnétique de spin total imposé lors de la relaxation géométrique, pour différentes approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation : GGA (gauche) et LDA (droite).

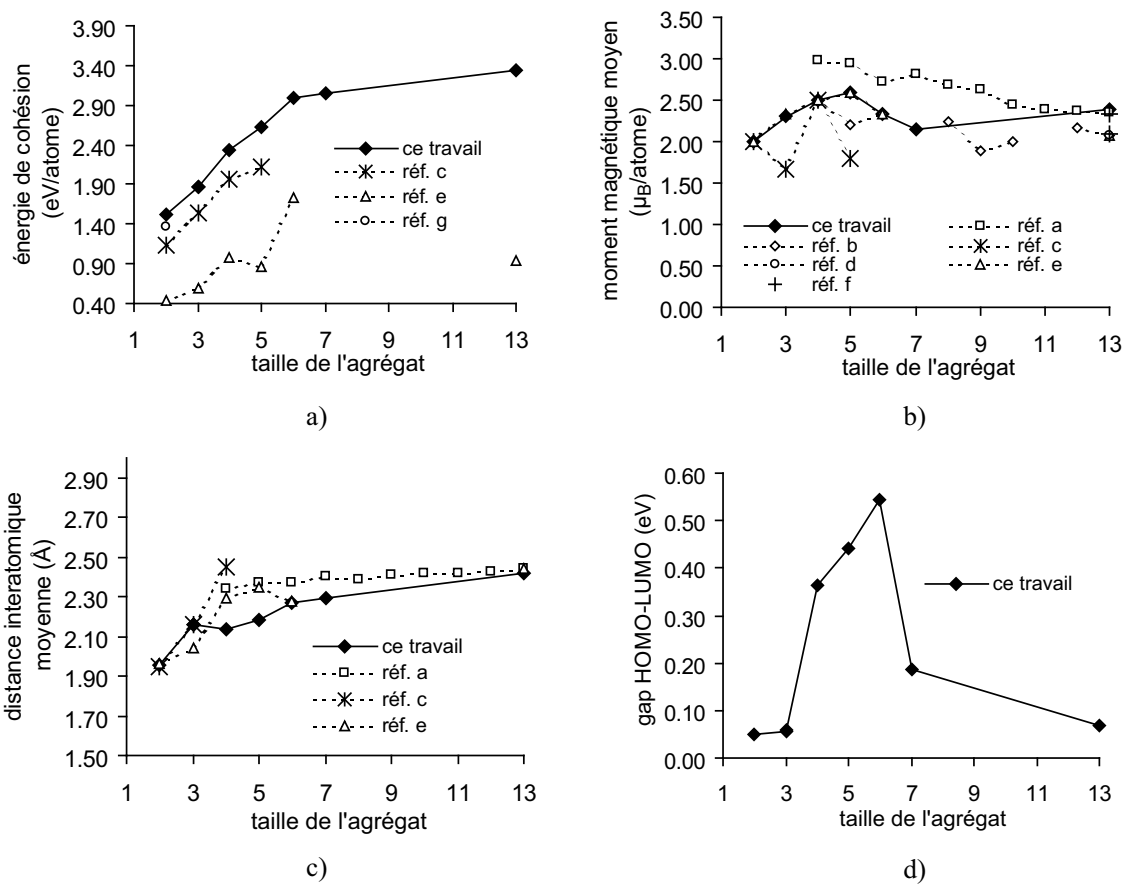


FIG. 3.17 – Comparaison de nos résultats pour  $\text{Co}_N$  ( $N \leq 13$ ) avec la littérature (voir tableaux 3.10 et 3.11). Réf. a : [164], réf. b : [75], réf. c : [28], réf. d : [4], réf. e : [130], réf. f : [119], réf. g : [207].



mais toutes semblent s'accorder sur une faible énergie de liaison : Kant et Strauss [98] l'estiment à  $0.85 \pm 0.13$  eV/atome, Hales *et al.* [79] indiquent qu'elle devrait être comprise entre 0.35 et 0.66 eV/atome. Les prédictions théoriques sont très dispersées, allant de 0.41 à 1.53 eV/atome. Un récent calcul de chimie quantique en interaction de configuration (CI), méthode censée être très précise, prédit une valeur de 0.81 eV/atome. Barden *et al.* [11] et Yanagisawa *et al.* [207] ont étudié en DFT les dimères des métaux de transition 3d dont  $\text{Co}_2$ . Leur étude indique que la fonctionnelle PW91 (que nous utilisons ici) donne des résultats en bon accord avec l'expérience pour les autres dimères 3d pour lesquels la comparaison avec l'expérience est plus aisée que  $\text{Co}_2$ . Ceci est donc un argument en faveur de la qualité de la fonctionnelle PW91. Pour  $\text{Co}_2$  comme pour les tailles suivantes décrites ci-dessous, les énergies de cohésion que nous calculons apparaissent de façon générale légèrement surestimées par rapport aux valeurs citées dans la littérature ; cette surestimation est à rapprocher de la surestimation observée dans le cas du cobalt massif : il s'agit sans doute là d'une conséquence du pseudopotentiel ou de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation utilisés. En revanche, les calculs DFT-GGA, dont les nôtres, semblent assez unanimes sur une longueur du dimère d'environ 1.96 Å, valeur inférieure à la distance calculée en CI. Les calculs en liaisons fortes, généralement ajustés de façon à reproduire les paramètres du matériau massif, prédisent une longueur plus grande, comme on pourra l'observer pour les autres tailles. Du point de vue magnétisme, tous les calculs prédisent un moment magnétique de spin égal à  $2 \mu_B$ /atome.

Salahub *et al.* [28, 90] ont réalisé une étude détaillée des petits agrégats  $\text{Co}_N$  jusqu'au pentamère, au moyen de calculs DFT-GGA tous électrons en base localisée. Mlynarski *et al.* [130] ont effectué un travail similaire dans le même formalisme théorique excepté l'utilisation d'un pseudopotentiel. Dans les deux études, toutes les géométries furent complètement optimisées. Les distorsions de Jahn-Teller ont été examinées en détail. Comme nous l'avons déjà observé pour les matériaux massifs, la comparaison de leurs résultats LDA et GGA montre que cette dernière apporte une correction, certes faible, aux propriétés énergétiques calculées.

Nos résultats pour  $\text{Co}_3$  mettent en évidence deux isomères triangulaires, l'un aigu, l'autre obtus, existant chacun avec un moment total de spin de 5 et  $7 \mu_B$ , et présentant approximativement la même énergie de cohésion. Les distances obtenues pour la structure obtuse correspondent bien aux résultats d'un autre calcul tous électrons [28]. Un calcul [130] indique également la possibilité d'une géométrie équilatérale avec un moment  $S_z = 7 \mu_B$ . Nous n'avons pas pu stabiliser cette structure qui dégénère automatiquement en triangle isocèle en raison de l'effet Jahn-Teller. La géométrie linéaire, moins coordonnée, est trouvée beaucoup moins stable (avec une différence d'énergie de l'ordre de 0.15 eV/atome) pour un moment analogue  $S_z = 7 \mu_B$ . Les moments magnétiques obtenus pour les structures triangulaires sont en accord avec des observations expérimentales de  $\text{Co}_3$  indiquant un moment de 5 ou  $7 \mu_B$  [211] ; la même étude suggère une structure équilatérale ; mais, les agrégats étant stabilisés dans une matrice de gaz rare et non libres, l'indication sur la géométrie est à prendre avec réserve.

$\text{Co}_4$  est le plus petit agrégat pouvant présenter une structure tridimensionnelle. L'état fondamental que nous déterminons est un tétraèdre distordu avec une énergie de cohésion  $E_{coh} = 2.341$  eV/atome. Nous avons également considéré les structures planes qui, moins compactes, sont moins stables : le carré parfait avec  $E_{coh} = 2.288$  eV/atome qui dégénère en losange avec  $E_{coh} = 2.321$  eV/atome. Tous ces trois isomères présentent le même moment magnétique  $S_z = 10 \mu_B$ . Nos résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature.

Pour  $\text{Co}_5$  nous n'avons considéré que deux géométries initiales : la pyramide à base carrée et la bipyramide à base triangulaire qui s'avère être l'état de plus basse énergie avec  $S_z = 13 \mu_B$ . Un autre calcul [130] prédit des résultats identiques ; d'autres concluent plutôt pour la pyramide à base carrée, éventuellement distordue, avec un moment légèrement inférieur  $S_z = 9$  ou  $11 \mu_B$ .

$\text{Co}_6$  n'a été étudié que dans sa géométrie octaédrique qui est l'état fondamental obtenu généralement dans toutes les références. La structure relaxée est légèrement distordue et présente

un moment total  $S_z = 14 \mu_B$  en accord avec la littérature.

Nous avons effectué pour  $\text{Co}_7$  une étude détaillée en considérant un grand nombre de configurations initiales topologiquement différentes représentées sur la figure 3.13. Nos calculs révèlent que l'état fondamental est une structure dérivée de l'octaèdre (octaèdre comportant un atome supplémentaire), mais la bipyramide pentagonale (décaèdre), généralement rapportée dans la littérature, n'est moins stable que de 0.026 meV/atome; toutes deux présentent un moment  $S_z = 15 \mu_B$ .

La taille de 13 atomes permet d'envisager un agrégat centré; c'est pour cette taille, pour laquelle de plus il existe des données expérimentales, que l'on trouve le plus grand nombre de références dans la littérature. Celles-ci pour la plupart indiquent que la structure la plus stable est un icosaèdre. Nous avons donc opté pour cette géométrie de haute symétrie. La littérature indique des moments magnétiques assez dispersés allant de 23 à 31  $\mu_B$ . Miura *et al.* [129] rapportent pour  $\text{Co}_{13}$  icosaédrique l'observation de deux états de géométries voisines mais de moments magnétiques différents  $S_z = 23 \mu_B$  et  $S_z = 29 \mu_B$ . Notre calcul indique que l'état le plus stable présente un moment  $S_z = 31 \mu_B$ , mais nous observons que la courbe  $E_{coh} = f(S_z)$  présente un plateau net de  $S_z = 25$  à  $S_z = 31 \mu_B$ , la différence d'énergie entre les deux extrémités n'étant que de 0.012 eV/atome. Etant donné la contamination de spin observée pour les agrégats plus petits (figure 3.15), il semble peu probable que ce plateau soit l'indication que pour cette géométrie spécifiquement la fonctionnelle PW91 approchée se rapproche de la fonctionnelle idéale; plutôt, ceci suggère que la possibilité d'isomères de multiplicités de spin différentes n'est pas à exclure, ce qui pourrait expliquer la diversité des résultats trouvés dans la littérature. La comparaison des résultats pour  $\text{Co}_{13}$  démontre par ailleurs l'influence de la symétrie sur les propriétés magnétiques : en particulier, il ressort que sauf cas particuliers (comme par exemple  $\text{Rh}_4$  présenté ci-après) le moment magnétique est d'autant plus élevé que la symétrie de l'agrégat est élevée; Li et Gu [119] déterminent par exemple  $\bar{\mu}_{I_h} \geq \bar{\mu}_{O_h} \geq \bar{\mu}_{D_{3d}}$ .

L'utilisation de la méthode des liaisons fortes permet d'accéder à des tailles beaucoup plus grandes. Andriotis et Menon [4] ont étudié dans le formalisme des liaisons fortes de petites particules  $\text{Co}_N$  ayant jusqu'à  $N = 169$  atomes, en prenant en compte les relaxations géométriques. Les paramètres de leur modèle ont été ajustés sur le matériau massif et sur l'énergie de cohésion du dimère. Rodríguez-López *et al.* [164] ont réalisé une recherche globale des structures les plus stables en utilisant un potentiel semi-empirique dérivé de la méthode des liaisons fortes dans l'approximation du second moment et ajusté sur les propriétés du cobalt massif. Un algorithme génétique a permis d'optimiser la géométrie jusqu'à des tailles élevées ( $4 \leq N \leq 60$ ) puis le calcul des moments magnétiques a été effectué en liaisons fortes. Ces auteurs observent une préférence pour la géométrie icosaédrique dans la plupart des agrégats, avec quelques structures hcp et cfc pour certaines tailles (voir figure 3.18).

### 3.3.3 Agrégats $\text{Rh}_N$

Nos résultats pour les agrégats  $\text{Rh}_N$  ( $N = 2 - 7, 13, 38$ ) les plus stables et ceux issus de la littérature sont rassemblés dans les tableaux 3.12 et 3.13.

A l'instar de  $\text{Co}_2$ , une dispersion relativement grande est observée pour les résultats concernant  $\text{Rh}_2$ . L'énergie de cohésion calculée va de valeurs très faibles obtenues en CI à des valeurs plus élevées obtenues en DFT. Notre valeur conduit à un écart d'environ 20% avec la valeur expérimentale de 1.46 eV/atome. L'accord est meilleur sur la géométrie : nous trouvons une longueur de liaison de 2.21 Å qui est très proche de la valeur expérimentale de 2.28 Å. Du point de vue du magnétisme, toutes les sources s'accordent sur un moment total  $S_z = 4 \mu_B$ .

Contrairement à  $\text{Co}_3$ , la géométrie optimale de  $\text{Rh}_3$  est équilatérale dans nos calculs, avec un moment  $S_z = 3 \mu_B$ . Nous n'avons pas pu stabiliser de structure isocèle. La chaîne linéaire, moins coordonnée, est beaucoup moins stable de 0.361 eV/atome et présente un moment

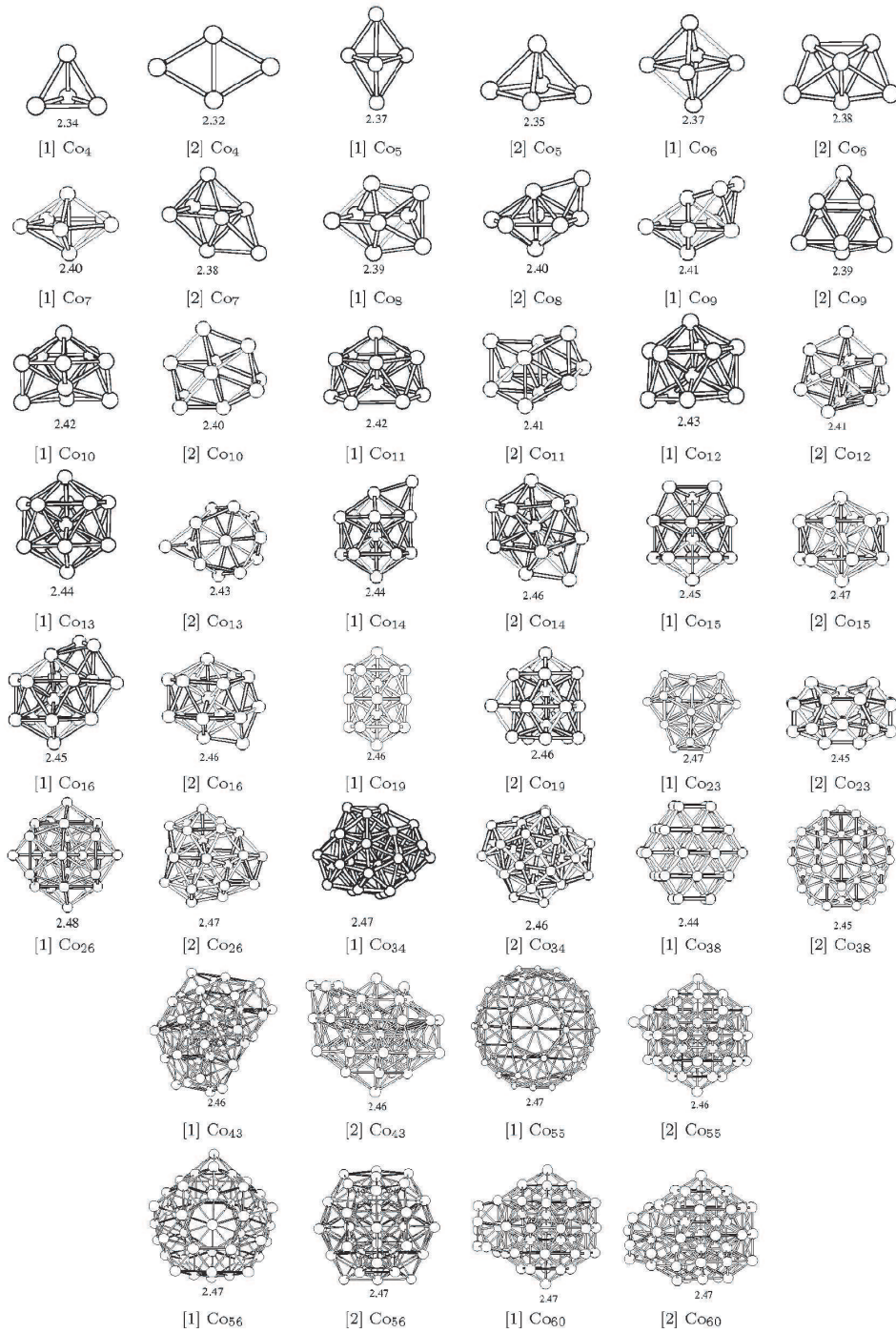


FIG. 3.18 – Géométries optimales des agrégats  $\text{Co}_N$  déterminées par Rodríguez-López *et al.* [164]. L'état fondamental est noté [1] et le premier état excité [2]. Les nombres indiqués sous les structures indiquent la longueur de liaison moyenne en Å.

| $N$ | référence | méthode       | symétrie | $E_{coh}$ | $\overline{d}_{Rh-Rh}$ | $S_z$ | $\overline{\mu}_N$ |
|-----|-----------|---------------|----------|-----------|------------------------|-------|--------------------|
| 2   |           | PAW-GGA(PW91) |          | 1.749     | 2.21                   | 4     | 2.00               |
|     | [174]     | CI            |          | 0.43      | 2.86                   | 4     | 2.00               |
|     | [9]       | CI            |          | 1.05      | 2.28                   | 4     | 2.00               |
|     | [88]      | CI            |          | 0.75      | 2.67                   | 4     | 2.00               |
|     | [95]      | DV-DFT-LDA    |          | 1.52      | 2.31                   | 4     | 2.00               |
|     | [81]      | DFT-GGA       |          |           | 2.56                   | 4     | 2.00               |
|     | [31]      | DFT-GGA       |          | 1.38      | 2.33                   | 4     | 2.00               |
|     | [134]     | DFT-GGA       |          | 1.51      | 2.26                   | 4     | 2.00               |
|     | [162]     | DFT-GGA       |          | 1.88      | 2.34                   | 4     | 2.00               |
| 3   | [73]      | Expt.         |          | 1.46      | 2.28                   | 4     | 2.00               |
|     |           | PAW-GGA(PW91) | équi     | 2.354     | 2.37                   | 3     | 1.00               |
|     | [95]      | DV-DFT-LDA    | $C_{2v}$ | 2.26      | 2.46,2.46,2.34         | 3     | 1.00               |
|     | [47]      | CI            | $C_{2v}$ | 2.72      | 2.53,2.53,2.60         | 3     | 1.00               |
|     | [45]      | CI            | $C_{2v}$ | 3.59      | 2.60,2.60,2.23         | 5     | 1.67               |
|     | [31]      | DFT-GGA       | $C_{2v}$ | 1.95      | 2.64,2.64,2.44         | 5     | 1.67               |
|     | [31]      | DFT-GGA       | $D_{3h}$ | 1.94      | 2.42                   | 3     | 1.00               |
|     | [134]     | DFT-GGA       | $C_{2v}$ | 1.94      | 2.53,2.53,2.40         | 5     | 1.67               |
|     | [134]     | DFT-GGA       | $D_{3h}$ | 1.99      | 2.42                   | 3     | 1.00               |
| 4   | [162]     | DFT-GGA       | $C_{2v}$ | 2.37      | 2.52,2.52,2.48         | 5     | 1.67               |
|     | [162]     | DFT-GGA       | $D_{3h}$ | 2.35      | 2.45                   | 3     | 1.00               |
|     |           | PAW-GGA(PW91) | $T_d$    | 2.802     | 2.45                   | 0     | 0.00               |
|     |           | PAW-GGA(PW91) | $D_{4h}$ | 2.772     | 2.33                   | 4     | 1.00               |
|     | [95]      | DV-DFT-LDA    | $T_d$    | 2.95      | 2.48                   | 0     | 0.00               |
|     | [31]      | DFT-GGA       | $T_d$    | 2.42      | 2.50                   | 0     | 0.00               |
|     | [31]      | DFT-GGA       | $D_{4h}$ | 2.37      | 2.39                   | 4     | 1.00               |
|     | [134]     | DFT-GGA       | $T_d$    | 2.41      | 2.49                   | 0     | 0.00               |
|     | [134]     | DFT-GGA       | $D_{4h}$ | 2.35      | 2.38                   | 4     | 1.00               |
|     | [162]     | DFT-GGA       | $T_d$    | 2.91      | 2.50                   | 0     | 0.00               |
|     | [162]     | DFT-GGA       | $D_{4h}$ | 2.79      | 2.40                   | 4     | 1.00               |
|     | [1]       | TB            | $T_d$    | 2.71      | 2.62                   | 0     | 0.00               |

TAB. 3.12 – Idem que les tableaux 3.10 et 3.11 dans le cas des petits agrégats  $Rh_N$  ( $N = 2, 3, 4$ ) les plus stables.

| $N$ | référence | méthode       | symétrie          | $E_{coh}$ | $\bar{d}_{Rh-Rh}$ | $S_z$ | $\bar{\mu}_N$   |
|-----|-----------|---------------|-------------------|-----------|-------------------|-------|-----------------|
| 5   |           | PAW-GGA(PW91) | $D_{4h}$          | 3.074     | 2.48              | 7     | 1.40            |
|     | [95]      | DV-DFT-LDA    | $D_{3h}$          | 3.060     | 2.52              | 3     | 0.60            |
|     | [31]      | DFT-GGA       | $D_{4h}$          | 2.70      | 2.65,3.44         | 5     | 1.00            |
|     | [31]      | DFT-GGA       | $D_{4h}$          | 2.69      | 2.66,3.50         | 7     | 1.40            |
|     | [162]     | DFT-GGA       | $D_{4h}$          | 3.11      | 2.46,2.57         | 5     | 1.00            |
|     | [162]     | DFT-GGA       | $D_{4h}$          | 3.13      | 2.48,2.63         | 7     | 1.40            |
|     | [1]       | TB            | $D_{3h}$          | 2.95      | 2.63              | 3     | 0.59            |
| 6   |           | PAW-GGA(PW91) | $D_{4h}$ octaèdre | 3.240     | 2.51              | 0     | 0.00            |
|     |           | PAW-GGA(PW91) | octaèdre déf.     | 3.245     | 2.54              | 6     | 1.00            |
|     | [95]      | DV-DFT-LDA    | octaèdre $O_h$    | 3.456     | 2.54              | 0     | 0.00            |
|     | [162]     | DFT-GGA       | $D_{4h}$          | 3.28      | 2.60,2.56         | 0     | 0.00            |
|     | [162]     | DFT-GGA       | $D_{4h}$          | 3.27      |                   | 6     | 1.00            |
|     | [120]     | DFT-LDA       | $O_h$             | 3.32      | 2.63              | 0     | 0.00            |
|     | [1]       | TB            | $O_h$             | 3.17      | 2.63              |       | 0.99            |
| 7   |           | PAW-GGA(PW91) | $D_{5h}$          | 3.347     | 2.58              | 13    | 1.86            |
|     |           | PAW-GGA(PW91) | octaèdre          | 3.348     | 2.53              | 5     | 0.71            |
|     | [95]      | DV-DFT-LDA    | $D_{5h}$          | 3.433     | 2.58              | 9     | 1.28            |
|     | [162]     | DFT-GGA       | $D_{5h}$          | 3.33      | 2.56              | 9     | 1.29            |
|     | [162]     | DFT-GGA       | octaèdre          | 3.32      | 2.56              | 9     | 1.29            |
|     | [1]       | TB            | $D_{5h}$          | 3.31      | 2.65              |       | 1.04            |
| 13  |           | PAW-GGA(PW91) | icos              | 3.785     | 2.67              | 21    | 1.62            |
|     | [96]      | DV-DFT-LDA    | icos $I_h$        | 4.010     | 2.66              | 15    | 1.15            |
|     | [120]     | DFT-LDA       | $O_h$             | 3.45      | 2.66              | 9     | 0.692           |
|     | [162]     | DFT-GGA       | icos $I_h$        | 3.65      | 2.69              | 15    | 1.15            |
|     | [163]     | DV-DFT-LDA    | icos $I_h$        | 3.277     | 2.56              | 21    | 1.62            |
|     | [1]       | TB            | icos $I_h$        | 3.89      | 2.68              | 15    | 1.15            |
|     | [36]      | expérience    |                   |           |                   |       | $0.48 \pm 0.02$ |
| 38  |           | PAW-GGA(PW91) | polytétra         | 4.311     | 2.67              | 2     | 0.05            |
| 43  | [120]     | DFT-LDA       | fcc $O_h$         | 4.36      | 2.65              |       | 0.02            |

TAB. 3.13 – Suite du tableau 3.12 dans le cas des petits agrégats  $Rh_N$  ( $N = 5 - 7, 13, 38$ ) les plus stables.

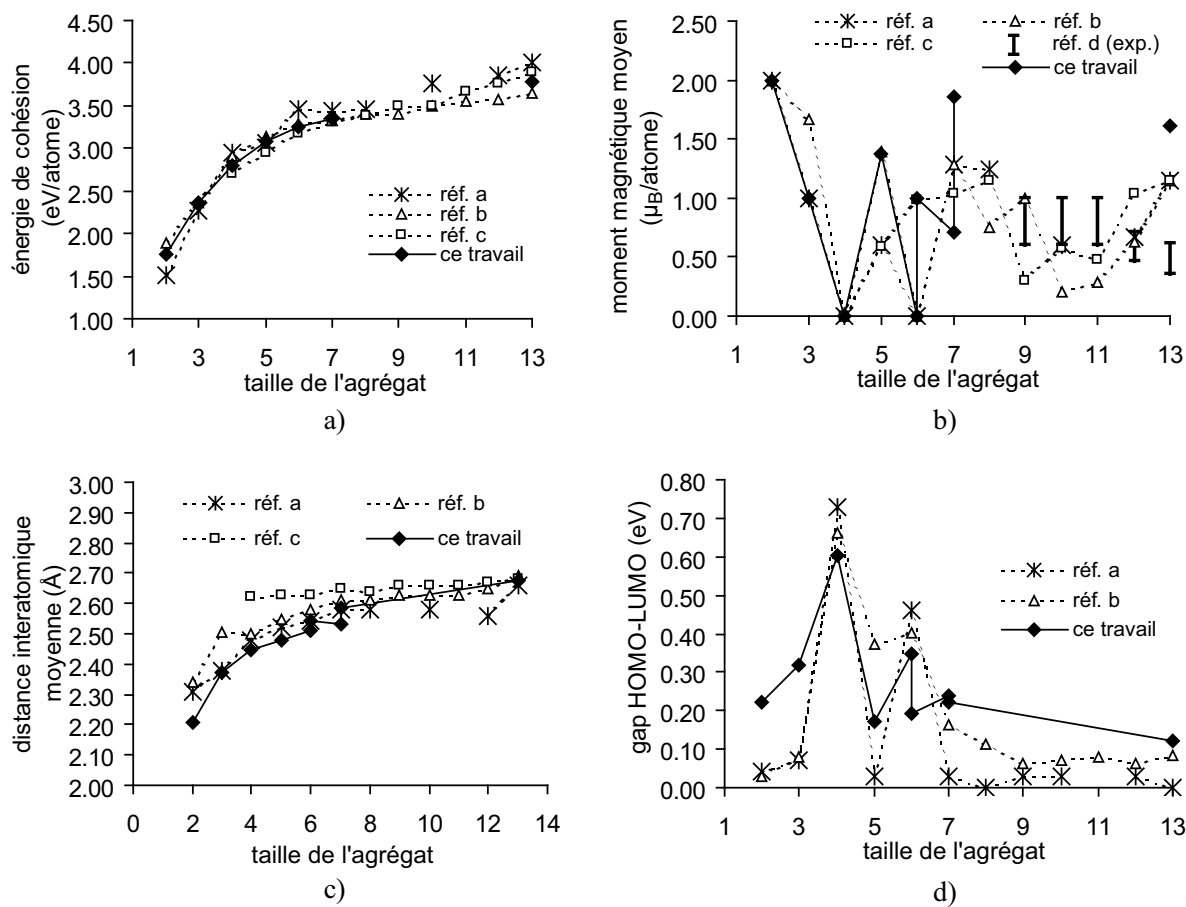


FIG. 3.19 – Comparaison de nos résultats pour  $Rh_N$  ( $N \leq 13$ ) avec la littérature (voir tableaux 3.12 et 3.13). Réf. a : [95], réf. b : [162], réf. c : [1], réf. d : [36].

magnétique inférieur égal à  $S_z = 1 \mu_B$ . Cette tendance est surprenante puisque le magnétisme est censé être plus développé dans les structures présentant une faible coordinence. D'autres études théoriques antérieures déterminent de même un état fondamental équilatéral de moment  $S_z = 3 \mu_B$ , comme celle de Nayak *et al.* [134]; ces auteurs ont en particulier vérifié que leurs calculs tous électrons décrivent correctement l'état fondamental de l'atome Rh. D'autres auteurs observent également un isomère dont la géométrie est un isocèle aigu, possédant un moment magnétique  $S_z = 5 \mu_B$ . Cet isomère est trouvé selon les références tantôt plus stable que son homologue équilatéral, tantôt moins stable. Les différences d'énergie restent cependant très faibles (0.01-0.05 eV/atome). Expérimentalement, Van Zee *et al.* ont étudié des trimères de Rh stabilisés dans une matrice de gaz rare et déterminent un moment magnétique de 5 ou 7  $\mu_B$ , ainsi qu'une géométrie vraisemblablement équilatérale [211]. La comparaison avec les résultats théoriques demande cependant des précautions, puisque des effets de contraintes induites par la matrice sont susceptibles de stabiliser des états différents de ceux déterminés par le calcul pour des agrégats libres.

La structure optimale de  $\text{Rh}_4$  est une structure compacte tridimensionnelle, comme  $\text{Co}_4$ . Tous les calculs antérieurs ainsi que les nôtres s'accordent en faveur d'un état fondamental non magnétique; dans notre étude, le premier état magnétique avec  $S_z = 2 \mu_B$  est éloigné de 0.116 eV/atome. Tous les calculs observent également la présence d'un état voisin magnétique avec  $S_z = 4 \mu_B$  et de structure carrée. Dans notre étude, cet isomère carré magnétique est 0.03 eV/atome moins stable. Ceci souligne la forte dépendance des propriétés magnétiques des agrégats  $\text{Rh}_N$  avec leur géométrie.

Pour  $\text{Rh}_5$ , nous obtenons une structure optimale en forme de pyramide à base carrée présentant un moment  $S_z = 7 \mu_B$ . Cette géométrie est en accord avec la plupart des calculs antérieurs. Reddy *et al.* [162] prédisent également un moment de 7  $\mu_B$  dans l'état fondamental; dans leur travail comme dans le nôtre, l'état  $S_z = 5 \mu_B$  est très proche (0.02 eV/atome). Seuls Jinlong *et al.* par un ancien calcul DFT-LDA et Aguilera-Granja *et al.* en liaisons fortes obtiennent une géométrie optimale en forme de bipyramide à base triangulaire avec  $S_z = 3 \mu_B$ .

Nous n'avons considéré que la géométrie octaédrique pour  $\text{Rh}_6$ . Nous obtenons un moment magnétique optimal  $S_z = 6 \mu_B$ , mais nous remarquons la présence d'un isomère non magnétique séparé seulement de 0.005 eV/atome. Ces deux isomères magnétiques sont inversés dans les autres calculs DFT antérieurs, avec des différences d'énergie également très faibles (0.01 eV/atome chez Reddy *et al.* [162]).

Pour  $\text{Rh}_7$ , nous obtenons deux géométries possédant la même énergie de cohésion (à 1 meV/atome près) mais des propriétés magnétiques très différentes : la structure dérivée de l'octaèdre avec  $S_z = 5 \mu_B$  et la bipyramide pentagonale avec  $S_z = 13 \mu_B$ . Ces deux structures sont également rapportées comme très proches en énergie dans la littérature [162], mais plusieurs références indiquent un moment magnétique optimal de  $S_z = 9 \mu_B$ .

Une structure icosaédrique est généralement décrites comme l'état fondamental de  $\text{Rh}_{13}$ . Reddy *et al.* [162] ont effectué une recherche des géométries les plus stables par dynamique moléculaire avec un potentiel semi-empirique puis ont réoptimisé en DFT les structures obtenues. Des moments allant de 15 à 21  $\mu_B$  sont rapportés; nous écartons la valeur de 9  $\mu_B$  calculée en DFT-LDA puisque cette dernière n'est pas très fiable quant aux propriétés magnétiques. Comme pour  $\text{Co}_{13}$ , nos calculs font apparaître un plateau dans la courbe  $E_{coh} = f(S_z)$  entre  $S_z = 15 \mu_B$  et  $S_z = 21 \mu_B$ , avec une différence d'énergie de 2 meV/atome. Comme nous l'avons déjà souligné pour  $\text{Co}_{13}$ , ceci semble ainsi suggérer l'existence de plusieurs isomères de multiplicités de spin différentes.

Nous avons également effectué un calcul analogue pour un agrégat beaucoup plus gros comportant 38 atomes. Le choix de cette taille a été fait suite à des études expérimentales au CEMES portant sur des particules de Rh synthétisées par des voies de chimie douce et stabilisées dans une matrice polymère. L'étude par diffusion de rayons X aux grands angles

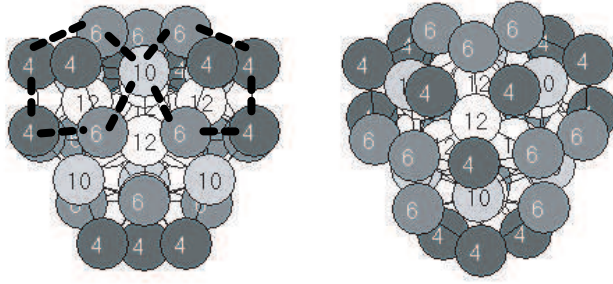


FIG. 3.20 – Géométrie relaxée de l'agrégat  $\text{Rh}_{38}$  et coordinences atomiques locales, sous deux vues différentes. Les niveaux de gris reprennent les valeurs de coordinence. Noter les symétries d'ordre 5 découlant de la structure polytétraédrique originale de cet agrégat (indiquées en pointillés à gauche).

(WAXS, de l'anglais *Wide Angle X-ray Scattering*) a permis d'élaborer un modèle géométrique rendant bien compte des mesures : c'est ce modèle géométrique, polytétraédrique, comportant 38 atomes, que nous avons utilisé comme géométrie initiale dans notre calcul. La figure 3.20 illustre la géométrie relaxée de l'agrégat qui conserve ses symétries d'ordre 5 découlant de sa structure polytétraédrique ; la figure précise également les coordinences locales observées au sein de l'agrégat : en raison de sa taille, nous avons là un bon modèle d'agrégat qui présente en son cœur un environnement de type massif avec une coordinence 12. Nous obtenons après relaxation complète un moment magnétique total  $S_z = 2 \mu_B$  (soit  $\bar{\mu}_{38} = 0.05 \mu_B/\text{atome}$ ). Cette faible valeur correspond au fait que cette taille de 38 atomes est proche de la taille critique de disparition du magnétisme des petites particules de rhodium ; Cox *et al.* [36] ont mesuré par exemple  $\bar{\mu}_{34} = 0.16 \pm 0.13 \mu_B/\text{atome}$ . Nous reviendrons plus en détail au chapitre 6 sur cet agrégat comme un premier pas vers un modèle des particules de taille expérimentale.

### 3.3.4 Agrégats $\text{Pt}_N$

Nos résultats pour les agrégats  $\text{Pt}_N$  ( $N = 2 - 6, 13$ ) les plus stables et ceux issus de la littérature sont rassemblés dans le tableau 3.14. A notre connaissance, très peu de calculs ou d'expériences ont été menés sur de petits agrégats de platine, ce qui rend difficile la comparaison de nos observations avec d'autres résultats.

Toutes les sources s'accordent sur le moment magnétique  $\text{Pt}_2$  égal à  $S_z = 2 \mu_B$ . L'énergie de cohésion que nous calculons est en bon accord avec un calcul DFT-GGA utilisant la même fonctionnelle mais employant une base localisée. L'écart avec la valeur expérimentale est d'environ 20%. La longueur de liaison calculée est voisine des prédictions utilisant le même cadre théorique, et intermédiaire entre deux valeurs mesurées expérimentalement ; le large écart entre ces dernières souligne l'incertitude associée aux mesures expérimentales. Comme  $\text{Rh}_3$ , l'état fondamental de  $\text{Pt}_3$  est un triangle équilatéral, en accord avec un calcul précédent. Mais nous trouvons l'état fondamental non magnétique, alors que le calcul antérieur prédit un moment total  $S_z = 2 \mu_B$ . Les agrégats  $\text{Pt}_4$  à  $\text{Pt}_6$  sont trouvés tous magnétiques avec un moment  $\bar{\mu} = 0.6 - 1.0$ .  $\text{Pt}_{13}$  présente un état stable non magnétique, mais celui-ci est très voisin en énergie (6 meV/atome) d'un état magnétique avec  $S_z = 8 \mu_B$  ; ces deux états sont reliés par un plateau en énergie analogue à nos précédentes observations sur  $\text{Co}_{13}$  et  $\text{Rh}_{13}$ . L'état à l'extrémité droite de  $S_z = 8 \mu_B$  est prédit comme l'état fondamental par un calcul DFT-GGA utilisant la fonctionnelle PBE [201], et une autre étude calcule un moment optimal de  $S_z = 6 \mu_B$  [6]. Comme précédemment, nous n'excluons donc pas la présence de plusieurs isomères de multiplicités de spin différentes.



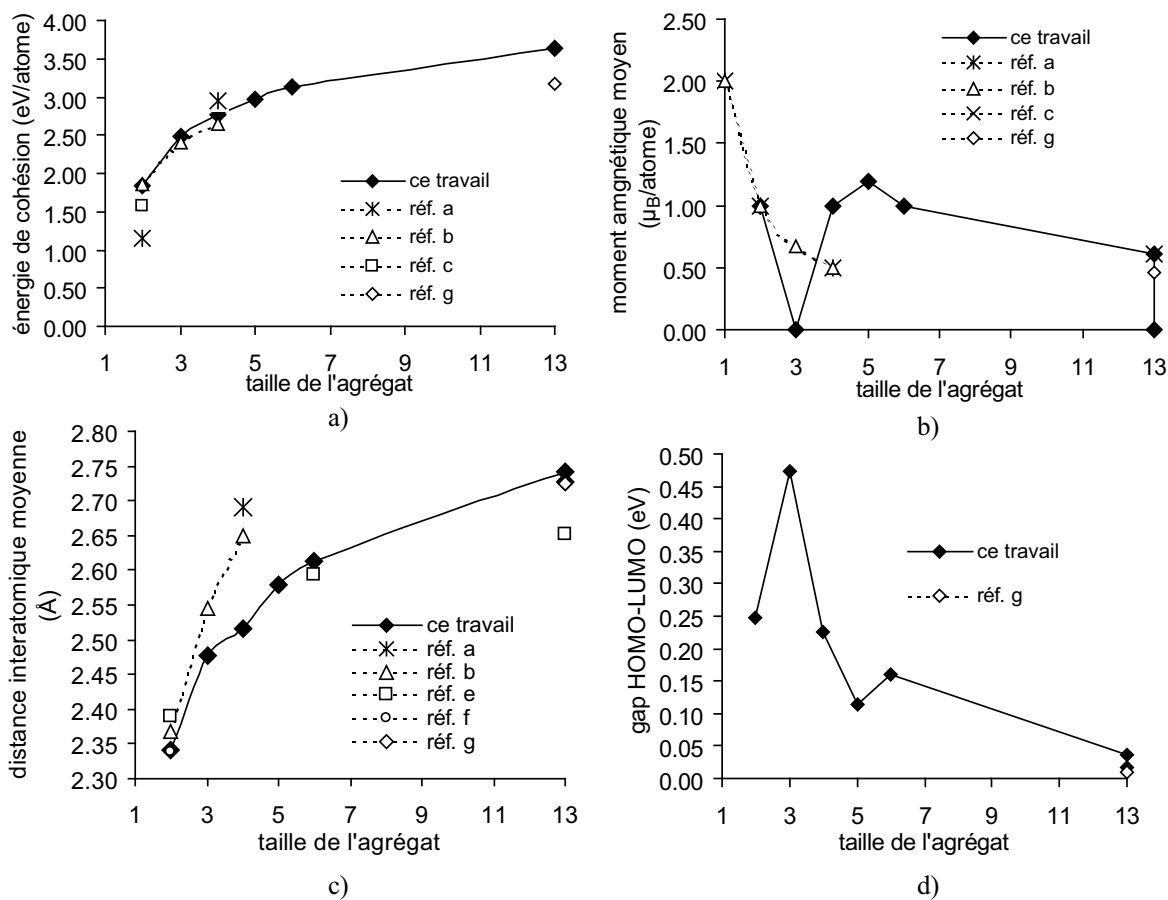


FIG. 3.21 – Comparaison de nos résultats pour  $Pt_N$  ( $N \leq 13$ ) avec la littérature (voir tableau 3.14). Réf. a : [46], réf. b : [63], réf. c : [184], réf. d : [201], réf. e : [5], réf. f : [133].

| $N$ | référence | méthode              | symétrie   | $E_{coh}$ | $\bar{d}_{Rh-Rh}$ | $S_z$ | $\bar{\mu}_N$ |
|-----|-----------|----------------------|------------|-----------|-------------------|-------|---------------|
| 2   |           | PAW-GGA(PW91)        |            | 1.841     | 2.21              | 2     | 1.00          |
|     | [46]      | CI                   |            | 1.16      |                   | 2     | 1.00          |
|     | [63]      | ADF-DFT-GGA(PW91)    |            | 1.85      | 2.369             | 2     | 1.00          |
|     | [5]       | AE-DFT-GGA(PW91)     |            |           | 2.389             |       |               |
|     | [184]     | expérience           |            | 1.570     | 2.593             |       |               |
|     | [133]     | expérience           |            |           | 2.34              |       |               |
| 3   |           | PAW-GGA(PW91)        |            | 2.487     | 2.21              | 0     | 0.00          |
|     | [63]      | ADF-DFT-GGA(PW91)    | $D_{3h}$   | 2.41      | 2.544             | 2     | 0.67          |
| 4   |           | PAW-GGA(PW91)        |            | 2.772     | 2.21              | 4     | 1.00          |
|     | [46]      | CI                   |            | 2.95      | 2.696             | 2     | 0.50          |
|     | [63]      | ADF-DFT-GGA(PW91)    | 3D         | 2.65      | 2.649             | 2     | 0.50          |
| 5   |           | PAW-GGA(PW91)        |            | 2.973     | 2.21              | 6     | 1.20          |
| 6   |           | PAW-GGA(PW91)        |            | 3.136     | 2.21              | 6     | 1.00          |
|     | [5]       | AE-DFT-GGA(PW91)     | octa       |           | 2.593             |       |               |
| 13  |           | PAW-GGA(PW91)        | ico        | 3.645     | 2.73              | 0     | 0.00          |
| 13  |           | PAW-GGA(PW91)        | ico        | 3.639     | 2.74              | 8     | 0.62          |
|     | [201]     | PP-DFT-GGA(PBE)      | ico        |           | 2.645             | 8     | 0.62          |
|     | [5]       | AE-DFT-GGA(PW91)     | $O_h$ cubo |           | 2.652             |       |               |
|     | [6]       | PP-DFT-GGA(PW91)-GTO | $O_h$ cubo | 3.175     | 2.725             | 6     | 0.46          |

TAB. 3.14 – Idem que les tableaux 3.10 et 3.11 dans le cas des petits agrégats  $Pt_N$  ( $N \leq 13$ ) les plus stables.

### 3.3.5 Discussion

Cette étude souligne la difficulté des calculs sur les petits agrégats de métaux de transition en raison de la multitude d'états voisins d'énergies proches, mais de géométrie et de multiplicité de spin souvent différentes. Nos résultats pour les trois types d'agrégats sont rassemblés sur la figure 3.22.

### Géométries d'équilibre et cohésion

La discussion pour les agrégats  $Pt_N$  est difficile vu le peu de références bibliographiques existantes. Nos résultats démontrent généralement un bon accord avec les calculs antérieurs en ce qui concerne les structures optimales. En ce qui concerne les valeurs absolues de l'énergie de cohésion, l'accord est également très bon pour les éléments  $4d$  et  $5d$ , un peu moins dans le cas de Co pour lequel l'énergie de cohésion apparaît un peu surestimée dans nos calculs. Malgré tout, ceci ne pénalise pas notre étude dans la mesure où les stabilités relatives des structures  $3d$ ,  $4d$  et  $5d$  de taille identique sont correctement reproduites [ $E_{coh}(Co_N) \leq E_{coh}(X_N)$ ,  $X=Rh$  ou  $Pt$ ], comme illustré sur la figure 3.22a.

Les structures les plus stables sont généralement les plus compactes : structures planes pour  $N = 3$ , tridimensionnelles pour les tailles supérieures. Les isomères plus faiblement coordonnés sont moins favorables (agrégats linéaires pour  $N = 3$  ou plans pour  $N \geq 3$ ), mais les différences d'énergie restent faibles, ce qui laisse penser que différents isomères sont susceptibles de coexister dans les préparations expérimentales.

Comme le montre la figure 3.23, les structures d'équilibre sont caractérisées par une très faible coordinence moyenne  $\bar{z}$  qui augmente avec la taille  $N$  des agrégats. Aux très petites tailles ( $N \leq 4$ ), les atomes sont tous équivalents et le nombre total de liaisons est simplement le nombre

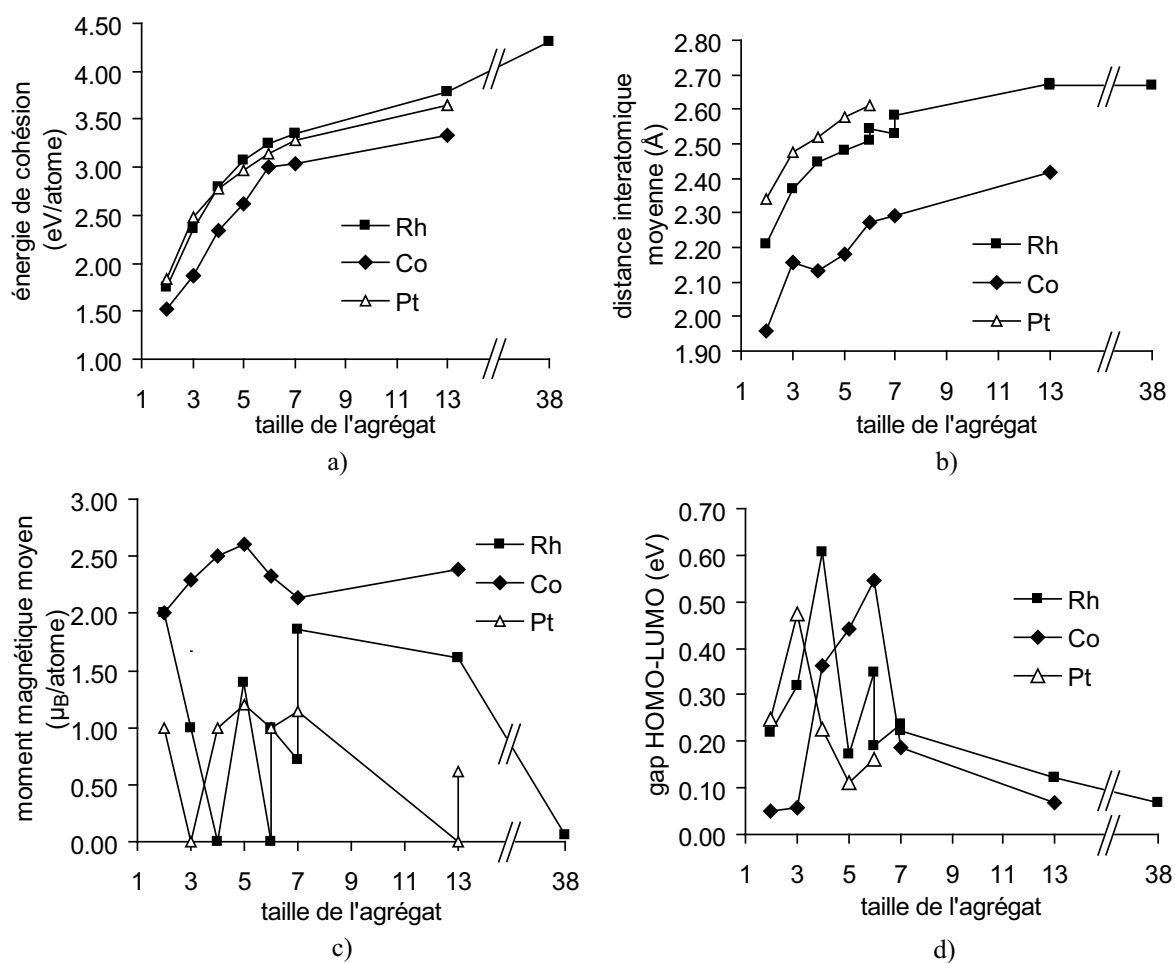


FIG. 3.22 – Récapitulatif de nos résultats pour les trois types d'agrégats purs  $\text{Co}_N$ ,  $\text{Rh}_N$  et  $\text{Pt}_N$ .

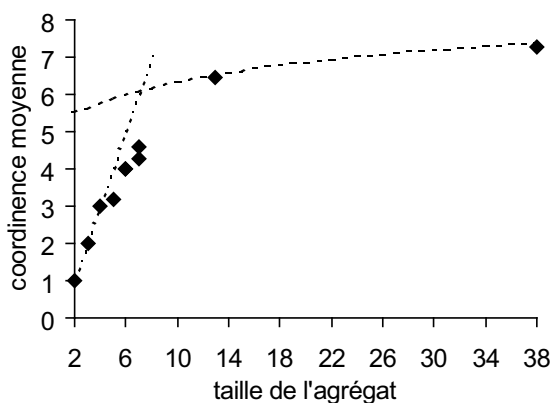


FIG. 3.23 – Coordinence moyenne au sein des structures d'équilibre en fonction de la taille de l'agrégat. Les courbes en pointillés découlent des modèles théoriques discutés dans le texte.

de paires pouvant être formées, soit  $C_N^2$  ; la tangente à l'origine à la courbe  $\bar{z}(N)$  est donc donnée par :

$$\bar{z} = \frac{2}{N} C_N^2 = N - 1 \quad (3.16)$$

Pour décrire les tailles plus grosses, nous différencions les atomes de surface, en nombre  $N_s$  et ceux de volume, en nombre  $N_v$ , comme illustré schématiquement sur la figure 3.24. En notant  $R$  le rayon de la particule, nous définissons  $r_{at}$  le rayon effectif d'un atome par :

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = N \frac{4}{3}\pi r_{at}^3 \quad (3.17)$$

soit pour le nombre total d'atomes  $N$  :

$$N = \left( \frac{R}{r_{at}} \right)^3 \quad (3.18)$$

Les atomes superficiels forment une couronne d'épaisseur  $r_{at}$ .  $N_s$  et  $N_v$  sont alors donnés par :

$$\frac{4}{3}\pi(R - r_{at})^3 = N_v \frac{4}{3}\pi r_{at}^3 \quad \text{soit} \quad N_v = (N^{1/3} - 1)^3 \quad (3.19)$$

$$N_s = N - N_v \quad \text{soit} \quad N_s = N - (N^{1/3} - 1)^3 \quad (3.20)$$

Les proportions d'atomes de surface et de cœur calculées dans ce modèle sont représentées sur la figure 3.24. En particulier, un bon accord est obtenu pour la particule la plus grosse comportant 38 atomes pour laquelle 63% des atomes sont situés à la surface (12 atomes ont une coordinence locale de 4, 12 autres une coordinence de 6). Contrairement aux tailles inférieures considérées, cette structure présente des atomes ayant un environnement de type massif (14 atomes ont une coordinence locale comprise entre 10 et 12). Compte tenu de sa taille relativement grosse mais permettant un calcul encore envisageable en *ab initio*, cet agrégat représente ainsi un bon modèle d'une particule proche de celles étudiées expérimentalement. En introduisant deux paramètres  $\bar{z}_s$  et  $\bar{z}_v$  désignant respectivement la coordinence moyenne des atomes de surface et celle des atomes de volume,  $\bar{z}$  s'écrit :

$$\bar{z} = \frac{\bar{z}_v N_v + \bar{z}_s N_s}{N} \quad (3.21)$$

Un ajustement de cette expression sur les coordinences observées pour les plus grosses particules ( $N = 13, 38$ ) est représenté par la courbe en pointillés sur la figure 3.23. Il mène à une coordinence moyenne de  $\bar{z}_v = 11$  pour les atomes de cœur ; cette valeur est légèrement réduite par rapport à la coordinence de 12 du matériau massif infini. Pour les atomes de surface, nous obtenons une coordinence nettement plus faible  $\bar{z}_s = 5.5$ , voisine de la coordinence moyenne de 5 calculée pour les atomes de surface de l'agrégat modèle Rh<sub>38</sub> (figure 3.20).

Les distances interatomiques calculées sont également en bon accord avec les calculs antérieurs. Globalement, les agrégats présentent une large contraction de la géométrie par rapport au massif diminuant avec la taille de l'agrégat (figure 3.22b). La tendance  $\bar{d}_{Co} < \bar{d}_{Rh} < \bar{d}_{Pt}$ , observée pour les matériaux massifs, est respectée pour les agrégats.

### Propriétés magnétiques

Cette étude confirme l'exaltation du moment magnétique prédite et observée dans les petits agrégats Co<sub>N</sub> (figure 3.22c) : sur la gamme de taille considérée ici ( $N \leq 13$ ),  $\bar{\mu}_N$  vaut typiquement 2 – 2.5  $\mu_B$ /atome, valeur bien sûr réduite par rapport au moment atomique (3  $\mu_B$ ) mais nettement supérieure à celle du matériau massif (1.58  $\mu_B$ ). Les agrégats Co<sub>N</sub> ne semblent pas montrer une très grande dépendance entre leurs propriétés magnétiques et leur géométrie :

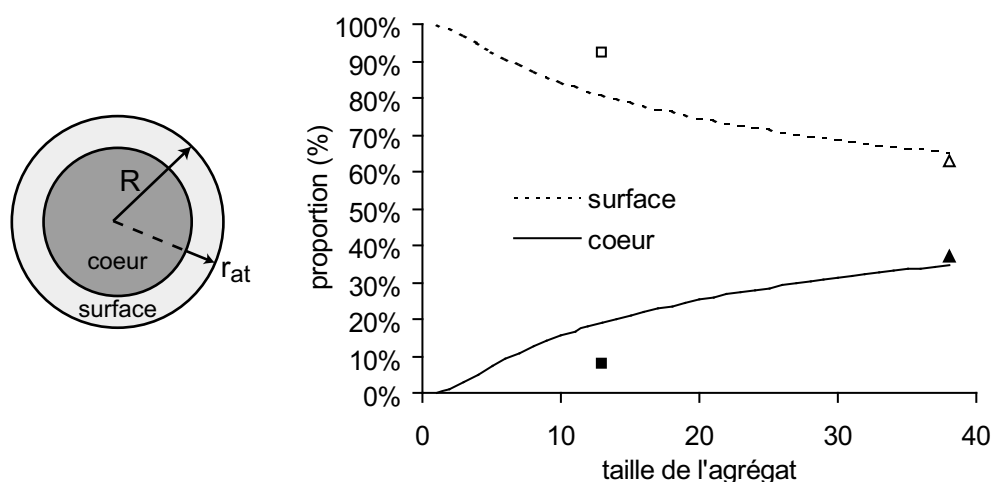


FIG. 3.24 – Modèle utilisé pour le calcul de la coordinence moyenne (à gauche) et proportions calculées des atomes de surface et de cœur (à droite). Les symboles représentent les géométries icosaédrique à 13 atomes (carrés) et polytétraédriques à 38 atomes (triangles).

Co<sub>4</sub> présente ainsi le même moment magnétique total  $S_z = 10 \mu_B$  qu'il soit de géométrie plane, en forme de carré ou de losange, ou tridimensionnelle.

Nos résultats confirment par ailleurs le magnétisme des petits agrégats Pt<sub>N</sub> et Rh<sub>N</sub> observé expérimentalement, et sa disparition déjà presque complète pour  $N = 38$  dans le cas de Rh<sub>N</sub>. Le moment magnétique moyen par atome subit une diminution plus forte par rapport au moment de l'atome isolé ( $3 \mu_B$ ) que dans le cas des agrégats Co<sub>N</sub> : sur la gamme de taille  $N = 2 - 13$ ,  $\bar{\mu}_N$  varie entre 1 et  $2 \mu_B/\text{atome}$  pour Rh<sub>N</sub>, et entre 0.6 et  $1.2 \mu_B/\text{atome}$  pour Pt<sub>N</sub>. De plus, certaines structures apparaissent singulièrement non magnétiques, comme Pt<sub>3</sub>, Rh<sub>4</sub> ou Rh<sub>6</sub>.

Contrairement aux agrégats Co<sub>N</sub> fortement magnétiques, les particules d'élément 4d et 5d exhibent une très grande dépendance de leurs propriétés magnétiques avec leur géométrie : pour Rh<sub>4</sub>, le passage d'une géométrie tridimensionnelle à une géométrie plane carrée (du fait par exemple de l'interaction avec un éventuel substrat ou matrice) fait ainsi passer le moment total de 0 à  $4 \mu_B$  pour une variation d'énergie de 0.03 eV/atome ; dans le cas de Rh<sub>7</sub>, les deux structures les plus stables ne sont voisines que de 1 meV/atome mais présentent un moment respectif de 5 et  $13 \mu_B$ .

Cette différence de comportement entre les agrégats Co<sub>N</sub> et Rh<sub>N</sub>/Pt<sub>N</sub> laisse présager des comportements complexes extrêmement intéressants lorsque l'on mêlera au sein d'une même entité des atomes des deux types d'éléments (ce que nous ferons dès le chapitre suivant).

### Propriétés électroniques

Au cours de notre travail, nous avons accordé une grande attention à la possibilité de distorsions de Jahn-Teller pouvant être observées sur les structures de haute symétrie : lorsque le dernier état électronique occupé (HOMO) est dégénéré, une distorsion géométrique peut lever la dégénérescence et conduire à une réorganisation des niveaux électroniques plus favorable du point de vue énergétique. Cependant, les différences d'énergie associée sont relativement faibles (par exemple,  $E_{coh}(\text{Co}_4 \text{ losange}) - E_{coh}(\text{Co}_4 \text{ carré}) = 33 \text{ meV/atome}$ ), ce qui nécessite des critères de convergence assez stricts. De plus, comme nous l'avons mentionné dans le cas des atomes, la symétrie du système est conservée au cours du processus de convergence : la prise en compte des

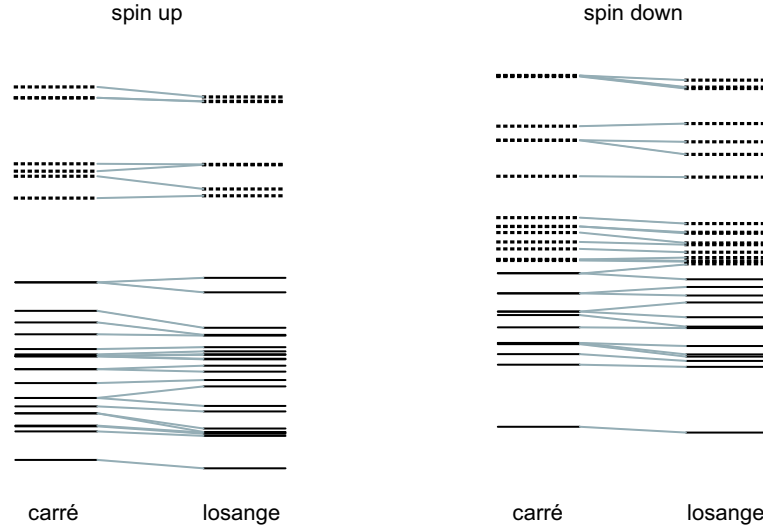


FIG. 3.25 – Illustration du changement de structure électronique entraîné par la distorsion de Jahn-Teller menant de  $\text{Co}_4$  carré parfait à  $\text{Co}_4$  losange. Les niveaux représentés en trait plein sont occupés, ceux en pointillés sont vides.

éventuelles distorsions de Jahn-Teller nécessite ainsi de partir de structures initiales légèrement déformées.

A titre d'illustration, la modification de la structure électronique suite à la distorsion de Jahn-Teller menant de  $\text{Co}_4$  carré à  $\text{Co}_4$  losange est présentée sur la figure 3.25 : le résultat de la distorsion géométrique est une levée de dégénérescence des niveaux localisés au voisinage du niveau de Fermi, qui abaisse l'énergie totale du système.

Une grandeur intéressante est le gap d'énergie entre le dernier état occupé (HOMO) et le premier état vide (LUMO). Même si le gap est généralement mal décrit en DFT, il apporte quelques renseignements sur le caractère métallique ou non du système. Par ailleurs, cette grandeur est d'autant plus intéressante qu'elle s'exprime comme une différence d'énergie, donc elle ne dépend pas d'une quelconque référence.

L'évolution du gap HOMO-LUMO,  $E_{\text{gap}}$ , pour les agrégats des trois constituants est présentée sur la figure 3.22d. Après une évolution particulièrement complexe aux petites tailles ( $N = 2 - 7$ ) où il prend des valeurs très dispersées ( $E_{\text{gap}} = 0.05 - 0.60$  eV), le gap semble diminuer de façon monotone aux tailles supérieures, traduisant l'apparition du caractère métallique systématique des petits agrégats  $3d$ ,  $4d$  et  $5d$  ( $E_{\text{gap}} = 0.07$  eV dès  $N \geq 13$  pour  $\text{Co}_N$  et dès  $N \geq 38$  pour  $\text{Rh}_N$ ). La gamme des petites tailles révèle de fortes corrélations entre le moment magnétique et le gap  $E_{\text{gap}}$  :  $E_{\text{gap}}$  atteint en effet des maxima particulièrement élevés pour les agrégats non magnétiques, comme  $\text{Pt}_3$  ( $E_{\text{gap}} = 0.47$  eV) ou  $\text{Rh}_4$  ( $E_{\text{gap}} = 0.61$  eV). Le pic similaire observé pour  $\text{Rh}_6$  ( $E_{\text{gap}} = 0.35$  eV) est cependant plus faible que celui pour  $\text{Rh}_4$ , en raison du caractère métallique se renforçant avec l'augmentation de la taille.

### 3.4 Conclusion

Les objectifs de ce chapitre étaient multiples. Il nous a tout d'abord permis de préciser les conditions de calcul utilisées dans notre étude, comme par exemple les précautions spécifiques aux agrégats de taille finie. La détermination de l'état fondamental des particules s'avère en effet techniquement particulièrement difficile en raison des nombreux isomères métastables d'énergies très proches de celle du fondamental : ceci impose notamment de considérer diverses géométries

initiales et, pour chacune d'elles, de procéder à des optimisations de géométrie à moment magnétique total fixé. Ces complications font de la recherche de l'isomère le plus stable une tâche délicate, extrêmement coûteuse en temps de calcul.

Nous avons introduit divers systèmes purs de référence auxquels nous comparerons nos résultats pour les systèmes mixtes : matériaux massifs, surfaces, petits agrégats. La confrontation de nos résultats avec ceux d'études antérieures et avec l'expérience, quand cela est possible, conduit à un très bon accord, notamment du point de vue structural et magnétique. Même si pour les propriétés énergétiques, comme les énergies de surface qui apparaissent légèrement sous-estimées, l'accord n'est pas quantitatif dans certains cas, les tendances respectives au sein de chaque couple  $3d/4d$  et  $3d/5d$  sont respectées. Ceci valide notre approche théorique.

Enfin, ce chapitre a présenté les tendances générales qui nous accompagneront tout au long de ce mémoire. Elles concernent en particulier l'évolution des propriétés énergétiques, structurales et magnétiques avec la coordinence locale  $z$  ; nos calculs *ab initio* sur quelques systèmes simples, ré-interprétés ensuite à la lumière d'un modèle analytique simple de type liaisons fortes, ont montré notamment que la réduction de coordinence entraîne généralement une contraction des distances interatomiques et une augmentation du moment magnétique. L'énergie de cohésion par atome augmente comme  $\sqrt{z}$  avec une très bonne approximation, soulignant l'importance des effets à  $\mathcal{N}$  corps impossibles à décrire avec des potentiels simples de paires. Par ailleurs, à coordinence fixée, la prise en compte du magnétisme conduit à une dilatation de la géométrie et à une stabilisation en énergie. Ceci impose notamment d'optimiser à la fois géométrie et propriétés magnétiques.

## Chapitre 4

# Alliages massifs : effet d'alliage

**L**e chapitre précédent a démontré l'effet de la réduction de taille sur les propriétés magnétiques de petits agrégats purs de cobalt, rhodium et platine. Après une brève présentation des résultats expérimentaux disponibles, nous présentons maintenant dans ce chapitre nos résultats concernant les alliages macroscopiques Co-Rh et Co-Pt sous différentes formes : cristaux massifs ordonnés, désordonnés, multicouches. Ceci nous permettra de quantifier les effets résultant de l'alliage d'un élément magnétique, le cobalt, avec ces éléments  $4d$  et  $5d$ , non magnétiques à l'état solide.

### 4.1 Résultats expérimentaux

#### 4.1.1 Alliages massifs

##### Propriétés structurales

Expérimentalement, cobalt et rhodium d'une part, ainsi que cobalt et platine d'autre part, forment respectivement une série continue de solutions solides. Les diagrammes de phase correspondants sont représentés sur la figure 4.1 :

- au dessus d'environ  $800^{\circ}\text{C}$ , l'alliage CoRh cristallise dans la phase cfc. A température ambiante et en dessous, la structure est cfc pour des teneurs en Rh de plus de 50.5 at% (64% en poids), et hcp pour les compositions enrichies en cobalt [106, 80]. Les paramètres de maille correspondant à une structure donnée évoluent linéairement entre les paramètres des métaux purs. L'alliage CoRh ne présente pas de tendance à l'ordre chimique, la solution solide restant désordonnée pour toutes les températures.
- l'alliage CoPt a été davantage étudié [71, 116, 169]. Au dessus de  $825^{\circ}\text{C}$ , le système est une solution solide désordonnée de structure cfc pour toutes les compositions. En dessous de cette température, les structures riches en Pt sont cfc et deviennent hcp pour les compositions enrichies en cobalt présentant moins de 10% de Pt. En revanche, contrairement au système Co/Rh, différentes phases cfc chimiquement ordonnées ont été observées à basse température autour des concentrations  $\text{Co}_3\text{Pt}$  (phase cubique  $\text{L}_{12}$ ),  $\text{CoPt}$  (phase tétragonale  $\text{L}_{10}$ ) et  $\text{CoPt}_3$  (phase cubique  $\text{L}_{12}$ ), séparées par des zones de concentration présentant une coexistence de phases. Les phases  $\text{L}_{12}$  et  $\text{L}_{10}$  sont illustrées sur la figure 4.2. L'existence de la phase  $\text{L}_{10}$  formée d'un empilement de couches  $\dots\text{CoPtCoPt}\dots$  dans la direction (100), à l'origine d'une forte anisotropie magnétocristalline, explique le nombre important d'études expérimentales menées sur cet alliage.



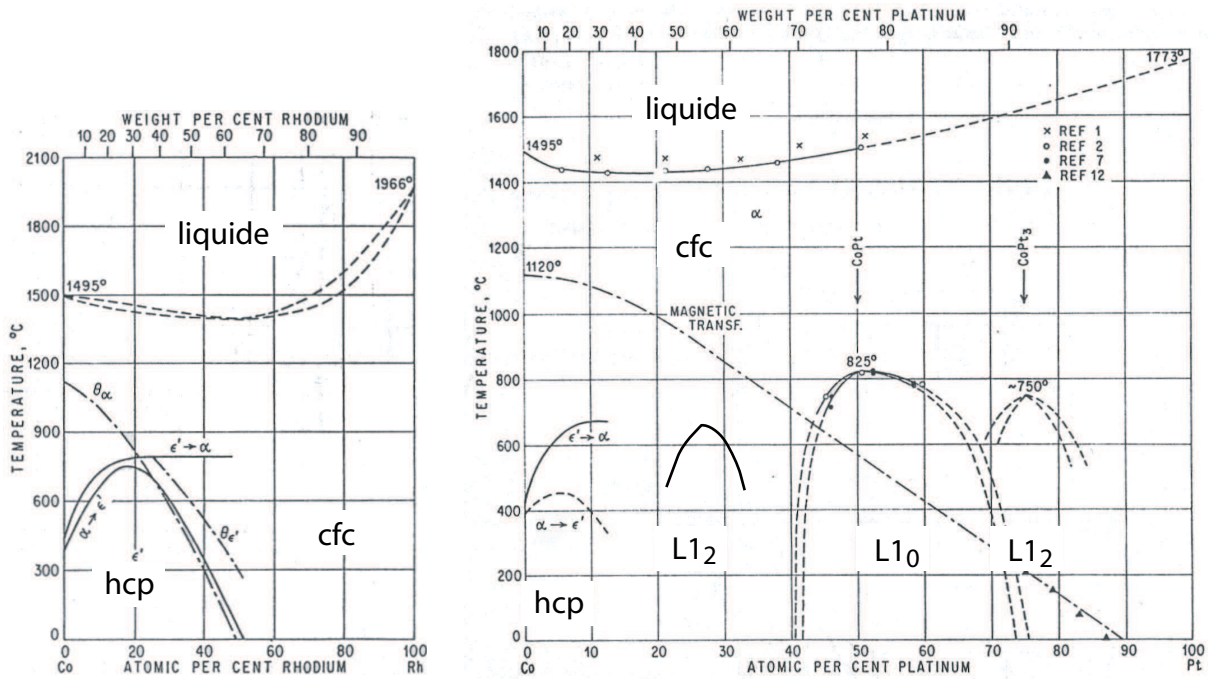


FIG. 4.1 – Diagrammes de phase des composés CoRh et CoPt selon [106] et [116].

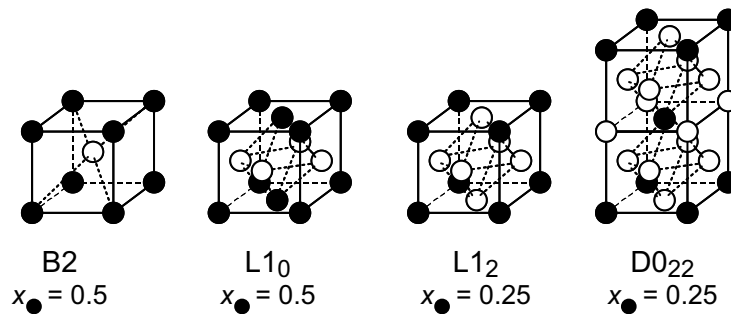


FIG. 4.2 – Les différentes structures dérivées de la structure cubique utilisées dans notre étude des alliages massifs ordonnés.

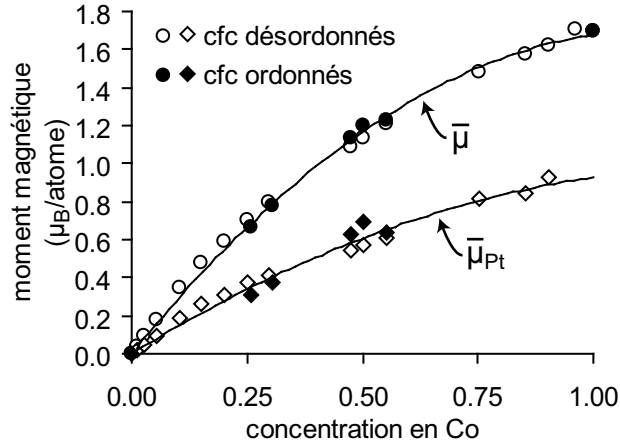


FIG. 4.3 – Evolution du moment magnétique moyen  $\bar{\mu}$  de saturation (ronds) et du moment magnétique local  $\bar{\mu}_{Pt}$  des atomes Pt (losanges) dans les alliages  $Co_xPt_{1-x}$  cfc ordonnés (symboles noirs) et désordonnés (symboles blancs), déterminés expérimentalement en fonction de la composition  $x$  (d'après [169]).  $\bar{\mu}_{Pt}$  a été calculé d'après  $\bar{\mu}$  en supposant  $\bar{\mu}_{Co}$  constant. Les courbes en traits pleins sont des guides pour l'œil.

### Propriétés magnétiques

Même si un grand nombre de travaux ont été effectués dès les années 60-70 sur des alliages intermétalliques à base de fer et de nickel, les études de magnétisme sur des systèmes  $Co/4d$  et  $Co/5d$  sont relativement récentes. L'étude expérimentale détaillée des propriétés magnétiques de tels systèmes est en effet relativement difficile en raison de la différence d'amplitude des moments  $3d$  et  $4d/5d$ . Elle fait en général appel à des techniques sélectives permettant d'accéder aux propriétés spécifiques à chaque élément, comme par exemple le dichroïsme circulaire magnétique de rayons X (XMCD, de l'anglais *X-ray magnetic circular dichroism*) [30].

Le comportement magnétique des alliages  $Co_xRh_{1-x}$  est assez complexe. Harp *et al.* ont déterminé l'existence d'un moment ferromagnétique significatif induit sur les atomes Rh d'échantillons de différentes compositions réalisés par pulvérisation cathodique (*sputtering* en anglais, [22]) [82] : pour  $Co_{77}Rh_{23}$ , les mesures XMCD fournissent  $\mu_{Rh} = 0.64\mu_B$  et  $\mu_{Co} = 1.34\mu_B$ . Le moment  $\mu_{Rh}$  varie avec la concentration en Co : pour  $Co_{51}Rh_{49}$ , ils obtiennent  $\mu_{Rh} = 0.11\mu_B$  et  $\mu_{Co} = 0.45\mu_B$ . A des concentrations de Co plus faibles, Jamieson a montré [89] que l'alliage présente un comportement de verre de spins pour  $0.20 < x_{Co} < 0.38$ , puis devient paramagnétique pour  $x_{Co} < 0.20$ .

Il existe davantage de résultats expérimentaux concernant l'alliage  $Co_xPt_{1-x}$  [195, 121] ; notamment, sa phase fortement ordonnée  $L1_0$  est particulièrement étudiée sous forme de couches minces  $<100>$  pour son aimantation perpendiculaire à la surface et sa forte anisotropie magnétique, susceptibles de nombreuses applications technologiques. A haute température, la phase cfc désordonnée est paramagnétique ; pour des températures de l'ordre de  $1100^\circ C$  et du côté riche en Co, le système devient ferromagnétique, tout en restant chimiquement désordonné. Les phases chimiquement ordonnées  $L1_2$  et  $L1_0$  sont quant à elles paramagnétiques à haute température, puis s'ordonnent ferromagnétiquement à basse température. Plusieurs études expérimentales indiquent que le moment magnétique de Co reste essentiellement constant sur la gamme de compositions, voire présente une légère exaltation [198, 128] ; Sanchez *et al.* ont étudié expérimentalement les moments locaux de Co et Pt d'échantillons ordonnés ou non (figure 4.3) [169].

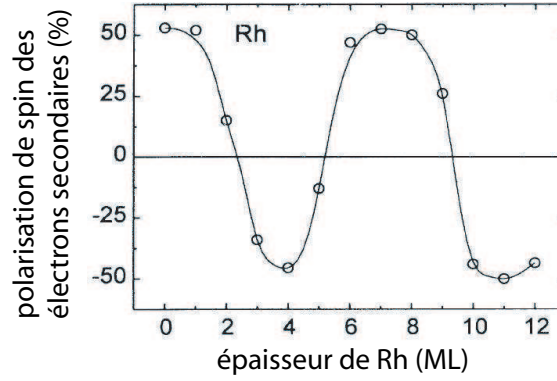


FIG. 4.4 – Polarisation de spin des électrons secondaires lors d'une expérience de spectroscopie par photoémission sur des tricouches Co/Rh/Co(0001) élaborés par MBE. Un signal positif (négatif) correspond à un couplage ferromagnétique (antiferromagnétique) entre les couches de Co (d'après [159]).

#### 4.1.2 Multicouches

##### Motivations

Les systèmes multicouches alternant des matériaux magnétique et non magnétique ont par ailleurs suscité un intérêt croissant ces dernières années, en raison de leurs propriétés originales qui nécessitent une compréhension approfondie et qui d'autre part les rendent attractifs pour diverses applications technologiques. Citons par exemple le couplage d'échange entre les couches magnétiques qui évolue en fonction de l'épaisseur des couches non magnétiques en présentant des oscillations amorties [206, 10], et qui peut ainsi être très facilement ajusté : associée aux effets de magnétorésistance [19, 132], cette propriété trouve de nombreuses utilisations, notamment en électronique de spin.

Les systèmes  $3d$ - $4d$  et  $3d$ - $5d$  tels que Co-Rh et Co-Pt sont particulièrement intéressants en raison du magnétisme induit des éléments  $4d/5d$  qu'il est possible de contrôler via sa dépendance vis-à-vis de la distance à l'interface Co- $4d$  ou Co- $5d$  : on peut ainsi envisager d'utiliser une couche d'élément  $4d$  ou  $5d$ , dont on contrôle parfaitement le moment magnétique induit, comme couche d'injection de spin. Ces systèmes mixtes sont également extrêmement prometteurs dans le domaine de l'enregistrement magnétique ou magnéto-optique puisqu'ils donnent lieu à une anisotropie magnétique perpendiculaire remarquable du fait du fort couplage spin-orbite des éléments  $4d/5d$  et de la présence des interfaces [212]. Outre les caractéristiques du couplage d'échange, les mesures effectuées portent donc, dans la mesure du possible, sur l'estimation du profil des moments magnétiques induits sur les atomes  $4d/5d$ .

Du point de vue théorique, le couplage d'échange entre couches magnétiques séparées par des couches non magnétiques est bien décrit en termes d'oscillations de type Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) via les électrons de valence délocalisés [167, 99, 210], ou, de façon équivalente, par des approches de type puits quantiques [181]. Comme Bruno et Chappert ainsi que Stiles l'ont montré [24, 25, 181], la généralisation de la théorie à des situations réalistes (notamment grâce à une description discrète et non plus continue du matériau) permet d'écrire la constante de couplage entre deux couches magnétiques séparées par une distance  $z$  sous la forme d'une somme de termes oscillants amortis :

$$I(z) = \sum_q I_q^0 \frac{\sin(2qz + \phi_q)}{(2qz)^2}. \quad (4.1)$$

La période des différents termes oscillants est liée à la structure de la surface de Fermi du maté-

riau non magnétique. En raison de la nécessaire discrétisation des plans atomiques qui introduit un sous-échantillonnage, on montre de plus que seules des oscillations de période d'au moins 2 ML peuvent être observées. Ceci explique les longues périodes observées expérimentalement (comme par exemple  $10 \text{ \AA} = 4.5 \text{ ML}$  pour Co/Rh(111) [216, 52]) qui ne peuvent pas être décrites par l'application naïve de la théorie RKKY initialement développée [167, 99, 210], qui prédit une longueur d'onde égale à la demi-longueur d'onde de Fermi. Le moment magnétique induit par une impureté magnétique sur ses voisins non magnétiques présente la même forme d'oscillations amorties que l'équation 4.1 [137]. C'est ce qui nous intéressera dans la suite.

La réalisation de telles structures multicouches artificielles est maintenant bien maîtrisée, au moyen de techniques d'élaboration comme la pulvérisation cathodique (*sputtering* en anglais) ou l'épitaxie par jet moléculaire (MBE, de l'anglais *molecular beam epitaxy*) [22]. Les propriétés magnétiques s'avèrent très dépendantes des conditions de croissance ; les conditions d'interface (comme la rugosité) jouent en particulier un rôle capital.

## Résultats

Rampe *et al.* [159] ont étudié par photoémission d'électrons des couches de Rh déposées par MBE sur Co ainsi que des tricouches Co/Rh/Co(0001). Ils ont montré que Rh présente une structure électronique polarisée en spin (donc un moment net, mais qui n'a pas pu être mesuré) sur la première couche en contact avec Co, mais n'ont pu détecter aucun moment induit sur les suivantes à la précision du dispositif expérimental. Ils ont également étudié l'évolution du couplage d'échange en fonction de l'épaisseur de Rh,  $t_{\text{Rh}}$ , entre les couches de Co (figure 4.4) et ont déterminé une période d'oscillation de  $8 \pm 1 \text{ ML}$ , le couplage étant antiferromagnétique dès  $t_{\text{Rh}} \approx 2.5 \text{ ML} = 5 \text{ \AA}$ .

Zoll *et al.* [216, 52] ont étudié des multicouches Co/Rh élaborées par *sputtering*, et par MBE dans la structure cfc (111). Par des mesures magnétiques SQUID, ils ont observé que Co conserve ses propriétés magnétiques à l'interface avec Rh malgré l'interdiffusion. Ils ont mis en évidence pour les échantillons MBE un couplage d'échange oscillant avec une période d'environ  $10 \text{ \AA}$  en bon accord avec leurs calculs DFT-LDA. Ces expériences soulignent également l'importance des conditions d'élaboration, comme par exemple sur la première zone de couplage antiferromagnétique qui s'avère différente pour les deux types d'échantillons ( $5\text{-}10 \text{ \AA}$  et  $6\text{-}12 \text{ \AA}$  pour les échantillons réalisés en MBE et *sputtering* respectivement).

Tomaz *et al.* [187] ont étudié des multicouches Co/Rh dans la structure cubique tétragonale (001). Ils ont observé que Co conserve son moment magnétique du matériau massif et que Rh possède un moment induit de  $0.5 - 0.6 \mu_B$  localisé à l'interface (figure 4.5). Une période d'oscillation d'environ  $9 \text{ \AA}$  est mesurée pour le couplage d'échange, avec une première zone de couplage antiferromagnétique pour  $t_{\text{Rh}} \approx 4 \text{ \AA}$ .

Des moments induits plus faibles sont en général rapportés pour le système Co-Pt. Le profil d'aimantation au voisinage d'une interface Co/Pt a été étudié par XMCD par Schütz *et al.* [172] et indique une aimantation induite parallèle notable de  $0.15 - 0.21 \mu_B/\text{Pt}$  au niveau de l'interface qui décroît quasi exponentiellement sur une longueur caractéristique d'environ  $1 \text{ nm}$ . Des résultats analogues ont été obtenus plus récemment par Geissler *et al.* [72].

Il subsiste encore une controverse sur la distance à partir de laquelle le couplage devient antiferromagnétique ; les expériences réalisées ne montrent pas en effet de zone de couplage antiferromagnétique comme dans le cas du rhodium alors que certains calculs théoriques [59] sur le système  $\text{Co}_2\text{Pt}_{13}$  prédisent un moment induit antiparallèle, très faible, sur les atomes Pt centraux, qui n'est pas observé expérimentalement (figure 4.6).

Une étude DFT [203] d'une monocouche de Co adsorbée à la surface de Pt(111) a prédit des moments magnétiques induits sur Pt d'environ  $0.4 \mu_B$ , mais le slab symétrique utilisé ne comportait que cinq couches au total, ce qui est bien trop petit pour examiner correctement

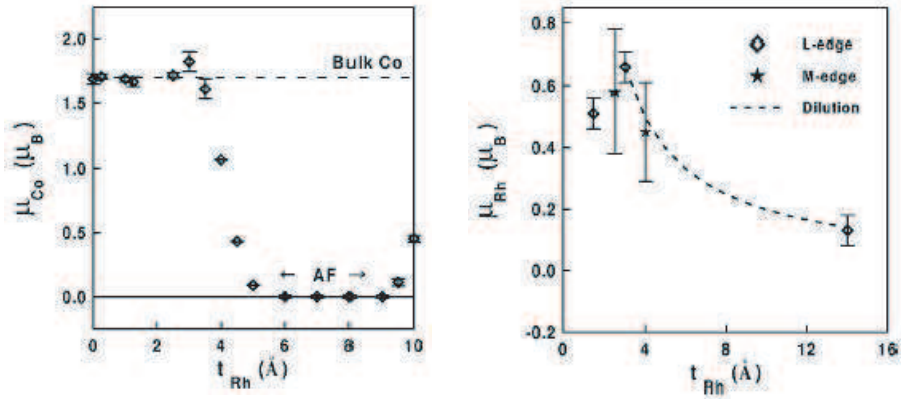


FIG. 4.5 – Moments magnétiques pour Co (à gauche) et Rh (à droite) déterminés par XMCD sur des multicouches Co/Rh(001), d'après [187]. A gauche, le moment résultant de Co s'annule pour  $t_{Rh} \approx 4$  Å du fait du couplage antiferromagnétique ; à droite, le moment mesuré pour Rh s'explique bien par un moment induit de  $0.5 - 0.6 \mu_B$  localisé à l'interface.

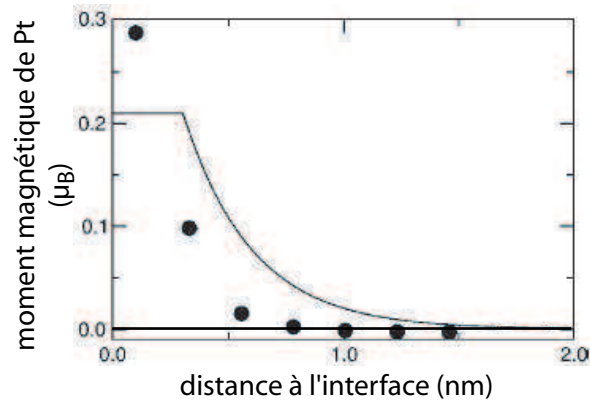


FIG. 4.6 – Comparaison entre le moment magnétique des atomes Pt mesuré par XMCD (trait plein) par Geissler *et al.* [72] et calculé dans le formalisme LMTO-LDA (ronds noirs) par Ederer *et al.* [59] pour le système  $Co_2Pt_{13}$ . Le moment calculé pour la plus grande distance à l'interface considérée ( $\approx 1.5$  nm) s'élève à environ  $-0.01 \mu_B$  (d'après [59]).

le profil de l'aimantation induite. Plus récemment, Sabiryanov *et al.* [170] ont étudié de petits agrégats Co sur une surface Pt(111) et observent également de forts moments induits sur les atomes Pt à proximité des îlots Co ; dans ce cas, les forts moments observés par rapport au cas des multicouches proviennent de la dimensionalité réduite du système considéré.

En conclusion, il s'avère que Rh et Pt présentent tous deux une aimantation induite significative au voisinage de l'interface avec Co. Le moment induit apparaît plus élevé dans le cas de Rh :  $\mu_{\text{Rh}} \approx 0.5 - 0.6 \mu_B$  contre  $\mu_{\text{Pt}} \approx 0.2 \mu_B$ . En revanche, l'oscillation du couplage d'échange, donc du moment induit, présente dans Co/Rh une période d'environ  $8 - 10 \text{ \AA} \approx 4 - 5 \text{ ML}$  à  $8 \text{ ML}$  (sa valeur dépend de façon relativement importante des conditions d'élaboration), la zone de couplage antiferromagnétique étant atteinte pour des épaisseurs de Rh égales à la demi-période, soit dès  $t_{\text{Rh}} = 4 - 5 \text{ \AA} \approx 2 \text{ ML}$  à  $4 \text{ ML}$  respectivement. En revanche, dans le cas de Co/Pt, l'expérience montre que le couplage reste ferromagnétique au moins jusqu'à des épaisseurs  $t_{\text{Pt}} \approx 16 \text{ \AA} \approx 7 \text{ ML}$ .

## 4.2 Alliages $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$

Nous présentons dans cette partie notre étude des alliages  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  pour différents types de structures. Comme pour les systèmes purs, nous avons effectué une étude détaillée de l'influence de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation utilisée. Nous discutons ensuite l'évolution des propriétés structurales et magnétiques avec la composition de l'alliage.

### 4.2.1 Différentes structures envisagées

Du fait de l'utilisation de conditions aux limites périodiques, la simulation de structures désordonnées nécessite l'emploi de grosses supercellules, et conduit ainsi à des calculs particulièrement longs et gourmands en mémoire. C'est pourquoi, même si l'alliage  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  forme expérimentalement une solution désordonnée, nous avons donc mené la plupart de nos calculs sur des structures ordonnées, dont la simulation est beaucoup plus abordable. Comme nous allons le voir dans la suite, cette approche est cependant justifiée par le caractère quasi idéal de la solution solide Co-Rh sur une grande gamme de compositions.

### Cristaux cubiques ordonnés

Nous avons dans un premier temps étudié différentes structures massives  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  ordonnées. Comme nous nous intéressons avant tout au dopage par Co de l'élément  $4d$  non magnétique de structure cfc, nous avons choisi des structures dérivées de la structure cubique, comme le suggère le diagramme de phase dans les zones riches en Rh. Bien qu'expérimentalement la structure la plus stable pour les compositions riches en Co soit de symétrie hcp, utiliser une symétrie cfc sur toutes les compositions nous permet ainsi de dissocier l'effet d'alliage avec un effet de changement de structure. De tels alliages de structure cfc peuvent être de plus réalisés expérimentalement, même pour des compositions riches en Co, en effectuant une trempe rapide du système préalablement recuit à haute température. Les structures sont représentées sur la figure 4.2 ; il s'agit des structures  $L1_0$ ,  $L1_2$  et  $D0_{22}$  de maille cfc, et de la structure B2 de maille bcc.

Pour ces structures présentant une supercellule relativement petite, nous avons pu nous permettre d'effectuer une investigation détaillée (voir paragraphe suivant) de l'influence de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation, investigation similaire à celle du chapitre 3 sur les matériaux purs. Afin de faciliter la comparaison, nous avons donc utilisé les mêmes paramètres de convergence, c'est-à-dire une énergie de cut-off  $E_{\text{cut}} = 400 \text{ eV}$  et un maillage de la zone de Brillouin de type Monkhorst-Pack équivalent à  $15 \times 15 \times 15$  pour une cellule cubique primitive.

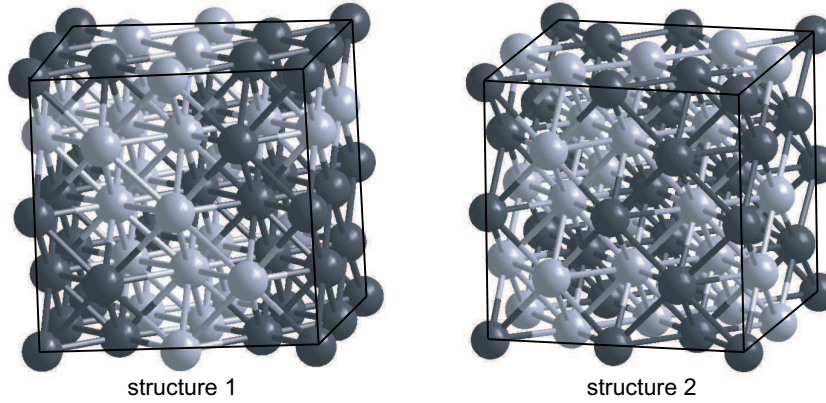


FIG. 4.7 – Les deux structures cfc désordonnées utilisées dans notre étude des alliages massifs. Les atomes Co et Rh sont représentés en noir et blanc respectivement.

### Cristaux cubiques désordonnés

Comme nous l'avons souligné dans l'introduction, l'étude de l'effet du désordre sur les propriétés magnétiques nécessite des calculs particulièrement coûteux : nous avons dû à ce titre limiter notre étude à la composition équiatomique, pour quelques configurations générées aléatoirement. Nous avons considéré en pratique des supercellules cubiques  $2 \times 2$  comportant 16 atomes Co et 16 atomes Rh ; les deux configurations sont illustrées sur la figure 4.7. Pour minimiser le temps de calcul, nous avons dû de plus travailler avec une énergie de cut-off  $E_{cut} = 260$  eV plus réduite, ainsi qu'avec une finesse de maillage de la zone de Brillouin limitée, équivalente à  $8 \times 8 \times 8$  pour une cellule cubique primitive. Nos tests ont cependant montré que les erreurs résultantes sont minimales, de l'ordre de  $\pm 5$  meV/atome pour l'énergie de cohésion et  $\pm 0.02 \mu_B$ /atome pour le moment magnétique de spin : elles n'entravent donc pas la pertinence des calculs, mais demandent certaines précautions, notamment lors de la comparaison des résultats avec ceux obtenus sur les systèmes décrits au paragraphe précédent.

### Multicouches cfc et hcp

Dans toutes les structures mixtes précédentes, l'emploi de supercellules de taille limitée entraîne par construction une concentration en Co minimale relativement élevée ( $x_{Co} = 0.25$  pour les cristaux cubiques ordonnés, par exemple) : tous les atomes Rh ont alors en général au moins un premier voisin Co. De façon à pouvoir étudier plus en détail le profil magnétique induit par la dissolution d'impuretés Co dans des matrices de Rh, et ce tout en maintenant des temps de calcul raisonnables, nous avons décidé d'examiner des structures multicouches construites par empilement de plans (111) : en pratique, nous avons considéré des supercellules  $Co_1Rh_n$  d'extension latérale  $1 \times 1$  (c'est-à-dire formées d'une colonne atomique) allongées dans une direction de façon à simuler les multicouches de structures cfc (empilement ...ABCABC...) et hcp (empilement ...ABABAB...) ; cela revient à étudier des monocouches Co(111) régulièrement espacées de  $n$  monocouches Rh. Le choix de  $n$  fixant la teneur en Co de la structure, nous pouvons ainsi accéder à des concentrations variées. De plus, l'emploi de telles supercellules s'avère particulièrement utile pour étudier l'évolution du moment induit sur Rh avec la distance à Co en réduisant le problème à un problème unidimensionnel. Enfin, de telles structures périodiques peuvent être maintenant réalisées artificiellement par des techniques expérimentales de type pulvérisation ou épitaxie.

Du point de vue technique, nous avons utilisé des supercellules possédant approximative-

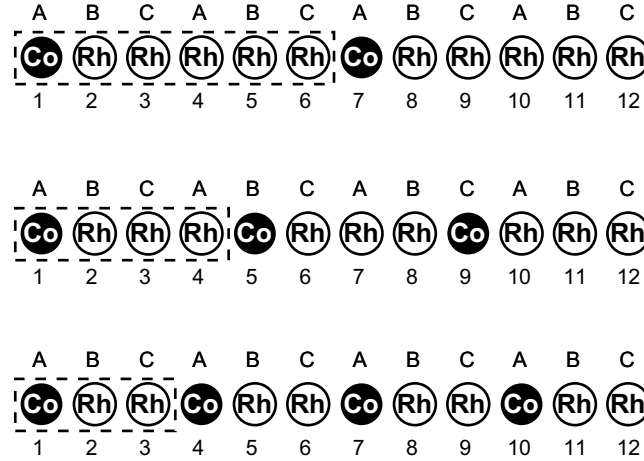


FIG. 4.8 – Exemple de supercellules  $1 \times 1 \times 12$  utilisées pour la description de multicouches  $\text{Co}_1\text{Rh}_n$  de différentes périodicités ( $n = 5, 3, 2$ ) indiquées par le cadre en pointillés. Pour permettre la comparaison des résultats, le motif élémentaire de chaque structure est répété un certain nombre de fois de façon à obtenir des supercellules de taille quasi identique (en pratique, de longueurs voisines de 12-15 couches). Les lettres A,B et C représentent le type de plans dans l'empilement cfc.

ment la même longueur (quitte à reproduire le motif quelques fois) de façon à pouvoir employer le même maillage de la zone de Brillouin pour tous les calculs et ainsi pouvoir comparer facilement ceux-ci. Cette longueur est de plus choisie suffisamment élevée pour pouvoir utiliser un maillage de la zone de Brillouin de type Monkhorst-Pack de finesse  $8 \times 8 \times 1$ . Nous avons également utilisé une énergie de cut-off réduite  $E_{\text{cut}} = 260$  eV. La figure 4.8 précise le choix des supercellules pour quelques configurations.

#### 4.2.2 Influence de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée

Les structures considérées dans ce paragraphe sont des cristaux chimiquement ordonnés de mailles cfc (matériaux purs, phases  $\text{L1}_0$ ,  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{22}$ ) et bcc (phase  $\text{B2}$ ). Afin d'étudier de façon systématique l'influence de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée, nous avons, comme au chapitre 3, effectué les calculs en LDA et en GGA-PW91, pour les deux formules d'interpolation de von Barth et Hedin (notée a) et de Vosko, Wild et Nusair (notée b). Les autres paramètres de convergence ont été précisés ci-dessus.

Les principales propriétés calculées des alliages sont résumées dans le tableau 4.1. Nous retrouvons les tendances générales des approximations LDA et GGA, déjà mentionnées concernant notre étude des matériaux massifs purs. La LDA entraîne une surestimation très importante de l'énergie de cohésion de l'ordre de 30 à 50% ; le décalage par rapport aux énergies calculées en GGA (que nous savons en bien meilleur accord avec l'expérience pour les matériaux purs) reste quasi constant sur toute la gamme de compositions. Pour les compositions pauvres en Co, LDA et GGA prédisent toutes deux les mêmes stabilités des différentes phases : cfc pour  $x_{\text{Co}} = 0.00$ ,  $\text{D0}_{22}$  pour  $x_{\text{Co}} = 0.25$ ,  $\text{L1}_0$  pour  $x_{\text{Co}} = 0.50$ . Pour la composition  $x_{\text{Co}} = 0.75$ , la LDA stabilise la structure  $\text{L1}_2$  par rapport à la structure  $\text{D0}_{22}$ , la tendance est renversée en GGA ; mais les différences d'énergie demeurent extrêmement faibles, de l'ordre de 1 à 3 meV/atome. La figure 4.9 présente sous forme graphique les résultats du tableau pour les phases cfc ( $x_{\text{Co}}=0.00$ ),  $\text{D0}_{22}$  ( $x_{\text{Co}}=0.25$ ),  $\text{L1}_0$  ( $x_{\text{Co}}=0.50$ ),  $\text{D0}_{22}$  ( $x_{\text{Co}}=0.75$ ) et cfc ( $x_{\text{Co}}=1.00$ ). On peut y voir que la LDA prédit une contribution énergétique du magnétisme nettement plus faible que celle obtenue en GGA, avec un facteur de l'ordre de 1/3. Le moment magnétique moyen par atome est également



| $x_{Co}$ | structure                            | XC    | $E_{coh}$ | avec spin   |                        | sans spin |           |       |
|----------|--------------------------------------|-------|-----------|-------------|------------------------|-----------|-----------|-------|
|          |                                      |       |           | $\bar{\mu}$ | $a$                    | $E_{coh}$ | $E_{mag}$ | $a$   |
| 0.00     | cfc                                  | LDA-a | 7.542     | 0.000       | 3.765                  | 7.542     | 0.000     | 3.765 |
|          |                                      | LDA-b | 8.625     | 0.000       | 3.766                  | 8.625     | 0.000     | 3.766 |
|          |                                      | GGA-a | 5.806     | 0.000       | 3.843                  | 5.806     | 0.000     | 3.843 |
|          |                                      | GGA-b | 5.739     | 0.000       | 3.843                  | 5.739     | 0.000     | 3.843 |
| 0.25     | L1 <sub>2</sub>                      | LDA-a | 7.279     | 0.000       | 3.687                  | 7.279     | 0.000     | 3.687 |
|          |                                      | LDA-b | 8.434     | 0.260       | 3.685                  | 8.437     | -0.003    | 3.687 |
|          |                                      | GGA-a | 5.607     | 0.760       | 3.787                  | 5.583     | 0.024     | 3.763 |
|          |                                      | GGA-b | 5.561     | 0.786       | 3.788                  | 5.528     | 0.033     | 3.763 |
| 0.25     | D0 <sub>22</sub>                     | LDA-a | 7.290     | 0.349       | 3.695                  | 7.288     | 0.002     | 3.685 |
|          |                                      | LDA-b | 8.451     | 0.403       | 3.698                  | 8.446     | 0.005     | 3.682 |
|          |                                      | GGA-a | 5.618     | 0.632       | 3.782                  | 5.590     | 0.028     | 3.764 |
|          |                                      | GGA-b | 5.571     | 0.657       | 3.791                  | 5.536     | 0.036     | 3.758 |
| 0.50     | L1 <sub>0</sub><br>maille<br>cubique | LDA-a | 7.052     | 0.580       | 3.605                  | 7.044     | 0.008     | 3.591 |
|          |                                      | LDA-b | 8.292     | 0.624       | 3.606                  | 8.279     | 0.013     | 3.590 |
|          |                                      | GGA-a | 5.422     | 0.990       | 3.704                  | 5.381     | 0.041     | 3.676 |
|          |                                      | GGA-b | 5.393     | 1.129       | 3.715                  | 5.339     | 0.055     | 3.677 |
| 0.50     | L1 <sub>0</sub><br>maille<br>tétrag. | GGA-b | 5.397     | 1.129       | 3.750<br>( $c=3.633$ ) |           |           |       |
| 0.50     | B2                                   | LDA-a | 6.872     | 1.106       | 2.885                  | 6.820     | 0.052     | 2.864 |
|          |                                      | LDA-b | 8.120     | 1.226       | 2.890                  | 8.054     | 0.066     | 2.864 |
|          |                                      | GGA-a | 5.320     | 1.527       | 2.970                  | 5.179     | 0.142     | 2.923 |
|          |                                      | GGA-b | 5.301     | 1.544       | 2.971                  | 5.136     | 0.165     | 2.923 |
| 0.75     | L1 <sub>2</sub>                      | LDA-a | 6.853     | 0.926       | 3.512                  | 6.840     | 0.013     | 3.484 |
|          |                                      | LDA-b | 8.175     | 1.203       | 3.525                  | 8.150     | 0.024     | 3.486 |
|          |                                      | GGA-a | 5.291     | 1.414       | 3.612                  | 5.201     | 0.091     | 3.568 |
|          |                                      | GGA-b | 5.284     | 1.465       | 3.625                  | 5.171     | 0.113     | 3.568 |
| 0.75     | D0 <sub>22</sub>                     | LDA-a | 6.852     | 0.725       | 3.502                  | 6.848     | 0.004     | 3.487 |
|          |                                      | LDA-b | 8.172     | 1.150       | 3.425                  | 8.158     | 0.014     | 3.484 |
|          |                                      | GGA-a | 5.294     | 1.250       | 3.627                  | 5.206     | 0.087     | 3.568 |
|          |                                      | GGA-b | 5.286     | 1.473       | 3.622                  | 5.176     | 0.109     | 3.566 |
| 1.00     | cfc                                  | LDA-a | 6.694     | 1.510       | 3.425                  | 6.651     | 0.043     | 3.373 |
|          |                                      | LDA-b | 8.102     | 1.530       | 3.427                  | 8.038     | 0.064     | 3.372 |
|          |                                      | GGA-a | 5.176     | 1.594       | 3.519                  | 5.030     | 0.147     | 3.452 |
|          |                                      | GGA-b | 5.183     | 1.613       | 3.522                  | 5.011     | 0.172     | 3.452 |

TAB. 4.1 – Propriétés des alliages  $Co_xRh_{1-x}$  ordonnés de différentes concentrations, calculées dans différentes approximations de l'énergie d'échange-corrélation (XC), avec ou sans prise en compte du spin : énergie de cohésion  $E_{coh}$  (en eV/atome) dans le calcul avec spin, moment magnétique par atome  $\bar{\mu}$  (en  $\mu_B$ /atome), paramètre de maille  $a$  (en Å) et contribution magnétique à l'énergie de cohésion  $E_{mag}$  (en eV/atome).

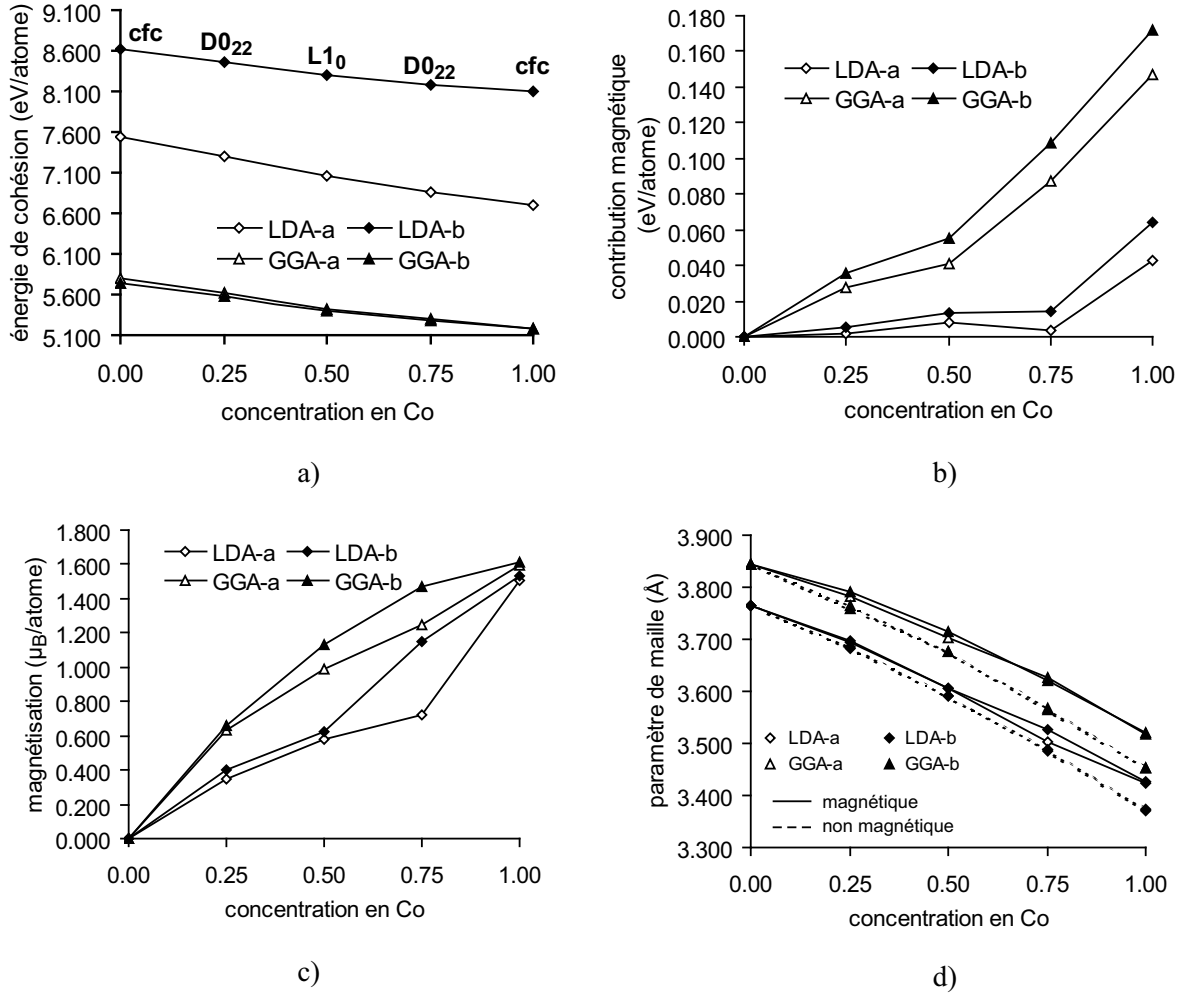


FIG. 4.9 – Propriétés des alliages  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  ordonnés les plus stables à différentes concentrations (voir texte), calculées dans différentes approximations de l'énergie d'échange-corrélation (XC), avec ou sans prise en compte du spin : a) énergie de cohésion  $E_{coh}$  (en  $\text{eV}/\text{atome}$ ); b) contribution magnétique à l'énergie de cohésion  $E_{mag}$  (en  $\text{eV}/\text{atome}$ ); c) moment magnétique par atome  $\bar{\mu}$  (en  $\mu_B/\text{atome}$ ); d) paramètre de maille  $a$  (en  $\text{\AA}$ ). Dans ce dernier cas, les courbes représentées en pointillés représentent le paramètre de maille obtenu pour les structures non magnétiques.

|                                                      |       |
|------------------------------------------------------|-------|
| $1/2[E_{coh}(\text{Rh cfc})+E_{coh}(\text{Co cfc})]$ | 5.460 |
| $E_{coh}(\text{cfc désordonné 2})$                   | 5.403 |
| $E_{coh}(\text{cfc désordonné 1})$                   | 5.402 |
| $E_{coh}(\text{multicouche cfc} = \text{L1}_0)$      | 5.393 |
| $1/2[E_{coh}(\text{Rh cfc})+E_{coh}(\text{Co hcp})]$ | 5.473 |
| $E_{coh}(\text{multicouche hcp})$                    | 5.418 |

TAB. 4.2 – Energies de cohésion  $E_{coh}$  (eV/atome) calculées des différents systèmes  $\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ .

fortement sous-évalué pour les compositions mixtes, alors que l'écart LDA/GGA est beaucoup plus petit pour les matériaux purs. Du point de vue structural, la LDA conserve sa tendance habituelle à sous-estimer les distances interatomiques ; l'écart avec la GGA de 2 à 3% observé pour les matériaux purs reste approximativement constant sur toute la gamme de composition.

Par rapport à la formule d'interpolation a, la formule b fournit des énergies de cohésion voisines en GGA, l'écart étant beaucoup plus important en LDA. La formule b augmente légèrement la contribution énergétique du magnétisme ainsi que le moment magnétique moyen par atome. Son effet sur la géométrie est minime : a et b fournissent des paramètres de maille qui diffèrent de moins de 1%.

Comme nous venons de le voir, le choix de l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation influe sur les résultats des calculs. La différence majeure, notamment en ce qui concerne l'énergie et le moment magnétique, provient du choix du type de fonctionnelle LDA ou GGA. Nous observons cependant que les différentes fonctionnelles fournissent les mêmes tendances qualitatives, les différences observées restant au niveau quantitatif. En outre, le choix de la formule d'interpolation revêt une importance minime. Compte tenu de la supériorité de la fonctionnelle GGA-b avérée pour les matériaux massifs purs, nous utilisons celle-ci dans la suite où nous discutons plus en détail ces tendances.

### 4.2.3 Propriétés énergétiques et structurales

#### Energie de cohésion

L'évolution avec la composition de l'énergie de cohésion des alliages magnétiques est illustrée, pour les différentes structures envisagées, sur la figure 4.10. En accord avec celles des matériaux massifs, l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  diminue globalement avec la concentration en Co. Nos calculs font apparaître une préférence à la géométrie cfc pour les compositions riches en Rh ( $x_{\text{Co}} \leq 0.3$ ) et hcp pour les compositions riches en Co ( $x_{\text{Co}} \geq 0.3$ ), en bon accord qualitatif avec les données expérimentales. Mais, à composition donnée, les valeurs de  $E_{coh}$  pour les différents arrangements compacts (sur sites cfc et hcp) présentent des écarts très faibles, tandis qu'une différence notable apparaît seulement pour la structure B2 dérivée de la géométrie bcc.

Le tableau 4.2 montre que pour la composition  $x_{\text{Co}} = 0.5$ , les structures cfc étudiées présentant un arrangement chimique désordonné sont légèrement plus stables d'environ 10 meV/atome que la phase ordonnée  $\text{L1}_0$ . Mais, si pour une phase compacte donnée, la décroissance de  $E_{coh}$  est quasiment linéaire sur une grande gamme de compositions ( $x_{\text{Co}} \leq 0.7$ ), le ralentissement observé du côté riche en Co indique quant à lui une tendance à la démixtion ; l'écart avec la solution solide désordonnée idéale est de l'ordre de 60 meV/atome pour la composition équiatomique, comme le montre le tableau 4.2.

Cette tendance à la démixtion n'est pas mentionnée dans les études expérimentales ; les énergies de cohésion étant calculées à 0 K, nous avons donc déterminé dans un modèle simple l'influence de la température, par la prise en compte de la contribution entropique à l'énergie

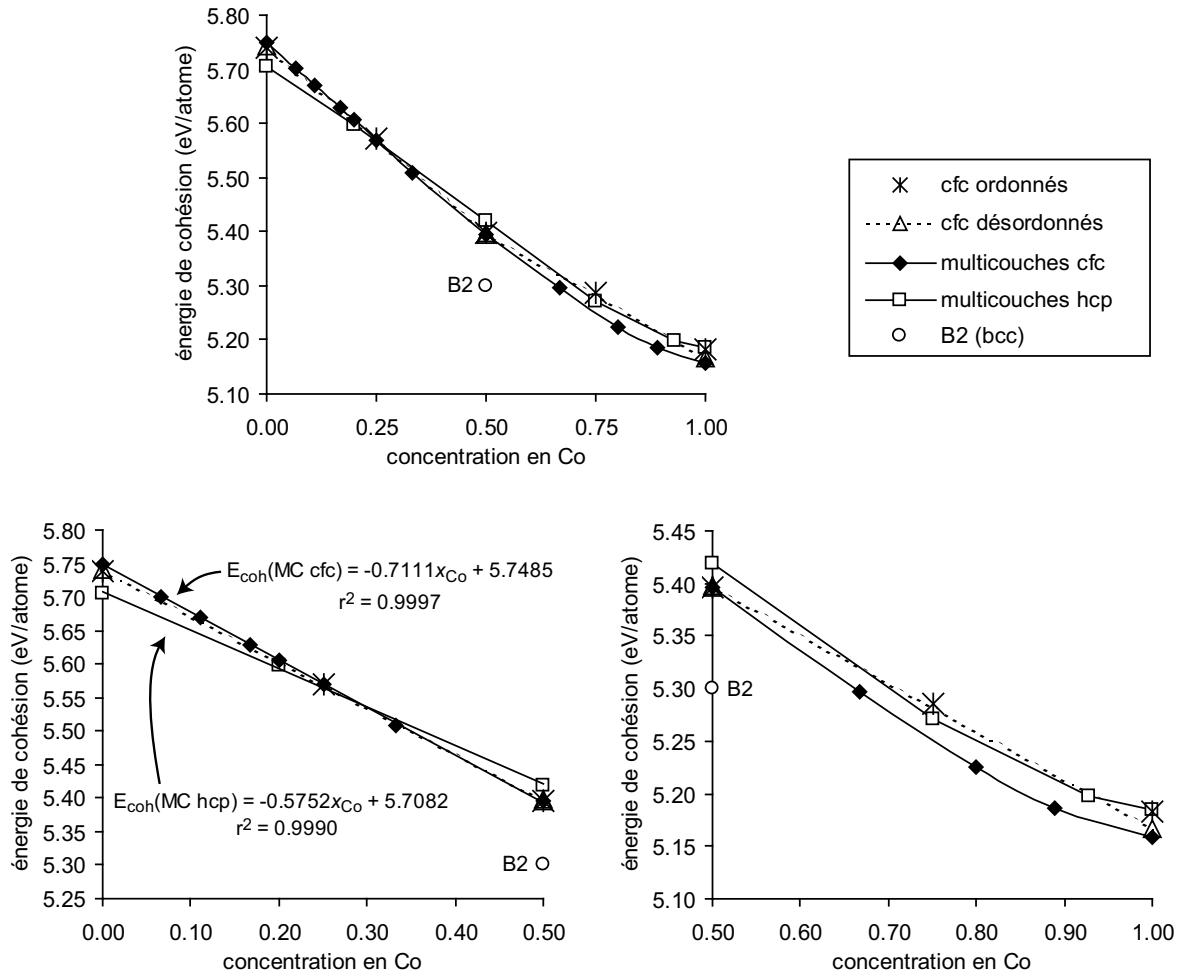


FIG. 4.10 – Energie de cohésion par atome (en eV/atome) en fonction de la concentration en Co, dans le cas des différentes structures  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  magnétiques envisagées : cristaux ordonnés de structures cfc (croix), cristaux désordonnés de structure cfc (triangles), multicouches  $\text{Co}_1\text{Rh}_n$  de structure cfc (losanges) et hcp (carrés).

N.B. : ces différentes structures ont été calculées avec des paramètres de calcul (taille de supercellule, maillage de la zone de Brillouin...) qui ne sont pas tout à fait équivalents. Ceci entraîne pour chacune des courbes un décalage qui, même s'il reste minime, demande néanmoins certaines précautions lors des comparaisons. Les différentes énergies de cohésion indiquées pour les matériaux purs correspondent aux différentes configurations utilisées.

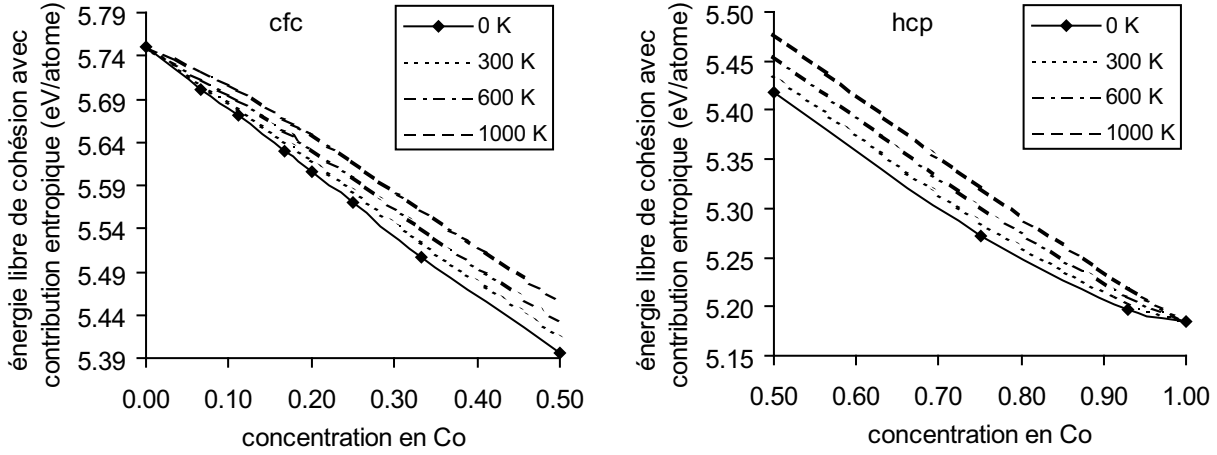


FIG. 4.11 – Prise en compte de l'entropie de configuration dans l'énergie libre de cohésion (en eV/atome) des alliages multicouches magnétiques  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  cfc (à gauche) et hcp (à droite), pour différentes températures.

libre de l'alliage. En ne considérant en première approximation que l'entropie de configuration  $S_c$  — ce qui revient à négliger la contribution des phonons — nous écrivons l'énergie libre comme :

$$F(T, V, x_{\text{Co}}) = E - TS_c \quad (4.2)$$

Ceci se traduit pour l'énergie de cohésion par une contribution stabilisante (positive selon notre convention pour l'énergie de cohésion) égale à  $E_{S_c}(x_{\text{Co}}) = TS_c(x_{\text{Co}})$  ; l'annexe B détaille le calcul de ce terme pour une solution solide désordonnée. La figure 4.11 illustre l'évolution de l'énergie de cohésion avec prise en compte de l'entropie de configuration pour différentes températures. Nous observons que la tendance à la démixtion observée à 0 K pour les compositions riches en Co disparaît pour des températures plus élevées, en bon accord avec les observations expérimentales. Cependant, l'influence du terme d'entropie configurationnelle risque de diminuer sensiblement pour les petits objets en raison de la diminution du nombre total de configurations et du fait que celles-ci ne seront plus équivalentes. Ceci laisse présager des comportements vraisemblablement différents à coordinence réduite.

Ces résultats totalement *ab initio* ont été utilisés pour ajuster un potentiel d'interaction classique semi-empirique permettant, au moyen de méthodes telles que dynamique moléculaire ou Monte-Carlo Metropolis classiques, de simuler des particules mixtes de taille beaucoup plus importante que celles étudiées ici, proche des tailles expérimentales [66].

## Géométrie

Du point de vue géométrique, nos calculs pour les systèmes ordonnés, illustrés à la figure 4.9d, montrent que l'augmentation de la teneur en Co se traduit par une décroissance quasi linéaire du paramètre de maille de  $a(\text{Rh cfc}) = 3.843 \text{ \AA}$  à  $a(\text{Co cfc}) = 3.522 \text{ \AA}$ , conformément à la loi de Vegard. L'écart à cette dernière provient notamment des symétries présentes dans les structures mixtes ordonnées sur sites cfc que nous avons considérées : dans la structure  $\text{L1}_0$  de maille contrainte parfaitement cubique, par exemple, la géométrie impose que  $d_{\text{Co-Co}} = d_{\text{Rh-Rh}} = d_{\text{Co-Rh}}$ , condition contraire à la tendance naturelle à avoir  $d_{\text{Co-Co}} < d_{\text{Co-Rh}} < d_{\text{Rh-Rh}}$  ; la structure optimale respectant cette symétrie résulte donc d'un compromis entre la tendance des liaisons Rh-Rh à s'allonger et celle des liaisons Co-Co à se raccourcir. Une tendance structurale observée à la tétragonalisation permet de lever certaines contraintes ( $d_{\text{Co-Rh}}$  n'est alors

| structure                          | $a$<br>( $c$ )   | Co-Co               |             | Co-Rh               |             | Rh-Rh               |             |
|------------------------------------|------------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|
|                                    |                  | $\langle d \rangle$ | $\sigma(d)$ | $\langle d \rangle$ | $\sigma(d)$ | $\langle d \rangle$ | $\sigma(d)$ |
| loi de Végard                      | 3.683            | 2.604               | –           | 2.604               | –           | 2.604               | –           |
| L1 <sub>0</sub> maille cubique     | 3.715            | 2.626               | –           | 2.626               | –           | 2.626               | –           |
| L1 <sub>0</sub> maille tétragonale | 3.750<br>(3.633) | 2.651               | –           | 2.610               | –           | 2.651               | –           |
| désordonnée 1                      | 3.715            | 2.578               | 0.053       | 2.638               | 0.059       | 2.657               | 0.028       |
| désordonnée 2                      | 3.715            | 2.597               | 0.053       | 2.620               | 0.057       | 2.674               | 0.032       |

TAB. 4.3 – Paramètre de la maille cubique  $a$ , longueurs de liaison moyennes  $\langle d \rangle$  et écarts quadratiques moyens  $\sigma(d)$  observés dans les différentes structures  $\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$  cfc considérées. Toutes les longueurs indiquées sont en Å. La valeur de  $c$  dans le cas de la structure L1<sub>0</sub> tétragonale est indiquée entre parenthèses.

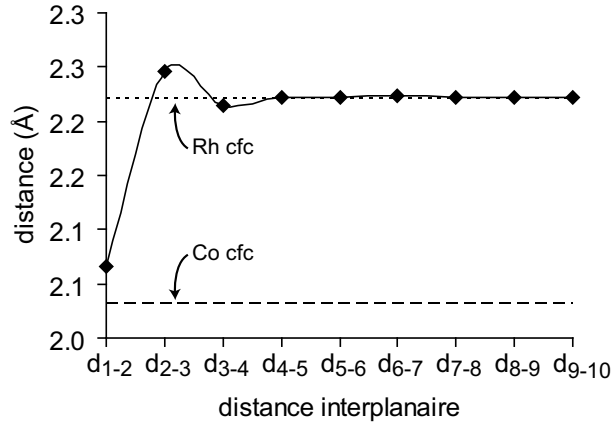


FIG. 4.12 – Distances interplanaires  $d_{111}$  dans l'alliage multicouche  $\text{Co}_1\text{Rh}_{14}$  cfc. Les plans atomiques sont numérotés à partir de la monocouche Co qui porte le numéro 1. Les lignes en pointillés et en tirets indiquent la distance interplanaire  $d_{111}$  dans les structures pures Rh et Co cfc, respectivement.

plus égale à  $d_{\text{Co-Co}} = d_{\text{Rh-Rh}}$ ) et apporte une légère stabilisation : c'est le cas par exemple de la phase L1<sub>0</sub> qui possède dans sa maille tétragonale optimale un paramètre de maille  $a = 3.750$  Å ( $c = 3.633$  Å) environ 1% plus élevé que dans sa géométrie parfaitement cubique ( $a = 3.715$  Å). La stabilisation apportée est cependant très faible (5 meV/atome).

Les systèmes désordonnés offrent davantage de degrés de liberté internes pour permettre la relaxation des distances interatomiques. Le tableau 4.3 montre qu'il est alors possible de recouvrer la tendance  $d_{\text{Co-Co}} < d_{\text{Co-Rh}} < d_{\text{Rh-Rh}}$ . L'effet du désordre est à l'origine d'une légère dispersion des longueurs de liaisons autour de leur valeur moyenne, avec des écarts quadratiques moyens de 0.03 à 0.06 Å.

La figure 4.12 présente les distances interplanaires  $d_{111}$  dans le cas typique de l'alliage multicouche  $\text{Co}_1\text{Rh}_{14}$  cfc. Elle fait apparaître une forte contraction (d'environ 7% par rapport à  $d_{111}(\text{Rh cfc})$ ) de la distance séparant la monocouche de Co de ses voisines Rh, suivie d'une légère expansion (d'environ 1%) pour les deux couches Rh suivantes. La convergence vers la distance  $d_{111}(\text{Rh cfc})$  est rapidement atteinte, dès la cinquième couche de Rh voisine de la monocouche de Co.

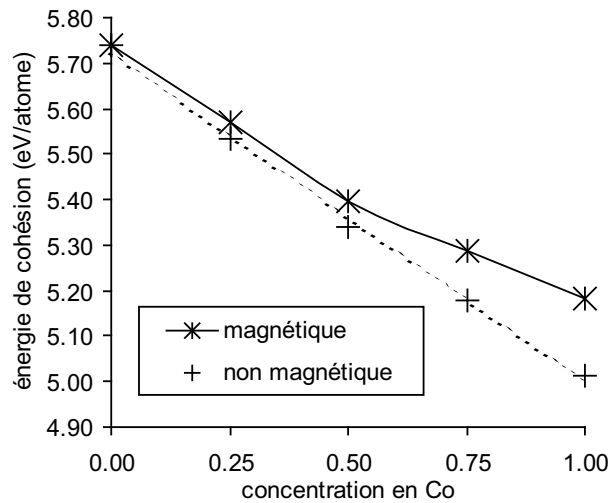


FIG. 4.13 – Influence de la prise en compte du magnétisme sur les propriétés énergétiques des alliages  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  cfc ordonnés : énergie de cohésion par atome (en eV/atome) en fonction de la concentration en Co, pour les systèmes magnétiques (traits pleins) et non magnétiques (pointillés). La droite en pointillés est un ajustement linéaire (coefficient de corrélation :  $r = 99.75\%$ ).

#### 4.2.4 Propriétés magnétiques

##### Tendances générales

La comparaison des calculs effectués avec ou sans prise en compte du spin nous permet d'estimer la contribution du magnétisme à la cohésion : la variation quasi linéaire de l'énergie de cohésion dérivée des calculs non magnétiques illustrés sur la figure 4.13 montre que l'alliage  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  non magnétique se comporte dans une excellente approximation comme une solution solide désordonnée idéale. La prise en compte du magnétisme entraîne un gain de cohésion qui augmente de façon non linéaire avec la concentration en Co, et donc avec le moment magnétique moyen (figure 4.9b). Cette stabilisation supplémentaire due au magnétisme, particulièrement importante pour les compositions riches en Co, induit la légère tendance à la démixtion à 0 K pour  $x_{\text{Co}} \geq 0.75$  mentionnée précédemment. Du point de vue structural, nous relevons une dilatation de la géométrie qui augmente avec  $x_{\text{Co}}$  jusqu'à atteindre près de 2% pour Co massif ; ceci justifie la nécessité d'optimiser conjointement magnétisme et géométrie dans notre étude.

Malgré la contraction géométrique accompagnant la présence de Co (effet que l'on sait défavorable au magnétisme), le moment magnétique moyen par atome,  $\bar{\mu}$ , augmente globalement avec la concentration en Co, comme illustré sur la figure 4.14. A l'instar de notre observation concernant l'énergie de cohésion, à composition fixée  $\bar{\mu}$  prend des valeurs relativement voisines dans les structures compactes, contrairement au cas de la phase B2 qui s'en éloigne fortement [ $\bar{\mu}(\text{B2}) = 1.54 \mu_B$  contre  $\bar{\mu}(\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5} \text{ hcp}) = 1.24 \mu_B$  et  $\bar{\mu}(\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5} \text{ cfc}) = 1.12 \mu_B$ ]. De plus, les structures  $\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$  cfc désordonnées présentent également des valeurs de  $\bar{\mu}$  extrêmement proches de celles des structures cfc ordonnées. Ceci souligne à nouveau que le paramètre-clé gouvernant les propriétés des alliages massifs est la coordinence locale globale, l'ordre chimique ayant une influence moindre. L'augmentation est quasi linéaire pour les compositions riches en Rh ( $x_{\text{Co}} \leq 0.5$ ) où  $\bar{\mu}$  croît particulièrement rapidement ; elle se ralentit légèrement en approchant de Co massif ( $x_{\text{Co}} \geq 0.5$ ). Nous discuterons plus loin de l'évolution « en zig-zag » de  $\bar{\mu}$  dans le

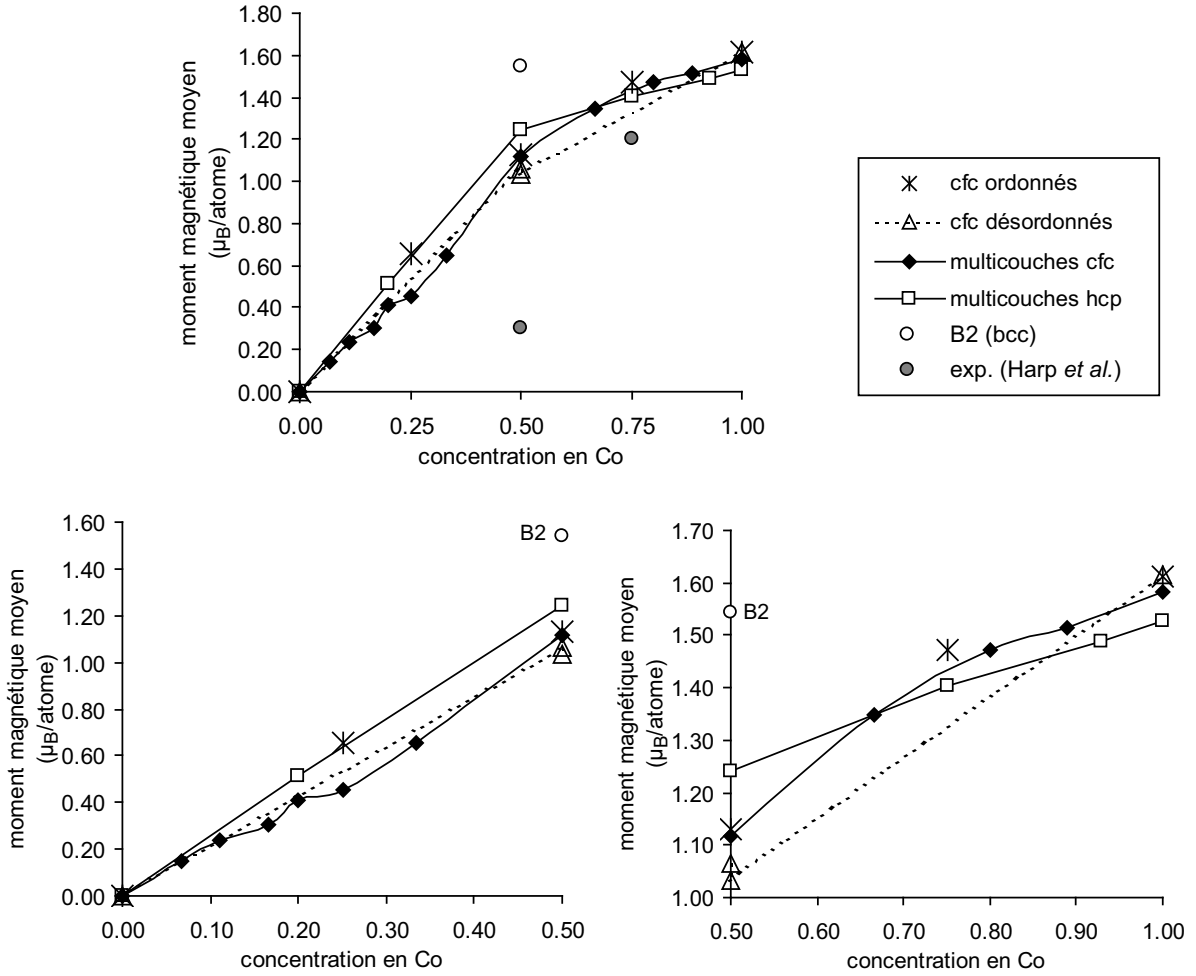


FIG. 4.14 – Moment magnétique moyen par atome (en  $\mu_B/\text{atome}$ ) en fonction de la concentration en Co, dans le cas des différentes structures  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  envisagées : cristaux ordonnés de structures cfc (croix), cristaux désordonnés de structure cfc (triangles), multicouches  $\text{Co}_1\text{Rh}_n$  de structure cfc (losanges) et hcp (carrés). En gris sont représentées les valeurs expérimentales mesurées par Harp *et al.* [82].

cas des multicouches cfc pour lesquels nous disposons d'un nombre relativement important de points calculés.

La figure 4.14 présente également les deux valeurs expérimentales mesurées par XMCD par Harp *et al.* [82] pour des alliages massifs  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  ( $x = 0.77$  et  $0.49$ ). Notre résultat pour la composition  $x_{\text{Co}} = 0.75$  est en bon accord avec l'expérience ; nous verrons un peu plus loin que la légère surestimation observée dans notre calcul provient du fait que nous avons, à cette concentration, considéré uniquement des structures ordonnées, le désordre entraînant une petite diminution des moments magnétiques. En revanche, notre résultat pour la composition équiatomique est nettement supérieur à la valeur expérimentale : outre l'effet de désordre, cet écart découle notamment de notre utilisation de conditions aux limites périodiques, impropres à décrire correctement le comportement de verre de spins que manifeste l'alliage Co-Rh à concentration en Co plus faible ; ce comportement entraîne en effet un moment magnétique net réduit pour l'échantillon de taille macroscopique, par rapport à celui obtenu en moyennant à l'échelle de la supercellule utilisée en simulation.



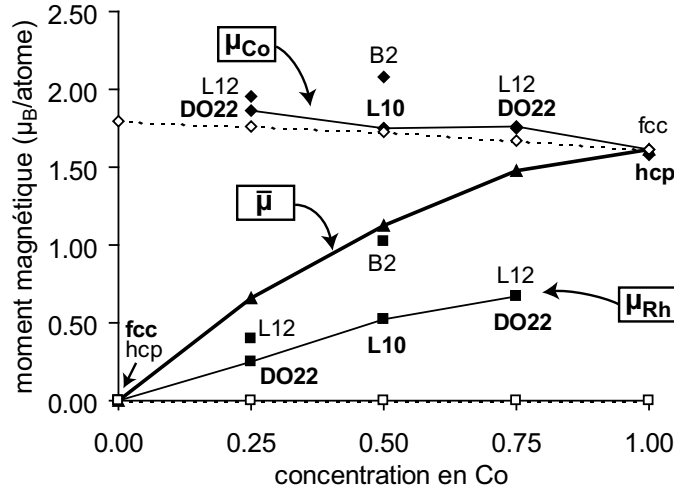
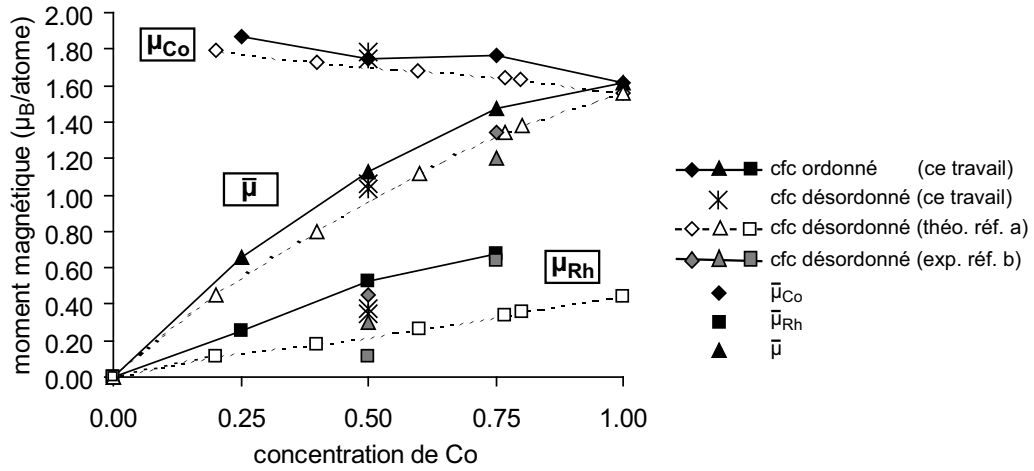


FIG. 4.15 – Moments magnétiques locaux sur Co (losanges) et Rh (carrés) et moment moyen par atome résultant (triangles) dans les alliages ordonnés considérés (symboles pleins), en fonction de la composition. Les structures les plus stables sont indiquées en caractères gras. A titre de comparaison figurent également les mêmes données calculées dans les structures pures les plus stables de paramètre de maille équivalent à celui des structures mixtes (symboles vides).

Comme le montre la figure 4.15 pour les alliages ordonnés, l'augmentation de  $\bar{\mu}$  est le résultat d'une part de l'augmentation de la proportion d'atomes Co fortement magnétiques, mais également de la présence de moments non négligeables  $\mu_{Rh}$  induits sur les atomes Rh. Ces moments  $\mu_{Rh}$  peuvent atteindre des valeurs importantes, comme par exemple  $0.67 \mu_B$  dans le cas de  $Co_{0.75}Rh_{0.25}$  DO22. Ils sont induits par la présence de Co malgré la contraction importante, déjà mentionnée, du paramètre de maille de l'alliage, qui ne fait que modérer légèrement cet effet : le moment induit sur les atomes de Rh, croissant avec  $x_{Co}$ , résulte donc uniquement de l'hybridation Co-Rh. Cet effet est légèrement modéré par la diminution de la distance interatomique (rappelons à titre d'exemple qu'une contraction de 6% d'une maille de Co cfc suffit à faire disparaître le magnétisme, cf. chapitre 3). Nous observons par ailleurs une faible augmentation du moment de Co lorsque sa concentration diminue :  $\mu_{Co}$  passe ainsi de  $1.61 \mu_B$  pour Co cfc à  $1.87 \mu_B$  pour  $Co_{0.25}Rh_{0.75}$  DO22. Contrairement au cas de  $\mu_{Rh}$ , l'augmentation de  $\mu_{Co}$  est conjointe à une augmentation de la distance interatomique, que l'on sait favorable au développement de moments magnétiques élevés.

Pour analyser l'origine de l'exaltation magnétique, il nous a semblé intéressant de dissocier la contribution purement géométrique liée à la variation de distance interatomique, de celle, chimique, résultant de l'hybridation Co-Rh. Dans le cas des structures ordonnées les plus stables (celles indiquées en caractères gras sur la figure 4.15), nous avons donc calculé également le moment local qu'aurait un atome Co dans une structure pure de même géométrie. Ce moment local est représenté en pointillés sur la figure 4.15. Dans le cas de  $Co_{0.25}Rh_{0.75}$  DO22 par exemple, l'exaltation de  $0.26 \mu_B$  par rapport à Co cfc peut ainsi se décomposer en une contribution de  $0.10 \mu_B$  provenant d'un effet de dilatation du paramètre de maille, et en une contribution de  $0.16 \mu_B$  provenant de l'hybridation Co-Rh.

Les structures désordonnées nous ont également permis d'étudier l'effet du désordre sur les propriétés magnétiques. La figure 4.16 compare les moments magnétiques relevés au sein des structures  $Co_{0.5}Rh_{0.5}$  désordonnées à ceux déjà présentés pour les phases ordonnées. Nous observons que le désordre induit une légère diminution des moments locaux, plus marquée pour les atomes Rh. Ces résultats sont en bon accord qualitatif avec les calculs DFT-KKR-LDA



Réf. a : [139], réf. b : [82]

FIG. 4.16 – Moments magnétiques locaux sur Co (losanges) et Rh (carrés) et moment moyen par atome résultant (triangles) en fonction de la composition, dans les alliages cfc  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  ordonnés (symboles pleins, traits pleins) et  $\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$  désordonnés (croix) considérés dans ce travail. Les symboles blancs et pointillés indiquent les résultats obtenus en DFT-KKR-LDA par Ostanin *et al.* [139] pour des alliages  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  cfc désordonnés. En gris sont représentées les moments mesurés expérimentalement par Harp *et al.* [82].

antérieurs de Ostanin *et al.* [139] pour des alliages  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  cfc désordonnés; l'écart observé provient sans doute de l'emploi par ces auteurs de la LDA, dont l'effet est généralement une sous-estimation des moments magnétiques, comme notre étude du §4.2.2 l'a montré. Au delà de cet effet de désordre, comme nous l'avons déjà mentionné ci-dessus, l'écart entre nos résultats et les valeurs expérimentales provient également de l'emploi de supercellules périodiques, inaptes à décrire correctement le comportement de verre de spins désordonnés manifesté par l'alliage réel pour les concentrations réduites en Co. Ce comportement réel se traduit par une diminution du moment net moyenné sur l'échantillon, par rapport à celui moyenné sur la supercellule de simulation utilisée.

Nous discutons maintenant plus en détail quelques paramètres pilotant les moments magnétiques locaux observés au sein des structures mixtes.

### Influence de la coordinence locale

Nous présentons sur la figure 4.17 une étude des moments locaux  $\mu_{\text{Co}}$  et  $\mu_{\text{Rh}}$  en fonction du nombre de premiers voisins Co, pour les structures cfc ordonnées et désordonnées. Il apparaît qu'un atome Rh exhibe un moment magnétique local d'autant plus élevé qu'il possède un grand nombre de voisins Co; réciproquement, un atome Co est d'autant plus magnétique qu'il possède beaucoup de voisins Rh. Dans les deux cas, l'évolution est remarquablement décrite par des lois linéaires, le désordre chimique n'introduisant qu'une dispersion autour des droites d'ajustement.

Ces résultats constituent un point de départ intéressant pour effectuer une description semi-empirique simple des moments magnétiques observés dans des alliages massifs, comme par exemple à l'intérieur d'une grosse particule mixte. A titre d'illustration, nous montrons ici comment ces ajustements mènent à un modèle analytique très simple décrivant le moment magnétique moyen  $\bar{\mu}$  d'alliages  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  désordonnés compacts. Les ajustements linéaires de

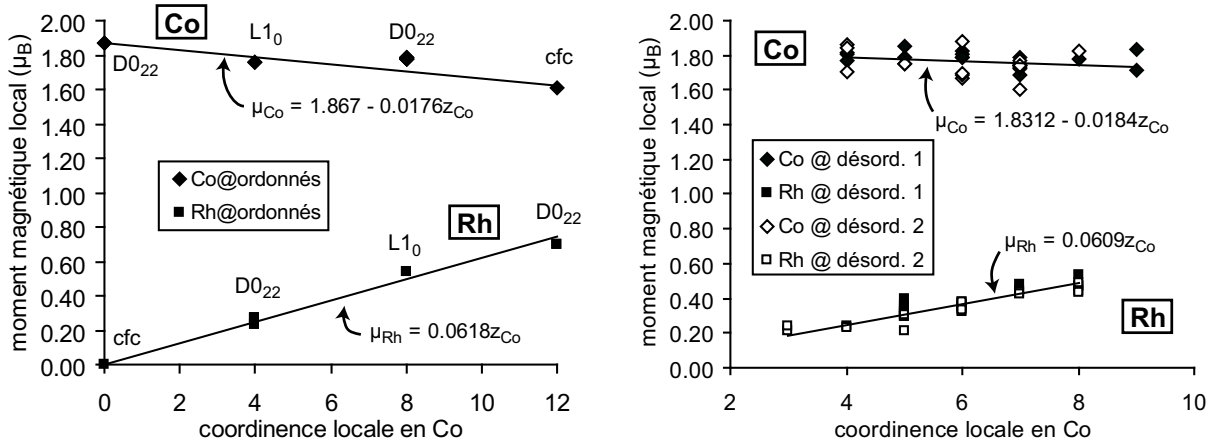


FIG. 4.17 – Evolution du moment magnétique local de Co (losanges) et Rh (carrés) en fonction de la coordinnce locale en Co, pour les alliages cfc  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  ordonnés (à gauche) et  $\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$  désordonnés (à droite).

$\mu_{\text{Co}}$  et  $\mu_{\text{Rh}}$  calculés pour les alliages cfc désordonnés (figure 4.17) fournissent en effet :

$$\mu_{\text{Co}} = 1.8312 - 0.0184z_{\text{Co}} \quad (4.3)$$

$$\mu_{\text{Rh}} = 0.0609z_{\text{Co}} \quad (4.4)$$

où  $z_{\text{Co}}$  est la coordinnce locale en Co. En écrivant alors  $\bar{\mu} = x_{\text{Co}}\mu_{\text{Co}} + (1-x_{\text{Co}})\mu_{\text{Rh}}$ , et en notant que pour des alliages désordonnés compacts, on a en moyenne  $z_{\text{Co}} = 12x_{\text{Co}}$ , nous obtenons une évolution parabolique pour  $\bar{\mu}$  :

$$\bar{\mu} = (2.562 - 0.95196x_{\text{Co}})x_{\text{Co}} \quad (4.5)$$

Cette forme analytique est superposée aux valeurs calculées de  $\bar{\mu}$  sur la figure 4.18 : compte tenu de l'aspect extrêmement simpliste de ce modèle, l'accord apparaît excellent. En revanche, ce modèle prédit pour la phase B2 (dans cet arrangement non compact, les atomes Co et Rh du motif élémentaire présentent tous deux  $z_{\text{Co}} = z = 8$ ) des moments locaux  $\mu_{\text{Co}} = 1.68 \mu_B$  et  $\mu_{\text{Rh}} = 0.49 \mu_B$ , alors que nos calculs *ab initio* ont déterminé des moments beaucoup plus élevés  $\mu_{\text{Co}} = 2.08 \mu_B$  et  $\mu_{\text{Co}} = 1.02 \mu_B$  : ceci montre qu'avant d'être utilisable en pratique pour décrire de façon semi-empirique le magnétisme, ce modèle, ajusté sur des systèmes compacts, doit être affiné, pour tenir compte notamment de la variation de distance interatomique et de la coordinnce locale globale. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 6 où nous verrons en particulier que la réduction de coordinnce au voisinage d'une surface libre induit une exaltation supplémentaire des moments magnétiques locaux.

### Influence de la distance à Co

Nous avons souligné au §4.2.1 l'intérêt des multicouches Co/Rh(111) pour disposer de systèmes étendus spatialement, permettant l'étude de l'évolution du moment  $\mu_{\text{Rh}}$  induit en fonction de la distance aux atomes Co. Etant donnée la symétrie unidimensionnelle de ces systèmes, le seul paramètre pertinent est alors la distance  $z$  des atomes Rh aux monocouches Co les plus proches.

La figure 4.19 présente ainsi le profil des moments magnétiques induits sur les atomes Rh au sein de la structure présentant la concentration en Co la plus faible parmi celles étudiées, l'alliage multicouche  $\text{Co}_1\text{Rh}_{14}$ . Nous observons que  $\mu_{\text{Rh}}$  décroît avec  $z$  en présentant des oscillations

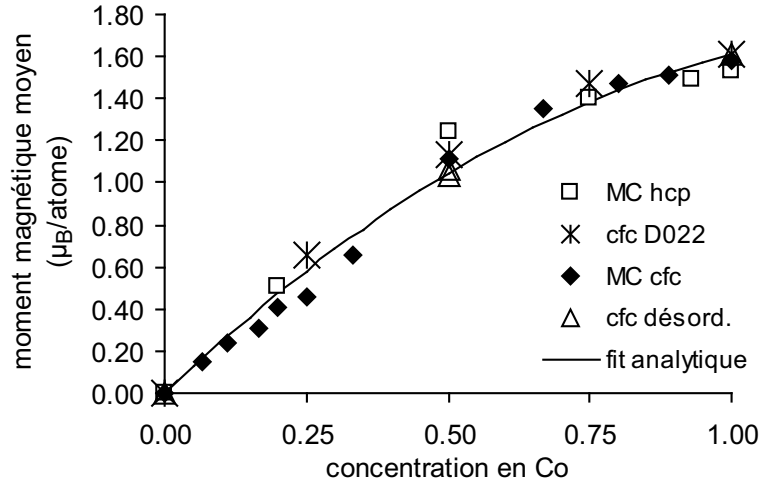


FIG. 4.18 – Superposition de l’ajustement analytique aux valeurs calculées en *ab initio* du moment magnétique moyen par atome dans les alliages  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  massifs compacts (cf. figure 4.14).

amorties. En particulier, nous constatons la présence de moments induits antiparallèles pour les deuxième et troisième couches voisines de la monocouche de Co : ce phénomène n’est pas observé dans les systèmes mixtes de concentration en Co supérieure, pour lesquels les atomes Rh ont au moins un premier voisin Co à l’origine d’un moment magnétique induit parallèle important. Comme déjà mentionné, les atomes Co possèdent un moment magnétique exalté ( $\mu_{\text{Co}} = 1.79 \mu_B$ ) par rapport à Co pur. Les moments induits sur les atomes Rh s’additionnent pour donner un moment effectif sensiblement supérieur à  $\mu_{\text{Co}}$ ,  $\mu_{\text{Co}}^{\text{eff}} = 2.19 \mu_B$ , mais modéré par la présence des moments  $\mu_{\text{Rh}}$  antiparallèles.

Comme nous l’avons mentionné plus haut, l’évolution observée des  $\mu_{\text{Rh}}$  suggère une description en termes d’oscillations de type RKKY [24, 25, 181]. En particulier, nous déterminons que les moments induits sur Rh par chacune des deux monocouches de Co peuvent être bien ajustés par le terme oscillant suivant :

$$\mu(z) = \mu_0 \frac{\sin(2qz + \phi)}{(2qz)^2}. \quad (4.6)$$

Pour effectuer l’ajustement, nous avons considéré l’effet des deux monocouches Co les plus proches de chacun des atomes Rh. Les résultats de nos ajustements sont rassemblés dans le tableau 4.4 pour les deux périodes les plus courtes admissibles et illustrés sur la figure 4.19.

Un premier ajustement avec la période la plus grande admissible fournit une période  $\lambda = \pi/q = 9.86 \text{ \AA}$  soit 4.44 ML. Le deuxième ajustement réalisé montre que cette grande période apparente résulte en fait du sous-échantillonnage imposé par la structure discrète des plans atomiques de Rh, d’une oscillation présentant une période beaucoup plus petite de  $\lambda = 1.81 \text{ \AA}$  soit 0.82 ML. L’application naïve de la théorie RKKY fournit une période des oscillations égale à la moitié de la longueur d’onde de Fermi : en prenant le résultat de notre calcul pour Rh cfc, soit  $n_e = 1.1$  électrons autres que  $d$ , nous calculons en effet une valeur voisine  $\lambda = 2.42 \text{ \AA}$  soit 1.09 ML. Stiles [181] a déterminé les périodes d’oscillations théoriques en fonction de la surface de Fermi de Rh cfc, et obtient deux oscillations de périodes respectives 2-6 ML et 19 ML pour Rh (111). La période que nous dérivons de nos calculs apparaît donc en bon accord avec la plus petite de ces longueurs d’onde ; la plus grande est en effet difficile à détecter dans notre étude qui ne considère (pour des raisons de coût calculatoire) que des extensions spatiales restreintes.

La période des oscillations apparentes que nous déterminons,  $\lambda = 9.86 \text{ \AA} = 4.44 \text{ ML}$ ,

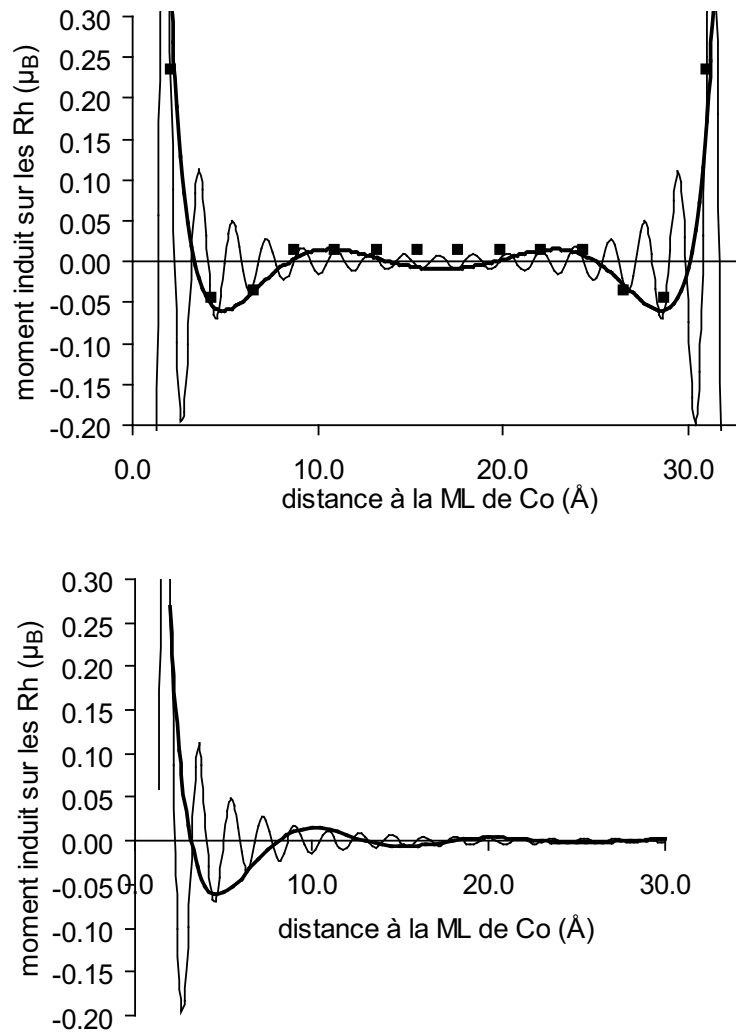


FIG. 4.19 – Profil des moments magnétiques induits sur les atomes de Rh en fonction de leur distance à la monocouche de Co(111), dans le cas de l'empilement multicouche  $\text{Co}_1\text{Rh}_{14}$  (111) (en haut). En bas est illustré le profil analogue dans le cas d'une monocouche de Co(111) isolée dans Rh cfc massif, obtenu par décorrélation des courbes du graphique du haut. Dans les deux cas, les courbes représentent les ajustements sur une fonction de type RKKY de période longue (trait épais) ou courte (trait fin).

| ajustement     | $\mu_0$ ( $\mu_B$ ) | $\phi$ (rad) | $q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | $\lambda$ ( $\text{\AA}$ ) | $\lambda$ (ML) |
|----------------|---------------------|--------------|---------------------------|----------------------------|----------------|
| grande période | 1.600               | 7.417        | 0.319                     | 9.86                       | 4.44           |
| petite période | -1.471              | 4.649        | 1.734                     | 1.81                       | 0.82           |

TAB. 4.4 – Résultats de l'ajustement des moments induits sur les atomes de Rh au sein de  $\text{Co}_1\text{Rh}_{14}$  par une fonction oscillante de type RKKY.

est également en excellent accord avec les périodes mesurées expérimentalement pour le couplage d'échange au sein de multicouches Co/Rh : Dinia *et al.* ont mesuré une période d'environ  $10 \text{ \AA} = 4.5 \text{ ML}$  pour des multicouches élaborées par pulvérisation dans la même structure cfc (111) que celle considérée dans notre travail [216, 52]. Tomaz *et al.* ont déterminé une période d'environ  $9 \text{ \AA}$  pour des multicouches Co/Rh(001) réalisés par pulvérisation également. Pour des échantillons élaborés par épitaxie par jet moléculaire sur un substrat de Co hcp (0001), Rampe *et al.* ont observé que le couplage est déjà antiferromagnétique à une distance de  $2.5 \text{ ML}$  de Co et ont déterminé une période de  $8 \pm 1 \text{ ML}$  [159]. Outre la différence de structure qui doit être prise en compte dans la détermination théorique des périodes d'oscillations, une autre source de différence avec l'expérience s'explique certainement par des différences d'élaboration ; Zoll *et al.* [216] ont en effet montré que le couplage d'échange dépend très largement des conditions d'interface, notamment de la nature de la transition magnétique à l'interface (comme par exemple une éventuelle interdiffusion à l'interface des matériaux magnétique et non magnétique).

La figure 4.19 illustre l'allure des moments induits sur les atomes Rh par une monocouche Co(111) isolée enfouie dans une matrice de Rh, après décorrélation des moments induits calculés dans  $\text{Co}_1\text{Rh}_{14}$ .

Le terme ajusté permet également de reproduire avec une bonne approximation les moments  $\mu_{\text{Rh}}$  induits dans les multicouches de concentration en Co supérieure, comme l'illustre la figure 4.20. Il permet notamment d'expliquer l'évolution « en zig-zag » relevée pour le moment magnétique moyen au sein des multicouches cfc (figure 4.21a). Le comportement oscillatoire de  $\mu_{\text{Rh}}$  en fonction de la distance aux impuretés Co ainsi mis en évidence se traduit en effet par une évolution complexe du moment effectif  $\mu_{\text{Co}}^{\text{eff}}$  des atomes de Co avec la concentration (figure 4.21b). La contribution principale à  $\mu_{\text{Co}}^{\text{eff}}$  est le moment intrinsèque  $\mu_{\text{Co}}$  des atomes Co (figure 4.21c) : celui-ci adopte des valeurs importantes comprises entre  $1.70$  et  $1.80 \mu_B$  ; il augmente globalement au fur et à mesure que la concentration en Co diminue, en présentant des minima locaux lorsque les atomes Co d'une monocouche se trouvent en position de couplage antiparallèle vis-à-vis de la couche Co suivante. La deuxième contribution particulièrement importante est le fort moment induit  $\mu_{\text{Rh}}$  des atomes Rh situés en position de premiers voisins d'une monocouche de Co : maximal dans la structure  $\text{Co}_1\text{Rh}_1$  ( $L1_0$ ) où chaque Rh subit les influences de Co des deux côtés,  $\mu_{\text{Rh}}$  diminue ensuite de façon monotone lorsque les couches de Co sont séparées par davantage de plans de Rh (figure 4.21d) ; le caractère non monotone provient de ce qu'au fort moment induit par le premier voisin Co d'un côté s'ajoute le moment induit de la couche Co présente de l'autre côté, tantôt parallèle, tantôt antiparallèle.

### 4.3 Alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

Nous présentons dans cette partie nos résultats d'une étude similaire menée sur les alliages  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ . Contrairement aux alliages  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  qui forment expérimentalement des structures chimiquement désordonnées, et pour lesquels nous avons considéré plusieurs types de structures, nous nous sommes — pour des raisons de temps essentiellement — concentrés dans le cas de  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  uniquement sur les phases stables cfc chimiquement ordonnées  $L1_0$  et  $L1_2$ , illustrées

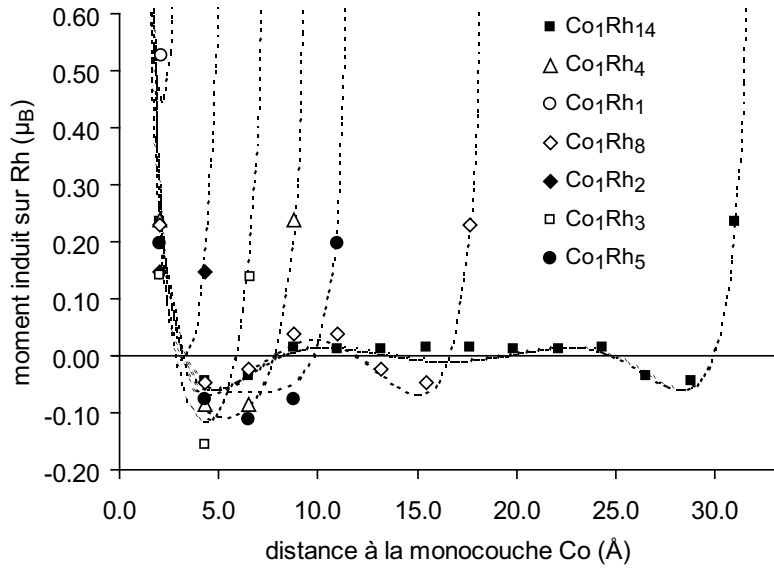


FIG. 4.20 – Idem que la figure 4.19-haut pour toutes les multicouches  $\text{Co}_1\text{Rh}_n$  ( $n = 1 - 5, 8, 14$ ) considérées. Les courbes en pointillés utilisent les paramètres de l'ajustement grande période du tableau 4.4.

sur la figure 4.2. Les résultats correspondants sont rassemblés dans les figures 4.22 et 4.23 où ils sont comparés respectivement à des calculs antérieurs et à l'expérience, puis à nos propres résultats sur l'alliage  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ .

#### 4.3.1 Propriétés énergétiques et structurales

L'évolution de l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  des alliages  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  ordonnés considérés est présentée sur la figure 4.22a. Comme pour les alliages  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ ,  $E_{coh}$  décroît globalement de Pt à Co, mais cette fois de façon non linéaire. Le tableau 4.5 présente, pour les trois compositions mixtes considérées, l'énergie d'excès  $E_{xs}$  par rapport à l'énergie de cohésion de la solution solide désordonnée idéale (définie comme le barycentre des énergies de cohésion des matériaux purs). Les valeurs obtenues élevées montrent que la solution solide Co/Pt existe (à la différence du système Co/Rh qui présente une tendance à la démixtion), comme l'atteste expérimentalement la formation de phases stables chimiquement ordonnées aux trois compositions mixtes considérées.

| $x_{\text{Co}}$ | $E_{xs}$ (meV/atome) |
|-----------------|----------------------|
| 0.25            | 59                   |
| 0.50            | 90                   |
| 0.75            | 62                   |

TAB. 4.5 – Energie d'excès  $E_{xs}$  de l'alliage  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  par rapport à la solution idéale désordonnée en fonction de la concentration  $x_{\text{Co}}$  en Co.

Les paramètres structuraux que nous déterminons (figure 4.22d) sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales pour les alliages riches en Co, meilleur qu'un calcul précédent effectué en DFT-LMTO [143]. L'accord est un peu moins bon pour les alliages riches en Pt, mais il reste cependant très satisfaisant avec un écart maximal inférieur à 2% pour Pt cfc. A

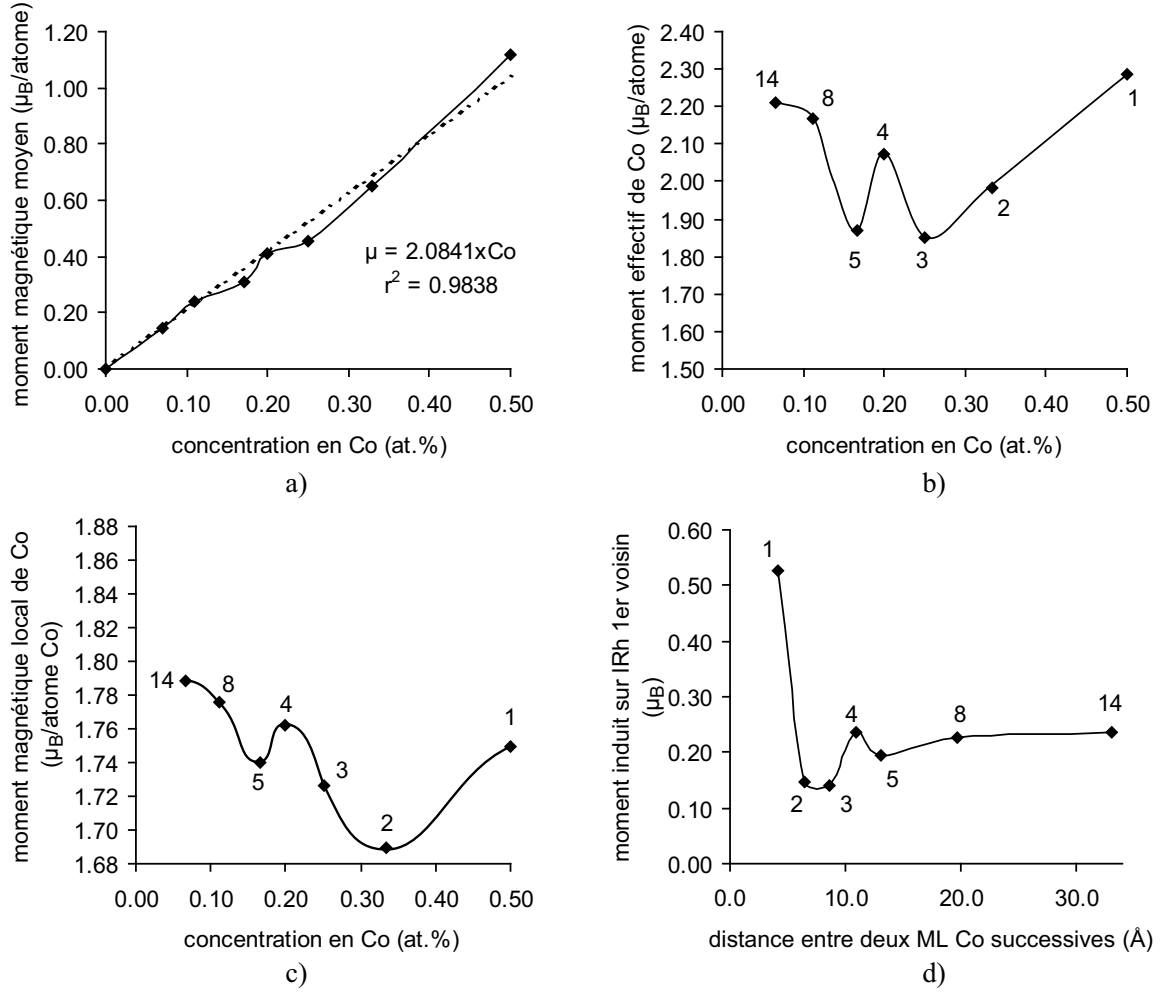


FIG. 4.21 – Propriétés magnétiques des multicouches  $\text{Co}_1\text{Rh}_n$  cfc riches en Rh (les valeurs de  $n = 1-5, 8, 14$  sont indiquées sur les graphiques) en fonction de la concentration en Co (losanges noirs) : a) moment magnétique moyen par atome ; b) moment effectif de Co ; c) moment intrinsèque de Co ; d) moment induit sur la couche première voisine Rh de la monocouche Co. Tous les moments magnétiques sont donnés en  $\mu_B/\text{atome}$ .

l'instar des alliages  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ , le paramètre de maille décroît avec la concentration en Co, avec une légère tétragonalisation entraînant un faible écart à la loi de Végard.

### 4.3.2 Propriétés magnétiques

#### Tendances générales

Le moment magnétique moyen par atome,  $\bar{\mu}$ , est présenté sur la figure 4.22c. Tout comme pour l'alliage  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ , il augmente de façon non linéaire avec la concentration en Co. Nos résultats sont également en très bon accord avec les valeurs expérimentales. La figure 4.23c montre que l'évolution de  $\bar{\mu}$  avec la composition est approximativement identique dans les alliages  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  et  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  ordonnés.

Nous avons également déterminé la contribution énergétique du magnétisme à l'énergie de cohésion (figure 4.22b) : comme pour  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ , le magnétisme induit une stabilisation ; mais sa contribution, si elle croît également avec la concentration en Co et donc avec  $\bar{\mu}$ , s'avère



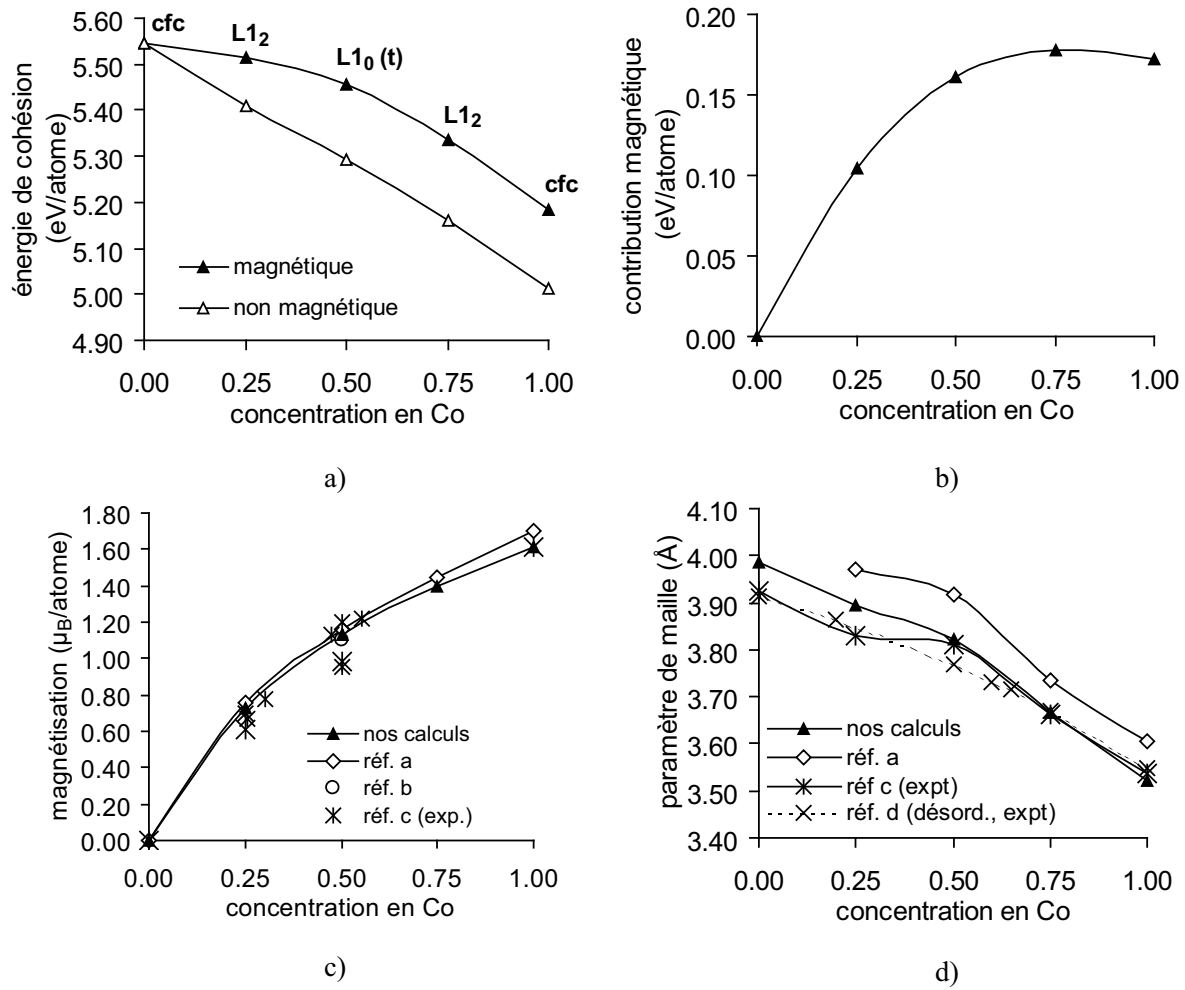


FIG. 4.22 – Propriétés des alliages  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  ordonnés les plus stables à différentes concentrations (voir texte), calculées en GGA-b : a) énergie de cohésion  $E_{coh}$  (en eV/atome) ; b) contribution magnétique à l'énergie de cohésion  $E_{mag}$  (en eV/atome) ; c) moment magnétique par atome  $\bar{\mu}$  (en  $\mu_B$ /atome) ; d) paramètre de maille  $a$  (en Å). Réf. a : [143], réf. b : [67], réf. c : [143, 169], réf. d : [27].

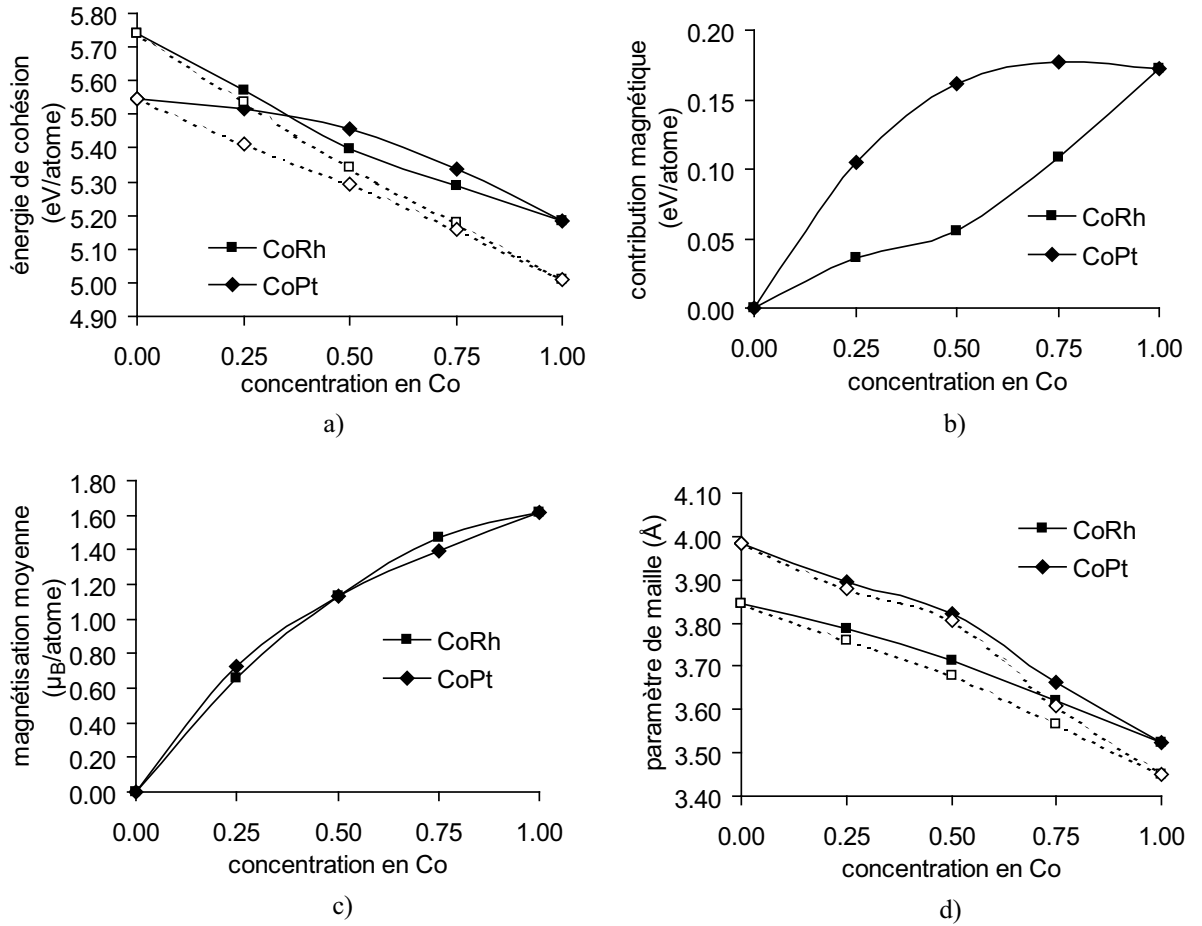


FIG. 4.23 – Comparaison des alliages magnétiques  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  (carrés) et  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  (losanges) ordonnés les plus stables à différentes concentrations, calculées en GGA-b : a) énergie de cohésion  $E_{coh}$  (en eV/atome) ; b) contribution magnétique à l'énergie de cohésion  $E_{mag}$  (en eV/atome) ; c) moment magnétique par atome  $\bar{\mu}$  (en  $\mu_B$ /atome) ; d) paramètre de maille  $a$  (en Å). Les symboles noirs et courbes en traits pleins (resp. symboles blancs et courbes en pointillés) correspondent aux structures magnétiques (resp. non magnétiques).

| ajustement     | $\mu_0$ ( $\mu_B$ ) | $\phi$ (rad) | $q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | $\lambda$ ( $\text{\AA}$ ) | $\lambda$ (ML) |
|----------------|---------------------|--------------|---------------------------|----------------------------|----------------|
| grande période | 0.234               | 6.283        | 0.152                     | 20.70                      | 9.00           |
| petite période | 14.433              | 3.914        | 1.189                     | 2.64                       | 1.15           |

TAB. 4.6 – Résultats de l'ajustement des moments induits sur les atomes de Pt par la monocouche de Co dans  $\text{Co}_1\text{Pt}_{17}$  par une fonction oscillante de type RKKY.

beaucoup plus importante pour  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  : pour la composition équiatomique, nous relevons un facteur presque égal à 3 par rapport à  $\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$  (figure 4.23b). Ceci provient certainement de la structure  $\text{L1}_0$  adoptée par  $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ , fortement ordonnée, propice à la stabilisation de moments magnétiques élevés.

Lorsque le magnétisme n'est pas pris en compte dans les calculs, l'énergie de cohésion diminue de façon quasi linéaire, indiquant que l'alliage non magnétique se comporte comme une solution solide désordonnée quasi idéale (figure 4.23a) : c'est donc le magnétisme qui induit l'ordre observé dans l'alliage  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  magnétique.

La contribution structurale du magnétisme est également une dilatation de la géométrie observée dans les structures magnétiques par rapport aux structures correspondantes non magnétiques (figure 4.23d).

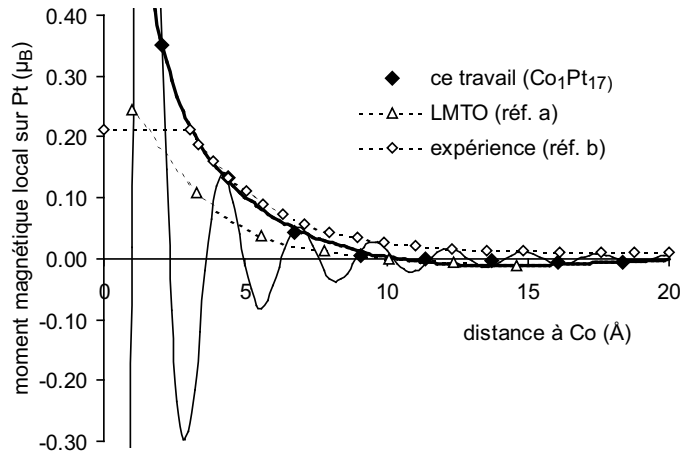
### Influence sur $\mu_{\text{Pt}}$ de la distance à Co

Comme précédemment pour  $\mu_{\text{Rh}}$ , nous avons déterminé l'évolution du moment induit  $\mu_{\text{Pt}}$  avec la distance aux impuretés Co. Pour ce faire, nous avons étudié un alliage multicouche de très faible concentration en Co, la structure  $\text{Co}_1\text{Pt}_{17}$ . Le profil des moments magnétiques induits est représenté sur la figure 4.24. Nous observons que le moment induit  $\mu_{\text{Pt}}$  sur les atomes Pt décroît de façon monotone avec la distance des atomes Pt à la monocouche de Co, sur une distance caractéristique d'environ 1 nm. Contrairement au cas de  $\mu_{\text{Rh}}$  dans  $\text{Co/Rh(111)}$  qui présentait une zone de moments induits antiparallèles dès les deuxièmes voisins de Co, il faut attendre le sixième voisin Pt pour que  $\mu_{\text{Pt}}$  soit antiparallèle ; du fait de l'amortissement avec la distance,  $\mu_{\text{Pt}}$  ne vaut plus alors qu'environ  $-0.01 \mu_B$ . Cette faible valeur explique la difficulté à observer expérimentalement la zone de couplage antiferromagnétique dans les systèmes multicouches Co/Pt [172]. Ces résultats sont de plus en bien meilleur accord avec les valeurs expérimentales mesurées par Geissler *et al.* [72] sur une interface Co/Pt présentant de l'interdiffusion, qu'un précédent calcul DFT-LDA de Ederer *et al.* [59] : la sous-estimation ressortant de [59] est vraisemblablement à imputer à l'utilisation de la LDA, comme notre étude du paragraphe §4.2.2 l'a montré.

Comme pour  $\text{Co/Rh(111)}$ , nous avons réalisé des ajustements de  $\mu_{\text{Pt}}$  en fonction de la distance à la monocouche de Co à une fonction de type RKKY, donnée par l'équation 4.6. Les paramètres optimaux des ajustements effectués figurent dans le tableau 4.6 et les ajustements graphiques correspondants sont illustrés sur la figure 4.24.

Un premier ajustement avec la période la plus grande admissible fournit une période  $\lambda = \pi/q = 20.70 \text{ \AA} = 9.00 \text{ ML}$ , beaucoup plus longue que celle de  $4.44 \text{ ML}$  observée pour  $\text{Co/Rh(111)}$ . Comme déjà mentionné pour  $\text{Co/Rh(111)}$ , les moments  $\mu_{\text{Pt}}$  observés peuvent également être vus comme résultant du sous-échantillonnage imposé par la structure atomique discrète, d'une oscillation présentant une période beaucoup plus petite de  $\lambda = 2.64 \text{ \AA} = 1.15 \text{ ML}$ . Cette valeur est approximativement égale à celle obtenue par l'application de la théorie RKKY dans sa version simple : notre résultat pour Pt cfc massif ( $0.93$  électrons autres que  $d$ ) conduit en effet à une période d'oscillation  $\lambda = \lambda_F/2 = 2.62 \text{ \AA} = 1.14 \text{ ML}$ .

L'évolution des moments induits sur les atomes  $4d$  et  $5d$  par une monocouche de Co isolée



Réf a : [59], réf. b : [72].

FIG. 4.24 – Profil des moments magnétiques induits sur les atomes Pt en fonction de leur distance à la monocouche de Co, dans le cas de  $\text{Co}_1\text{Pt}_{17}$  (la monocouche de Co peut alors être considérée comme isolée); les courbes en traits pleins représentent les ajustements sur une fonction de type RKKY de période longue (trait épais) ou courte (trait fin). Les courbes en pointillés montrent des résultats théoriques et expérimentaux antérieurs.

dans une matrice  $4d/5d$  est illustrée sur la figure 4.25 dans le cas de Rh et de Pt. Les moments magnétiques induits sur les premiers voisins  $4d/5d$  à la monocouche de Co sont approximativement égaux, même si légèrement supérieurs dans le cas de Pt, avec  $\mu_{\text{Pt}} = 0.34 \mu_B$  contre  $\mu_{\text{Rh}} = 0.20\text{-}0.25 \mu_B$ . Nous pouvons donc nous attendre à ce que l'apparition de moments induits dans les petits agrégats  $4d/5d$  soit également notable pour les deux éléments. En revanche, la différence principale réside dans la périodicité, qui apparaît environ deux fois plus grande pour Pt que Rh. Ceci se traduit par des moments induits cumulés nets deux fois plus élevés pour Pt ( $\sum \mu_{\text{Pt}} = 0.97 \mu_B$ ) que pour Rh ( $\sum \mu_{\text{Rh}} = 0.49 \mu_B$ ).

## 4.4 Conclusion

Notre étude des alliages  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  et  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  macroscopiques a montré que la méthode de simulation utilisée conduit à des résultats en très bon accord avec l'expérience.

Elle a notamment souligné la différence de comportement structural des deux alliages massifs : sur presque toute la gamme de composition ( $x_{\text{Co}} \leq 0.75$ ), l'alliage  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ , qu'il soit magnétique ou non, se comporte comme une solution quasi idéale où l'ordre chimique local n'est pas important tant que la coordinence globale locale ne change pas. La prise en compte du magnétisme se traduit par une stabilisation croissante avec  $x_{\text{Co}}$ , et, pour les compositions riches en Co, par une légère tendance à la démixtion à 0 K qui disparaît à température finie par effet de l'entropie de configuration. Cette dernière voyant probablement son influence diminuer sensiblement pour les petits objets de taille finie en raison du nombre moins grand de configurations qui de surcroît ne sont pas équivalentes, nous pouvons nous attendre à ce que les petits agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  présentent des comportements un peu différents de celui de l'alliage massif, en particulier favorisant la démixtion pour les compositions riches en cobalt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Nous verrons en fait au chapitre 5 que cette tendance à la démixtion pour les agrégats riches en Co est compensée par une forte tendance à former préférentiellement des liaisons hétéroatomiques, particulièrement marquée à coordinence réduite.

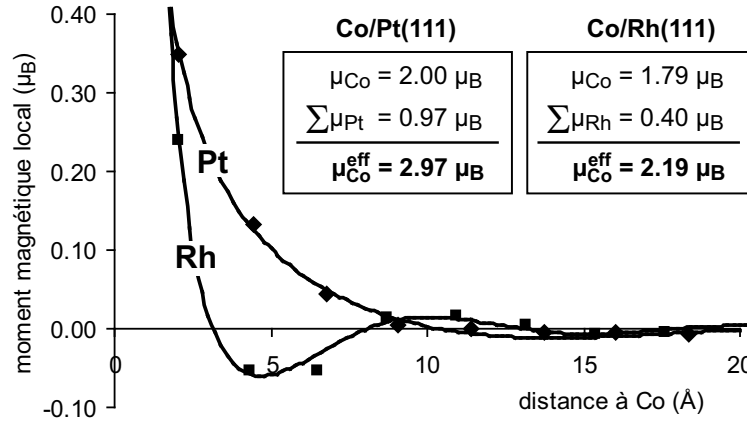


FIG. 4.25 – Comparaison du profil des moments magnétiques induits sur les atomes Rh (carrés) et Pt (losanges) en fonction de leur distance à la monocouche de Co, dans le cas des multicouches  $\text{Co}_14d_\infty$  et  $\text{Co}_15d_\infty$  (la monocouche de Co peut alors être considérée comme isolée). Les encadrés présentent, pour les deux cas, les différentes contributions du moment magnétique effectif  $\mu_{\text{Co}}^{\text{eff}}$  des atomes de Co : contribution intrinsèque  $\mu_{\text{Co}}$  de Co et contribution induite  $\sum \mu_{4d}$  et  $\sum \mu_{5d}$  intégrée sur les voisins  $4d/5d$ .

D'un autre côté, l'alliage massif  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  magnétique présente une tendance à l'ordre fortement marquée, même à température nulle ; nos calculs ont de plus montré que c'est le magnétisme qui en est à l'origine, l'alliage non magnétique se comportant comme une solution solide désordonnée idéale. Par conséquent, ceci suggère que les petits agrégats  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  vont vraisemblablement hériter du matériau massif cette tendance à former des structures ordonnées.

Du point de vue magnétique, nous avons vu que l'alliage d'un élément  $4d/5d$ , non magnétique à l'état pur, avec un élément  $3d$  magnétique tel que le cobalt, est un moyen efficace pour induire, même à l'état massif, un moment magnétique fini sur les atomes  $4d/5d$ . Nos simulations nous ont permis, sur l'exemple de Rh, de relier ce moment induit  $\mu_i$  à l'environnement local des atomes  $4d/5d$ . En particulier,  $\mu_i$  augmente rapidement avec le nombre de premiers voisins Co. Son évolution avec la distance aux impuretés Co, très différente dans Rh ou dans Pt, laisse par ailleurs entrevoir des différences importantes essentiellement visibles dans les systèmes d'extension spatiale suffisante.

Ces résultats annoncent ainsi des comportements structuraux et magnétiques extrêmement intéressants pour les nanoparticules mixtes, qui font l'objet du prochain chapitre.

## Chapitre 5

# Petits agrégats mixtes

Le chapitre 3 a présenté le rôle important de l'environnement local, en particulier de la coordinence, sur les propriétés énergétiques et magnétiques. Nous avons notamment montré comment la réduction de la coordinence mène pour les agrégats purs de taille nanoscopique à une remarquable exaltation magnétique dans le cas de  $\text{Co}_N$ , et même à l'apparition du magnétisme pour  $\text{Rh}_N$  et  $\text{Pt}_N$ , non magnétiques à l'état massif. Le chapitre 4 a quant à lui démontré que l'alliage avec un élément  $3d$  tel que Co est un moyen efficace pour induire, même à l'état massif, un moment magnétique fini sur les atomes  $4d$  et  $5d$ .

Dans ce chapitre, nous combinons les deux effets en étudiant de petits agrégats mixtes  $3d/4d$  et  $3d/5d$ . En guise de préambule, nous commençons par présenter le cas des dimères que nous comparons avec les matériaux massifs. Puis nous décrivons nos résultats pour les agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  et  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  ( $M + N \leq 13$ ), avant d'en faire la comparaison.

### 5.1 Dimères

Nos résultats pour les dimères sont résumés dans le tableau 5.1a et comparés aux matériaux massifs. Les énergies de liaison dans les dimères sont beaucoup plus élevées que celles dans les massifs en raison de la coordinence réduite (voir chapitre 3). Les deux dimères mixtes sont trouvés légèrement plus stables que les dimères purs respectifs. Ceci s'explique par la différence d'énergie entre les derniers états de Kohn-Sham occupés (HOMO) :  $E_{\text{HOMO}}(\text{Co}) - E_{\text{HOMO}}(\text{Rh}) = 0.92$  eV et  $E_{\text{HOMO}}(\text{Co}) - E_{\text{HOMO}}(\text{Pt}) = 1.69$  eV, ou de façon équivalente, par leurs électronégativités de Pauling respectives :  $\chi_{\text{P}}(\text{Co}) = 1.88$  et  $\chi_{\text{P}}(\text{Rh}) = \chi_{\text{P}}(\text{Pt}) = 2.28$ . Ces deux effets sont en effet favorables à un transfert d'électrons de Co vers l'atome  $4d$  ou  $5d$ , comme illustré sur la figure 5.1 dans le cas de Co-Rh.

Par conséquent, en définissant l'énergie de liaison *moyenne* d'un système par  $\bar{\epsilon} = 2E_{\text{coh}}/z$ , le calcul du gain d'énergie par liaison<sup>1</sup>  $\omega = \bar{\epsilon}_{\text{Co/M}} - (\bar{\epsilon}_{\text{Co}} + \bar{\epsilon}_{\text{M}})/2$  ( $\text{M}=\text{Rh}$  ou  $\text{Pt}$ ) résultant du passage de systèmes purs Co et M à un système mixte Co/M indique une préférence fortement marquée au mélange, avec  $\omega_{\text{dimères}}(\text{Co/Rh}) = \omega_{\text{dimères}}(\text{Co/Pt}) = 0.19$  eV (tableau 5.1b). Pour Co/Pt, cette tendance va dans le même sens que celle observée pour les alliages  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  massifs [ $\omega_{\text{massifs}}(\text{Co/Pt}) = 0.01$  eV] pour lesquels nos calculs au chapitre 4 ont montré que la solution solide existe et adopte vraisemblablement des structures ordonnées particulièrement stables comme l'indique l'expérience (structure  $\text{L1}_0$  pour  $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$  par exemple). En revanche, pour Co/Rh, elle va à l'encontre de la tendance à la démixtion observée à 0 K pour les alliages  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  massifs [ $\omega_{\text{massifs}}(\text{Co-Rh}) = -0.01$  eV]. Dans les deux types d'alliages, nous observons

---

<sup>1</sup>Dans le cas des solides massifs,  $\omega$  correspond à une simple ré-écriture de l'énergie d'excès par rapport à la solution solide désordonnée idéale. Notons que cette vision en terme d'énergie de liaison *moyenne* reste quelque peu simpliste puisque, comme nous l'avons vu au chapitre 3, l'évolution de l'énergie de cohésion en  $\sqrt{z}$  correspond à une décroissance de l'énergie de liaison avec le nombre de premiers voisins  $z$ .

|                  | dimères |       |       | massifs |                 |        |
|------------------|---------|-------|-------|---------|-----------------|--------|
|                  | Rh-Rh   | Co-Rh | Co-Co | fcc Rh  | L1 <sub>0</sub> | hcp Co |
| $\bar{\epsilon}$ | 1.75    | 1.83  | 1.54  | 0.96    | 0.90            | 0.86   |
| $\bar{\mu}$      | 2.00    | 2.00  | 2.00  | 0.00    | 1.13            | 1.58   |
| $\mu(\text{Co})$ |         | 2.29  | 1.93  |         | 1.74            | 1.58   |
| $\mu(\text{Rh})$ | 1.82    | 1.43  |       | 0.00    | 0.52            |        |
| $d$              | 2.21    | 2.08  | 1.96  | 2.72    | 2.63            | 2.51   |

|                  | dimères |       |       | massifs |                 |        |
|------------------|---------|-------|-------|---------|-----------------|--------|
|                  | Pt-Pt   | Co-Pt | Co-Co | fcc Pt  | L1 <sub>0</sub> | hcp Co |
| $\bar{\epsilon}$ | 1.84    | 1.88  | 1.54  | 0.92    | 0.91            | 0.86   |
| $\bar{\mu}$      | 1.00    | 1.50  | 2.00  | 0.00    | 1.13            | 1.58   |
| $\mu(\text{Co})$ |         | 1.94  | 1.93  |         | 1.89            | 1.58   |
| $\mu(\text{Pt})$ | 0.90    | 0.88  |       | 0.00    | 0.41            |        |
| $d$              | 2.34    | 2.17  | 1.96  | 2.82    | 2.70            | 2.51   |

a)

| $\omega$ (eV/liaison) | Co-Rh | Co-Pt |
|-----------------------|-------|-------|
| massifs               | -0.01 | 0.01  |
| dimères               | 0.19  | 0.19  |

b)

TAB. 5.1 – a) Energie de liaison moyenne  $\bar{\epsilon} = 2E_{coh}/z$  (où  $z$  est la coordonnée locale) (eV/liaison), moment magnétique moyen  $\bar{\mu}$  ( $\mu_B$ ), moment magnétique local  $\mu(M)$  ( $\mu_B$ ), longueur de liaison  $d$  (Å) pour les dimères et les matériaux massifs. b) Gain d'énergie par liaison  $\omega = \bar{\epsilon}_{Co/M} - (\bar{\epsilon}_{Co} + \bar{\epsilon}_M)/2$  (les  $\bar{\epsilon}$  sont prises par convention positives) résultant du passage de systèmes purs Co et M à un système mixte Co/M (M=Rh ou Pt).

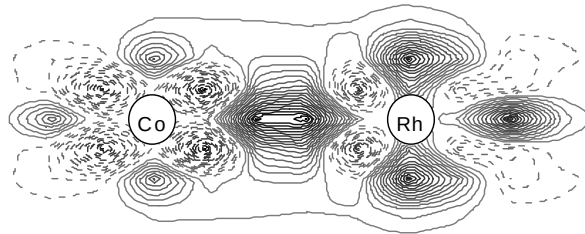


FIG. 5.1 – Transfert de densité électronique  $\Delta\rho$  engendré lors de la formation du dimère Co-Rh à partir des atomes isolés. Les lignes de niveaux sont représentées pour  $\Delta\rho$  allant de  $-0.38 \text{ e}/\text{\AA}^3$  à  $0.38 \text{ e}/\text{\AA}^3$  avec un intervalle de  $0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Les traits pleins (pointillés) correspondent à des valeurs positive (négatives) de  $\Delta\rho$ .

par ailleurs que  $\omega_{\text{dimères}} \gg |\omega_{\text{massifs}}|$  en raison de la différence de coordinence : nous pouvons alors conclure que la tendance à former des liaisons hétéroatomiques sera nettement marquée essentiellement dans les petits agrégats ou au niveau des surfaces libres ; le gain d'énergie  $\omega$  va progressivement diminuer en approchant le solide par suite de l'augmentation de la coordinence locale, jusqu'à voir son signe inversé dans le cas de Co-Rh.

Les moments magnétiques moyens [ $\bar{\mu}(\text{Co-Rh}) = 2 \mu_B/\text{atome}$  et  $\bar{\mu}(\text{Co-Pt}) = 1.5 \mu_B/\text{atome}$ ] sont réduits en comparaison des moments des atomes isolés [ $\mu_{\text{at}}(\text{Co}) = \mu_{\text{at}}(\text{Rh}) = 3 \mu_B/\text{atome}$  et  $\mu_{\text{at}}(\text{Pt}) = 2 \mu_B/\text{atome}$ ], mais demeurent nettement plus élevés que dans les alliages massifs, malgré la forte contraction de distance interatomique (de l'ordre de 20%) dont l'effet défavorable sur le magnétisme est largement compensé par la réduction de coordinence. Les deux atomes isolés Co et Rh possédant le même moment,  $\bar{\mu}(\text{Co-Rh})$  est identique à celui des dimères purs  $\text{Co}_2$  et  $\text{Rh}_2$ . Pour Co-Pt,  $\bar{\mu}$  est intermédiaire entre les moments des dimères purs  $\text{Co}_2$  et  $\text{Pt}_2$ . Remarquablement, dans Co-Rh, le moment local de Co apparaît légèrement exalté au détriment de celui de Rh. Ceci est à relier au transfert de charge de Co vers les atomes  $4d$  et  $5d$ , qui, dans le cas de Co-Rh, permet la polarisation d'un plus grand nombre de trous  $d$  pour Co et une diminution correspondante pour Rh.

En résumé, ces premières considérations sur les dimères suggèrent une tendance forte à la formation de liaisons hétéroatomiques, spécifique des systèmes de basse dimensionalité caractérisés par une coordinence locale réduite. Du point de vue du magnétisme, elles confirment en particulier que Co conserve un moment magnétique élevé malgré l'alliage avec Rh ou Pt, avec même une légère exaltation dans Co-Rh. Nous considérons maintenant les agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ .

## 5.2 Agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ ( $M + N \leq 13$ )

### 5.2.1 Agrégats à 3 et 4 atomes : premières tendances

#### Géométrie et cohésion

L'évolution de l'énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$  et du moment magnétique moyen  $\bar{\mu}$  en fonction de la composition en cobalt  $x_{\text{Co}}$  est présentée sur la figure 5.2 pour les trimères et tétramères. Cette figure fait apparaître une diminution régulière de  $E_{\text{coh}}$  avec la teneur en Co, en accord avec les énergies de cohésion respectives des agrégats purs aux deux extrémités. Comme pour ceux-ci (voir chapitre 3), les structures les plus stables sont celles possédant la plus grande coordinence moyenne : géométries triangulaires pour  $M+N = 3$  et tridimensionnelles (tétraèdres déformés) pour  $M+N = 4$ . La géométrie des tétramères mixtes est illustrée sur la figure 5.3, qui fait apparaître, en raison de la coordinence réduite, une forte contraction des distances interatomiques par rapport au cristal infini d'environ 10 à 15%. Cette contraction structurale est plus marquée pour les agrégats les moins coordonnés, comme les isomères plans.

#### Propriétés magnétiques

Tous les agrégats mixtes sont magnétiques, avec des moments magnétiques moyens intermédiaires entre ceux des agrégats purs. Avec  $\bar{\mu}$  allant approximativement de 1.50 à 2.50  $\mu_B/\text{atome}$ , il s'agit de moments nettement exaltés par rapport aux alliages massifs de concentration analogue. Pour une taille donnée,  $\bar{\mu}$  augmente globalement avec  $x_{\text{Co}}$ . L'exaltation induite par Co est particulièrement évidente dans le cas d'agrégats de Rh peu ou pas magnétiques, comme  $\text{Rh}_3$  linéaire ou  $\text{Rh}_4$  tétraédrique où la présence d'un unique atome Co entraîne une augmentation du moment total de spin de 6  $\mu_B$ , soit  $\Delta\bar{\mu} = 1.5 \mu_B/\text{atome}$ .

L'influence de la coordinence moyenne différente est marquée dans le cas des trimères : dans le cas des agrégats triangulaires, le moment maximal égal à celui de  $\text{Co}_3$  est atteint dès  $\text{Rh}_2\text{Co}$ , se traduisant par la présence d'un palier dans la courbe ; l'augmentation est plus lente



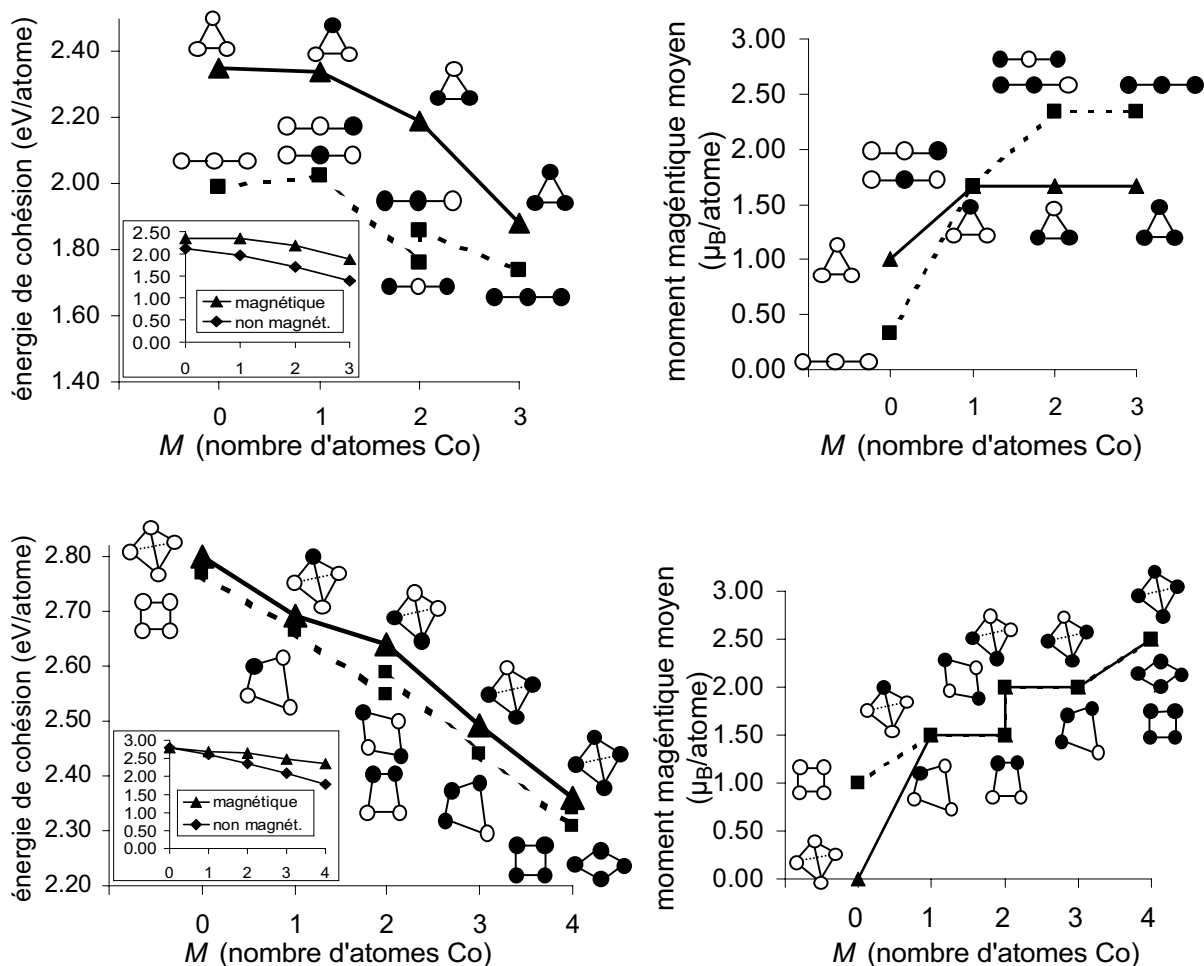


FIG. 5.2 – Énergie de cohésion et moment magnétique moyen par atome des petits agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  avec  $M + N = 3, 4$  en fonction de la concentration en Co. Les résultats sont donnés pour les états fondamentaux (triangles) ainsi que pour les premiers isomères (carrés). Les encadrés montrent les résultats pour des calculs magnétiques (triangles) et non magnétiques (losanges). Dans les dessins des géométries, les disques blancs (noirs) représentent les atomes de Rh (Co).

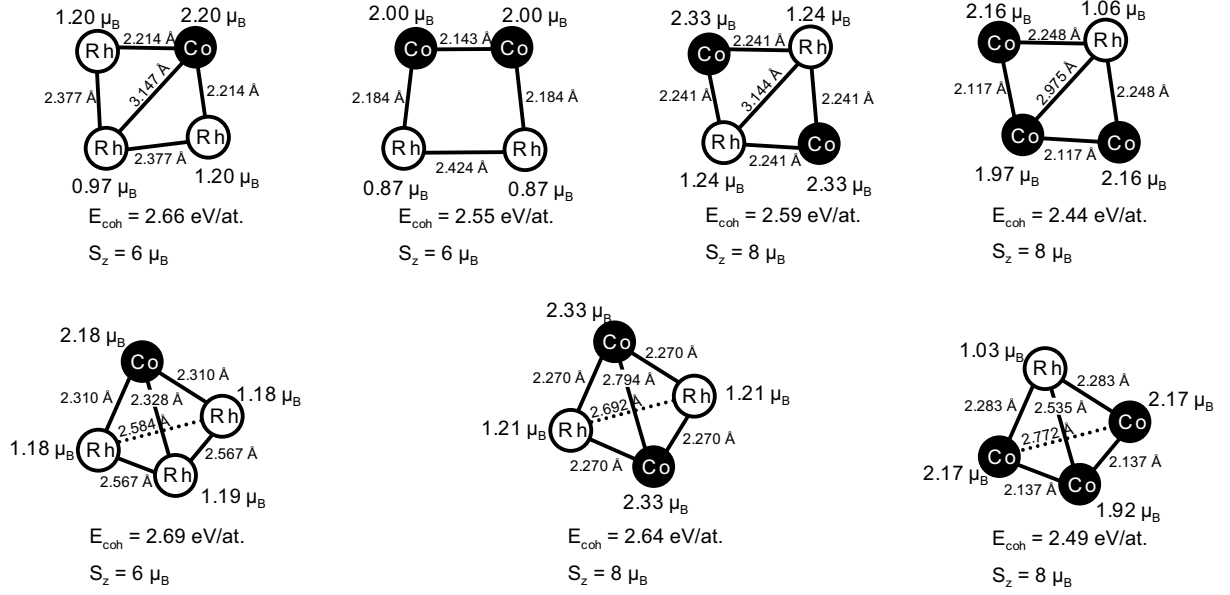


FIG. 5.3 – Propriétés magnétiques et structurales des tétramères  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  mixtes : énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$ , distance interatomiques, moment magnétique total de spin  $S_z$  et moments magnétiques locaux  $\mu_M$ . Les atomes Rh (Co) sont représentés en blanc (noir) respectivement.

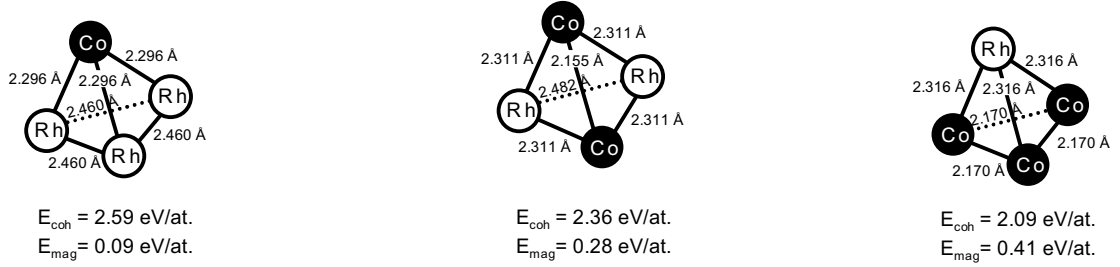


FIG. 5.4 – Propriétés structurales des tétramères  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  mixtes non magnétiques : énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$ , contribution magnétique  $E_{\text{mag}}$ , distance interatomiques. Les atomes Rh (Co) sont représentés en blanc (noir) respectivement.

pour la géométrie linéaire (palier atteint pour  $\text{RhCo}_2$ ) pour laquelle les moments des agrégats  $\text{Rh}_3$  et  $\text{Co}_3$  sont respectivement plus faible et plus élevé que dans la géométrie triangulaire. Dans le cas des tétramères, les géométries planes et tridimensionnelles exhibent des moments magnétiques moyens identiques sur toute la gamme de compositions (excepté le cas singulier de  $\text{Rh}_4$  déjà mentionné au chapitre 3).

La distribution des moments magnétiques locaux est illustrée pour les tétramères sur la figure 5.3. A l'instar des alliages massifs et du dimère mixte, la présence de Rh même à des concentrations élevées  $x_{\text{Co}} \leq 50\%$  ne réduit pas le moment de Co (typiquement  $\mu_{\text{Co}} \approx 2 \mu_B$ ); une légère exaltation est même observée dans certains cas. Du point de vue du Rh, la présence de Co induit une remarquable augmentation des moments locaux de Rh; dans le cas de  $\text{Rh}_3\text{Co}$  tétraédrique, l'exaltation induite par Co atteint plus de  $1 \mu_B/\text{atome}$ .

Malgré la petite taille des agrégats faisant l'objet de ce paragraphe, les influences d'autres effets comme le désordre chimique ou la ségrégation sont déjà manifestes, en particulier sur les isomères  $\text{Co}_2\text{Rh}_2$  plans : la figure 5.3 montre que la structure où les atomes Co sont sé-

parés par un dimère  $\text{Rh}_2$  fortement lié, avec 4 liaisons mixtes, est légèrement plus stable (de 0.04 eV/atome) que l'isomère présentant uniquement deux liaisons mixtes ; elle exhibe de plus un moment magnétique plus élevé ( $S_z = 8 \mu_B$  au lieu de  $S_z = 6 \mu_B$ ).

La comparaison de calculs magnétiques et non magnétiques permet de quantifier la contribution du magnétisme et son rôle sur les différences d'énergie entre les isomères. Pour les trimères et tétramères, nos calculs montrent que les stabilités relatives des différents isomères ne sont pas changées lorsque le magnétisme n'est pas pris en compte dans les calculs ; les agrégats mixtes non magnétiques les plus stables sont représentés sur la figure 5.4. Concernant l'influence du magnétisme sur la structure, nous observons généralement une importante contraction de près de 5% des distances interatomiques dans les calculs non magnétiques. Dans certains cas, la géométrie apparaît quelque peu déformée dans les calculs non magnétiques : par exemple, dans  $\text{Co}_2\text{Rh}_2$  tétraédrique, les atomes Co sont nettement rapprochés par rapport à la structure magnétique, ce qui affaiblit légèrement les liaisons Co-Rh ; dans  $\text{Co}_3\text{Rh}$  non magnétique, les trois atomes Co forment un triangle équilatéral au lieu d'un triangle nettement isocèle dans le calcul magnétique. La contribution du magnétisme à l'énergie de cohésion va de 0.0 à 0.5 eV/atome ; elle augmente avec la teneur en Co et donc conjointement avec le moment magnétique.

### Processus de dopage

Pour mieux comprendre l'effet d'exaltation induit par la présence de Co au sein de l'agrégat, nous avons étudié plus en détail le dopage magnétique sur des structures-modèles très simples, les agrégats  $\text{Rh}_3$  et  $\text{Rh}_2\text{Co}$  linéaires, pour lesquels le phénomène d'exaltation est particulièrement marqué et où la géométrie linéaire permet une analyse facile des résultats. Comme illustré sur la figure 5.5, la substitution d'un atome Rh extrémal de  $\text{Rh}_3$  par Co entraîne une augmentation de la distance Rh-Rh (de 2.177 Å à 2.280 Å) entre les deux atomes Rh restants. Comme présenté au chapitre 3, une telle augmentation de distance (la coordinence restant égale par ailleurs) est favorable au développement de moments magnétiques plus élevés. Dans le but de décorréler l'effet purement « chimique » de la substitution elle-même et celui résultant de la variation induite de distance, le processus de dopage a été décomposé en deux étapes selon deux chemins différents, cette « expérience virtuelle » étant tout à fait réalisable grâce à la simulation :

- dans le premier (chemin A), nous effectuons d'abord une déformation géométrique de l'agrégat  $\text{Rh}_3$  pur jusqu'à la géométrie finale, puis, cette géométrie étant désormais fixée, nous remplaçons l'atome Rh extrémal par un atome Co ;
- dans le deuxième chemin considéré (chemin B), la substitution à géométrie fixée est tout d'abord effectuée sur la géométrie fondamentale de  $\text{Rh}_3$ , puis elle est suivie d'une déformation de l'agrégat  $\text{CoRh}_2$  ainsi obtenu pour arriver à la géométrie finale.

Dans les deux cas, on observe sur la figure 5.5 que l'augmentation du moment magnétique résulte de la seule substitution  $\text{Rh} \rightarrow \text{Co}$  et non d'une seule variation de la distance interatomique, celle-ci ne conduisant qu'à une redistribution limitée des moments locaux.

Nous présentons à la figure 5.6 le spectre des niveaux d'énergie de Kohn-Sham pour les différents agrégats relaxés et contraints. Nous détaillons ici le processus propre au chemin A mais une analyse similaire peut être effectuée pour le chemin B :

- la déformation à composition  $\text{Rh}_3$  fixée (étape A-i) partant de l'état fondamental de  $\text{Rh}_3$  [spectre (a)] à l'état contraint possédant la géométrie finale [spectre (b)] n'entraîne qu'une modification minimale de la structure électronique : pour les deux systèmes, la dernière orbitale occupée (HOMO) est un état de spin  $\uparrow$  et le moment magnétique total optimisé est  $S_z = 1 \mu_B$  ;
- nous considérons ensuite la substitution à cette géométrie fixée de l'atome Rh extrémal. Cette substitution se fait à nombre d'électrons constants (les pseudo-atomes Co et Rh contiennent chacun 9 électrons de valence pris en compte dans le calcul DFT). Le spectre

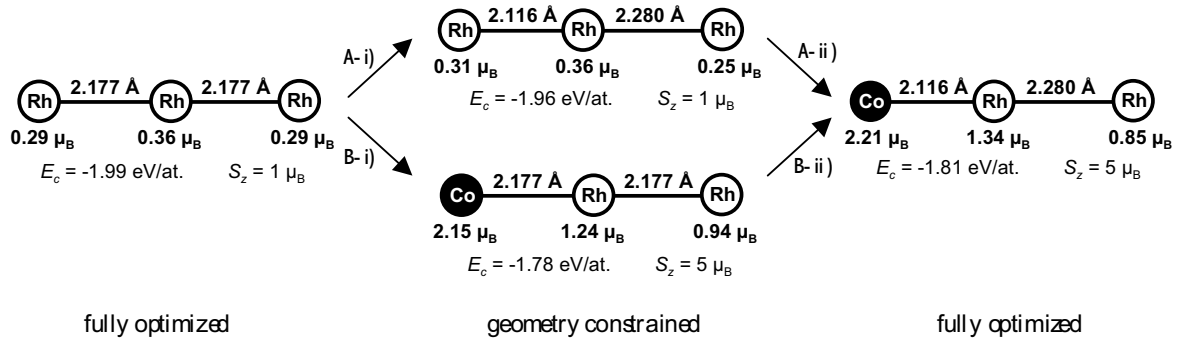


FIG. 5.5 – Distribution des moments magnétiques locaux et distances interatomiques pour les agrégats  $\text{Rh}_3$  et  $\text{Rh}_2\text{Co}$  linéaires optimisés ou contraints.

(c) montre la structure électronique de l'agrégat  $\text{CoRh}_2$  résultant pour lequel le moment magnétique total a été maintenu à la même valeur  $S_z = 1 \mu_B$  : la substitution entraîne certains des états  $\downarrow$  occupés au dessus de l'état HOMO de (b), de sorte que l'état HOMO dans (c) est maintenant un état de spin  $\downarrow$  ;

- Il est alors énergétiquement plus favorable de transférer deux électrons des états de spin  $\downarrow$  vers ceux de spin  $\uparrow$ , la perte d'énergie cinétique résultant de l'occupation des états d'énergie inférieure compensant la perte d'énergie d'échange : l'agrégat voit donc son moment total passer à  $S_z = 5 \mu_B$ .

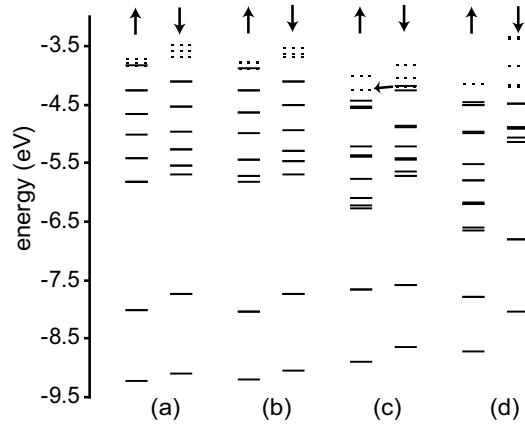


FIG. 5.6 – Niveaux électroniques de Kohn-Sham de spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$  pour  $\text{Rh}_3$  and  $\text{CoRh}_2$  dans différentes configurations (voir texte) : (a)  $\text{Rh}_3$  complètement optimisé avec un moment magnétique total de spin optimal de  $S_z = 1 \mu_B$ , (b)  $\text{Rh}_3$  contraint à la géométrie de  $\text{CoRh}_2$  dans son état fondamental (d), avec un moment optimisé de  $S_z = 1 \mu_B$ , (c)  $\text{CoRh}_2$  de même géométrie que (b) et (d) mais avec un moment magnétique contraint à  $S_z = 1 \mu_B$ , (d)  $\text{CoRh}_2$  complètement relaxé avec un moment optimal de  $S_z = 5 \mu_B$ .

### 5.2.2 Agrégats à 5 et 6 atomes

L'évolution de l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  et du moment magnétique moyen  $\bar{\mu}$  en fonction de la composition en cobalt  $x_{\text{Co}}$  est présentée sur la figure 5.7 pour les agrégats à 5 et 6 atomes,

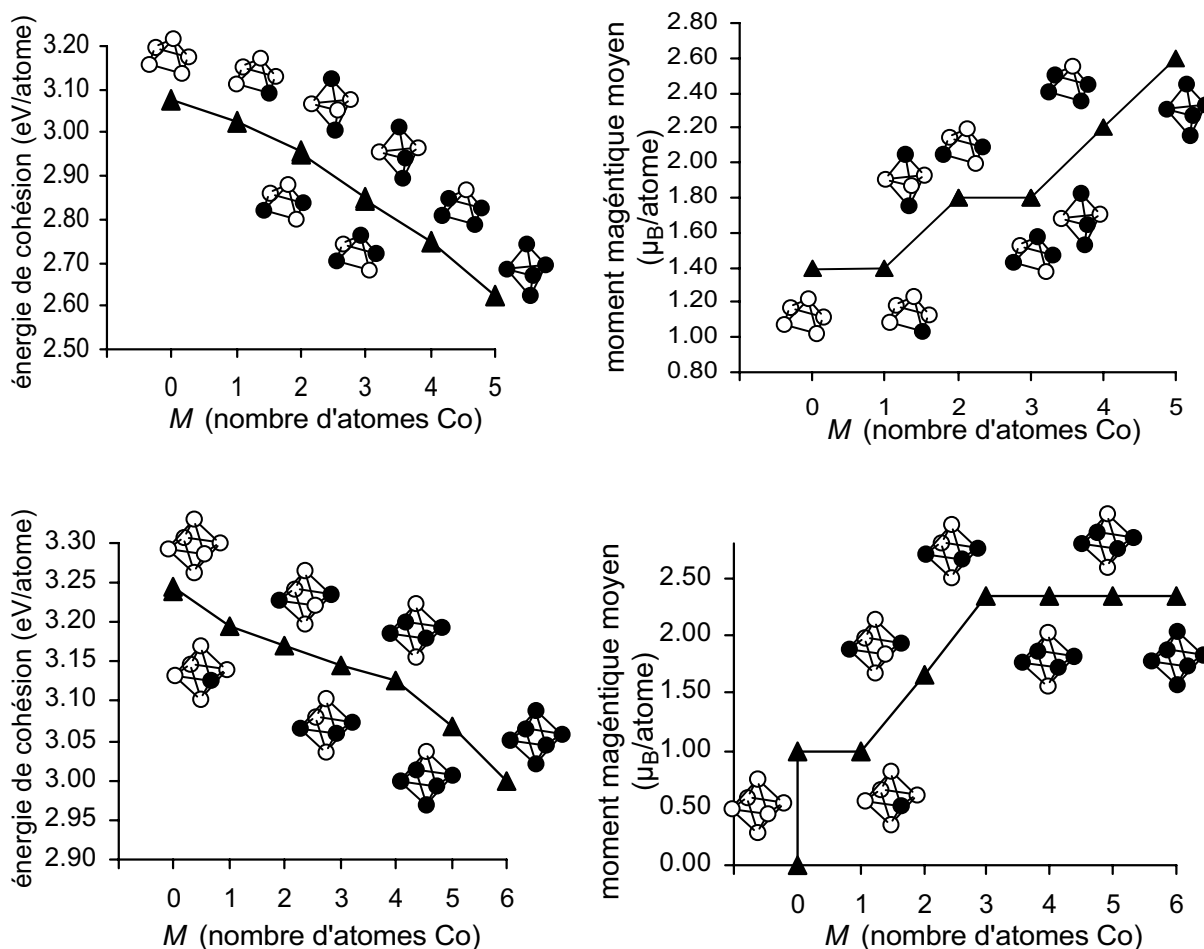


FIG. 5.7 – Énergie de cohésion et moment magnétique moyen par atome des petits agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  avec  $M+N=5,6$  en fonction de la concentration en Co. Les résultats sont donnés pour les états fondamentaux. Dans les dessins des géométries, les disques blancs (noirs) représentent les atomes de Rh (Co).

pour lesquels nous avons considéré uniquement les géométries déjà décrites pour les agrégats purs au chapitre 3. Le cas  $M+N=5$  est intéressant car les agrégats  $\text{Rh}_5$  et  $\text{Co}_5$  présentent des géométries relaxées différentes (mais topologiquement proches) : pour les agrégats mixtes, ces deux géométries apparaissent généralement de stabilités et moments magnétiques très voisins. Un plateau de moment magnétique  $S_z = 9 \mu_B$  est obtenu pour les isomères proches de la composition équiatomique ; cette valeur est voisine de la moyenne des moments des agrégats purs. Dans le cas de  $M+N=6$ , la géométrie considérée (octaèdre) rend tous les six sites a priori équivalents. La figure 5.8 montre que, dans le processus de dopage  $\text{Rh}_6 \rightarrow \text{Co}_6$  par un nombre croissant d'atomes Co, les atomes Co cherchent à minimiser le nombre de liaisons entre eux de façon à créer le plus grand nombre de liaisons hétéroatomiques. A la composition équiatomique, le moment magnétique est déjà égal à celui de  $\text{Co}_6$ .

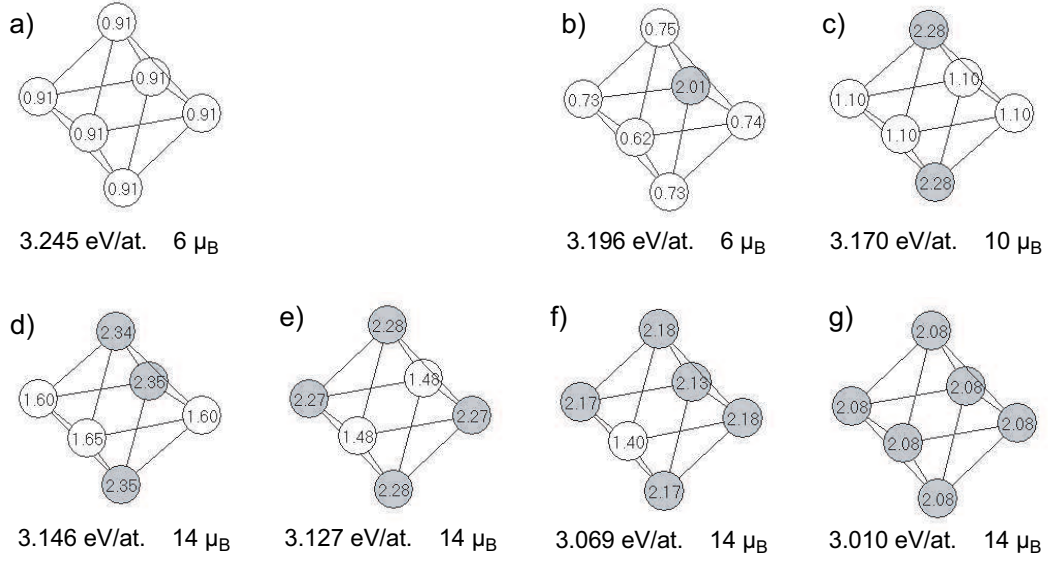


FIG. 5.8 – Géométrie, énergie de cohésion, moments magnétiques totaux et locaux pour les isomères  $\text{Co}_M\text{Rh}_{6-M}$  les plus stables. Les disques blancs (gris) représentent les atomes de Rh (Co).

### 5.2.3 Agrégats à 7 atomes : une étude détaillée

#### Géométrie et cohésion

Dans le cas des agrégats mixtes à 7 atomes, nous avons effectué comme pour  $\text{Rh}_7$  et  $\text{Co}_7$  une étude détaillée à partir des nombreuses topologies initiales présentées au chapitre 3, pour toutes les compositions intermédiaires. La figure 5.9 reprend l'ensemble des résultats pour tous les isomères considérés ; au total, plus de 1200 relaxations géométriques ont été effectuées à composition et moment magnétique total fixés. Parmi tous ces isomères, deux géométries s'avèrent particulièrement stables : il s'agit du décaèdre (bipyramide pentagonale) et de la structure dérivée de l'octaèdre, qui sont les géométries optimales des agrégats purs (voir chapitre 3) ; les résultats correspondants sont représentés sur la figure 5.10.

Contrairement aux tailles précédentes, pour lesquelles  $E_{coh}$  décroît de façon monotone,  $E_{coh}$  présente ici un maximum atteint pour  $\text{Co}_2\text{Rh}_5$ . Cette composition correspond à des agrégats où tous les sites de plus grande coordination locale (ici au nombre de 2, avec  $z = 6$ ) sont occupés par un atome Co, comme par exemple les deux sommets dans le cas du décaèdre. Le processus de dopage est en effet caractérisé comme précédemment par une nette tendance à former des liaisons hétéroatomiques : lors du passage  $\text{Rh}_7 \rightarrow \text{Co}_7$ , les atomes Co tendent à occuper de préférence les sites de plus grande coordination locale i.e. ceux de plus haute symétrie. Ensuite, à sites équivalents, ils tendent à ne pas être premiers voisins.

Nous illustrons cette tendance en détail sur la figure 5.11 pour la série de géométrie décaédrique, qui présente deux sites de coordination  $z = 6$  et cinq autres de coordination  $z = 4$ . Partant de  $\text{Rh}_7$ , deux sites non équivalents peuvent être ainsi envisagés a priori pour accommoder l'atome Co substitué. Les deux isomères correspondants diffèrent selon le nombre de liaisons mixtes créées :  $b_1$  et  $b_2$  ont respectivement 6 et 4 liaisons Co-Rh ; c'est donc l'isomère  $b_1$  qui est le plus stable, avec une différence d'énergie de 34 meV/atome. Substituons un atome Co supplémentaire : l'isomère  $\text{Co}_2\text{Rh}_5$  le plus stable est l'isomère  $c_1$  où les deux atomes Co occupent les sommets ; les deux sites de coordination maximale étant occupés par Co, cette configuration présente aussi l'énergie de cohésion maximale sur toute la gamme de compositions. L'isomère  $c_2$  avec un atome Co au sommet et un autre situé plutôt à la périphérie apparaît moins stable

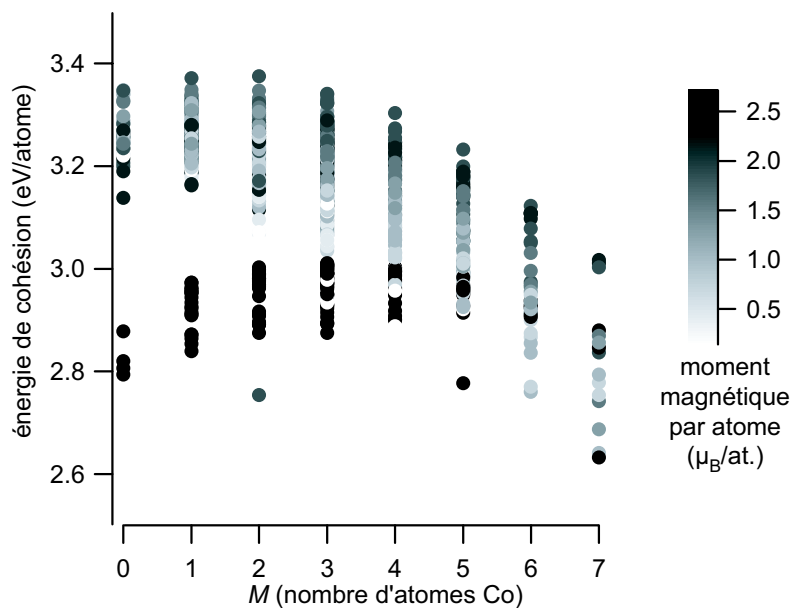


FIG. 5.9 – Energie de cohésion des agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_{7-M}$  en fonction du nombre  $M$  d'atomes Co, pour toutes les structures envisagées. Le niveau de gris des symboles indique le moment magnétique moyen imposé à l'agrégat lors de la relaxation géométrique.

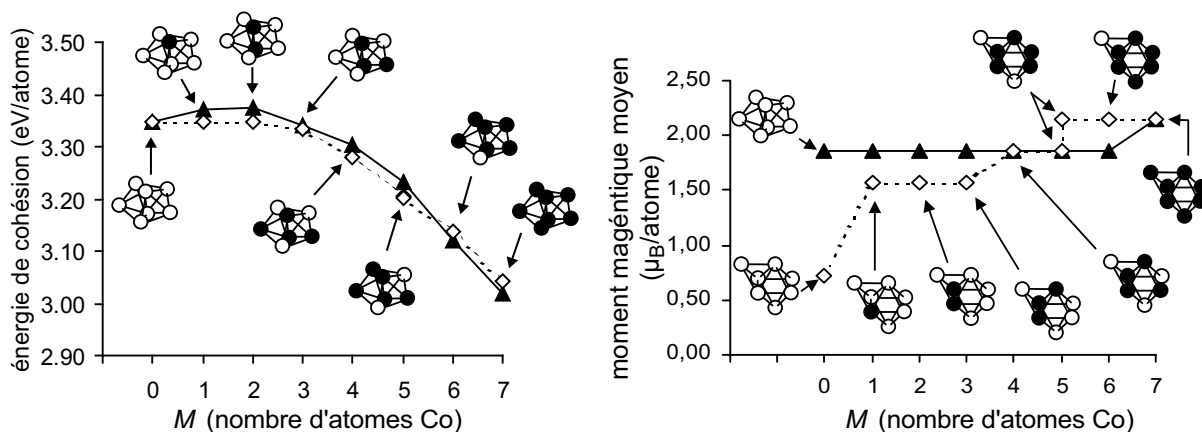


FIG. 5.10 – Energie de cohésion et moment magnétique moyen par atome des petits agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  avec  $M+N=7$  en fonction de la concentration en Co. Les résultats sont donnés pour les états fondamentaux; nous faisons apparaître deux séries de géométries différentes qui apparaissent toutes les deux extrêmement voisines en énergie : géométrie décaédrique (triangles pleins) et géométrie dérivée de l'octaèdre (losanges vides). Dans les dessins des géométries, les disques blancs (noirs) représentent les atomes de Rh (Co).

que  $c_1$  de 27 meV/atome. Viennent enfin les deux isomères où les deux atomes Co sont situés sur le pourtour : tous les sites périphériques étant équivalents, l'isomère le plus stable est celui où les atomes Co ne sont pas premiers voisins : ainsi l'isomère  $c_3$  avec 8 liaisons Co-Rh et 8 liaisons Rh-Rh est-il plus stable de 22 meV/atome que l'isomère  $c_4$  présentant 6 liaisons Co-Rh, 1 liaison Co-Co et 9 liaisons Rh-Rh. Ces règles restent valables pour les compositions suivantes plus riches en Co : les configurations les plus stables présentent également deux atomes Co aux sommets, les atomes Co supplémentaires se répartissant sur les sites périphériques de façon à minimiser le nombre de premiers voisins Co.

Nous ne présentons pas l'analyse semblable pour l'autre série de type octaédrique qui comporte une quarantaine d'isomères différents sur toute la gamme de compositions ; mais celle-ci mène aux mêmes conclusions, comme le montre l'examen des dessins des structures optimales sur la figure 5.10.

Comme précédemment, les agrégats relaxés présentent une forte contraction des distances interatomiques, en raison de la taille finie qui conduit à une coordinence moyenne réduite par rapport au cristal massif. La figure 5.12 montre l'influence de la composition sur leur évolution. Lorsque  $x_{\text{Co}}$  croît, il apparaît de façon remarquable que les distances interatomiques  $\bar{d}_{\text{Co-Co}}$ ,  $\bar{d}_{\text{Co-Rh}}$  et  $\bar{d}_{\text{Rh-Rh}}$  restent approximativement constantes ; elles respectent l'ordre déjà observé  $\bar{d}_{\text{Co-Co}} < \bar{d}_{\text{Co-Rh}} < \bar{d}_{\text{Rh-Rh}}$ . Seule la distance interatomique moyenne  $\bar{d}$  diminue du fait de la représentation croissante de liaisons Co-Co courtes.

### Propriétés magnétiques

La figure 5.10 indique comme précédemment que le moment magnétique moyen par atome augmente globalement avec la concentration en Co. Mais elle montre également que des isomères d'une même taille peuvent présenter un comportement extrêmement différent lors du dopage en Co. Ceci résulte de la corrélation géométrie/magnétisme fortement marquée pour les agrégats de rhodium que nous avons mise en évidence lors de notre étude des agrégats purs au chapitre 3 :

- dans le cas de la géométrie octaédrique, dans laquelle  $\text{Rh}_7$  présente un moment total faible  $S_z = 5 \mu_B$ , la substitution d'atomes Co entraîne une remarquable augmentation du moment magnétique : la présence d'un seul atome Co induit déjà une exaltation globale de  $6 \mu_B$ , soit  $0.86 \mu_B/\text{atome}$ . Un saut de  $2 \mu_B$  est ensuite observé pour 4 atomes Co ; le moment maximal  $S_z = 15 \mu_B$  de  $\text{Co}_7$  est finalement atteint pour 5 atomes Co au moins présents dans l'agrégat.
- dans le cas de la géométrie décaédrique, dans laquelle  $\text{Rh}_7$  est déjà fortement magnétique avec  $S_z = 13 \mu_B$ , la substitution d'un nombre croissant d'atomes Co n'induit aucune augmentation du moment magnétique : le moment magnétique reste stationnaire pour toutes les compositions  $x_{\text{Co}} \leq 6/7$  où  $S_z = 13 \mu_B$  ; seul le passage à la composition pure  $\text{Co}_7$  fait augmenter brutalement le moment magnétique à  $S_z = 15 \mu_B$ .

A géométrie donnée, l'ordre chimique au sein de la particule joue un rôle minime sur les propriétés magnétiques : excepté la composition  $\text{Rh}_7$ , presque tous les isomères d'une même composition présentent le même moment magnétique optimal, comme illustré sur la figure 5.11 pour la géométrie décaédrique.

Du point de vue local, la figure 5.13 présente, pour chacune des deux géométries, les moments magnétiques locaux moyennés par espèce chimique, ainsi que le moment  $\bar{\mu}$  moyenné sur tous les atomes, en fonction de la composition  $x_{\text{Co}}$ . Dans tous les cas, les moments magnétiques par atome restent nettement supérieurs aux valeurs pour les matériaux solides ( $\bar{\mu}_{\text{Co}} \approx 2.0 - 2.4 \mu_B/\text{atome}$  et  $\bar{\mu}_{\text{Rh}} \approx 0.9 - 1.5 \mu_B/\text{atome}$ ). Reflétant l'évolution de  $S_z$ ,  $\bar{\mu}$  augmente globalement avec  $x_{\text{Co}}$ , avec un large plateau dans le cas de la structure décaédrique. L'évolution globalement décroissante de  $\bar{\mu}_{\text{Co}}$  et  $\bar{\mu}_{\text{Rh}}$  peut a priori paraître surprenante. Dans le cas de  $\bar{\mu}_{\text{Co}}$ , cette évolution est analogue à l'exaltation déjà observée à basse concentration  $x_{\text{Co}}$  sur les agrégats plus petits et



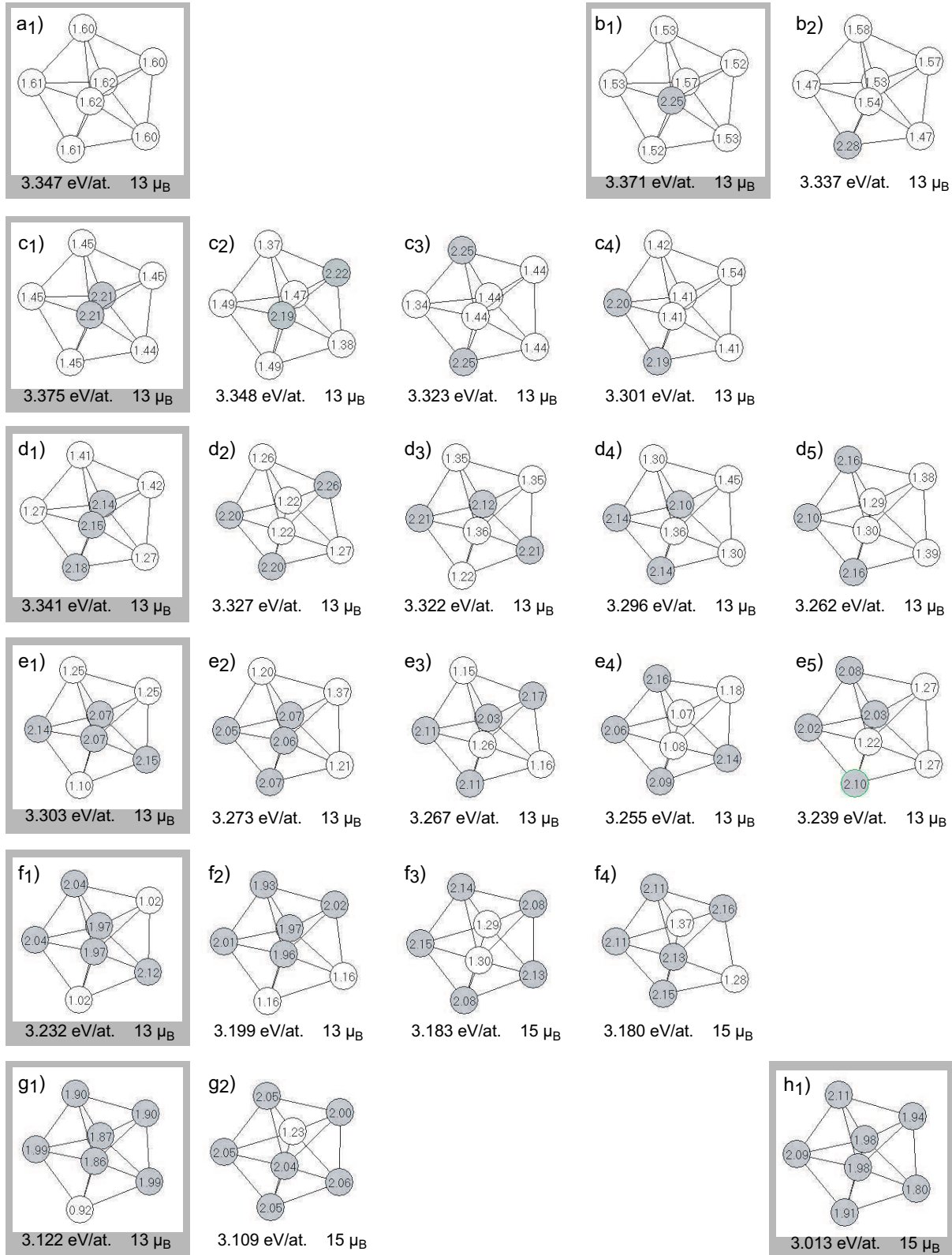


FIG. 5.11 – Géométrie, énergie de cohésion, moments magnétiques totaux et locaux pour les différents isomères décaédriques optimisés  $\text{Co}_M\text{Rh}_{7-M}$ . Les isomères les plus stables de chaque composition sont encadrés en gris. Les disques blancs (gris) représentent les atomes de Rh (Co).

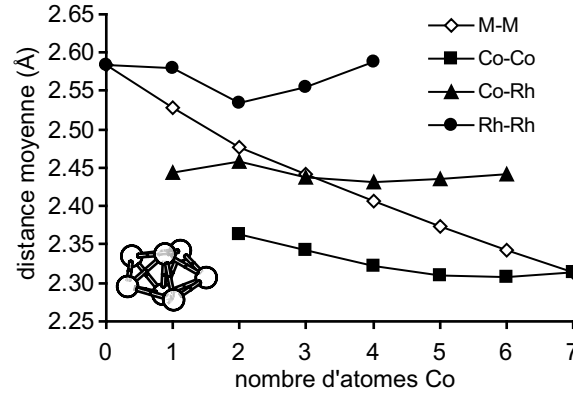


FIG. 5.12 – Distance interatomique moyenne  $\bar{d}$  et distances interatomiques moyennes par type de liaison  $\bar{d}_{\text{Co-Co}}$ ,  $\bar{d}_{\text{Co-Rh}}$  et  $\bar{d}_{\text{Rh-Rh}}$  en fonction de la composition, pour les agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_{7-M}$  décaédriques optimisés.

sur les cristaux massifs : pour  $\text{CoRh}_6$  celle-ci atteint  $\Delta\bar{\mu}_{\text{Co}} = 0.27 \mu_B/\text{atome}$  par rapport à  $\text{Co}_7$ . L'évolution de  $\bar{\mu}_{\text{Rh}}$  est plus complexe : résultat de deux tendances opposées, elle tient compte en effet :

- d'une part de l'exaltation induite par le dopage (comme par exemple lors du passage de  $\text{Rh}_7$  à  $\text{CoRh}_6$  octaédriques), contribution favorisant l'augmentation de  $\bar{\mu}_{\text{Rh}}$  ;
- d'autre part du fait que le dopage se traduit par une représentation croissante d'atomes Co aux moments élevés : lorsque le moment total reste stationnaire (comme dans le cas de la série décaédrique), la substitution de davantage d'atomes Co entraîne alors mécaniquement une diminution de  $\bar{\mu}_{\text{Rh}}$ .

Pour la structure décaédrique où le dopage est inefficace, cette dernière contribution est majoritaire ; elle se traduit même par une diminution a priori paradoxale de  $\bar{\mu}_{\text{Rh}}$  avec le nombre de premiers voisins Co (figure 5.14).

#### 5.2.4 Agrégats icosaédriques centrés à 13 atomes

Pour la taille de 13 atomes, nous avons, comme pour les agrégats purs, considéré uniquement la géométrie icosaédrique de façon à garder un temps de calcul raisonnable. Cette géométrie est la plus petite à présenter un atome central (de coordinence  $z = 12$ ), les autres sites étant tous équivalents ( $z = 6$ ).

#### Cohésion et ordre chimique

Nos résultats pour les agrégats à 13 atomes les plus stables sont rassemblés sur la figure 5.15. A l'instar des agrégats à 7 atomes, la courbe  $E_{\text{coh}} = f(x_{\text{Co}})$ , globalement décroissante de  $\text{Rh}_{13}$  à  $\text{Co}_{13}$ , présente un maximum absolu pour la structure  $\text{CoRh}_{12}$  dans laquelle un atome Co occupe l'unique site de coordinence maximale  $z = 12$ , le centre de l'agrégat.

L'ensemble des agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_{13-M}$  que nous avons considérés sont représentés sur les figures 5.16, 5.17 et 5.18. Sur toute la gamme de compositions, nos calculs font ressortir que les configurations les plus stables comportent toutes un atome Co au centre. Les différences d'énergie entre ces configurations et celles où tous les atomes Co sont situés à la surface sont importantes (de l'ordre de 70 à 80 meV/atome).

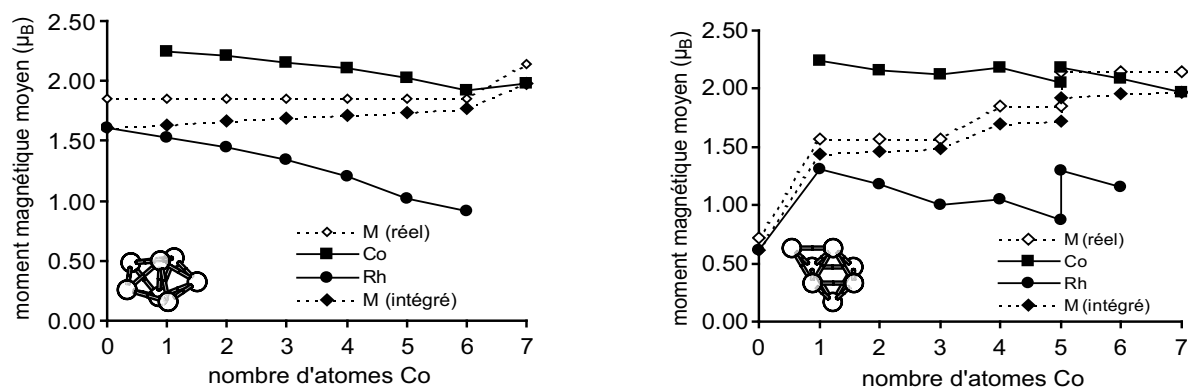


FIG. 5.13 – Moments magnétiques locaux  $\bar{\mu}_{Co}$  et  $\bar{\mu}_{Rh}$  moyennés par espèce chimique en fonction de la concentration en Co, dans le cas des agrégats  $Co_M Rh_{7-M}$  de la série décaédrique (à gauche) et octaédrique (à droite). Les lignes en pointillés représentent le moment magnétique  $\bar{\mu}$  moyenné sur tous les atomes M. Tous les symboles pleins indiquent les moments obtenus par intégration sur les sphères atomiques, les symboles ouverts découlent de  $\bar{\mu} = S_z/7$ ; l'écart entre les deux valeurs de  $\bar{\mu}$  indiquées provient des erreurs d'intégration.

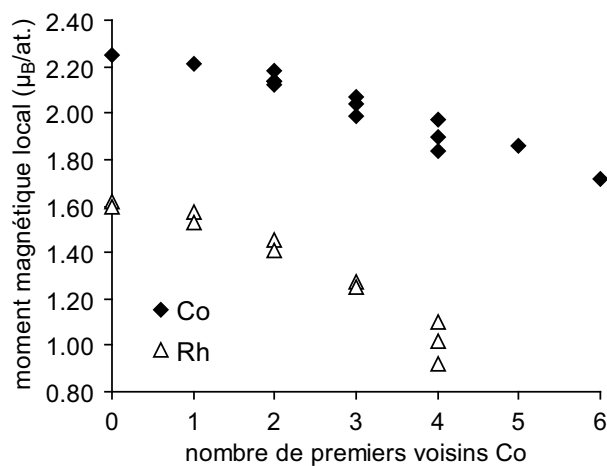


FIG. 5.14 – Moments magnétiques locaux  $\bar{\mu}_{Co}$  (losanges pleins) et  $\bar{\mu}_{Rh}$  (triangles vides) moyennés par espèce chimique en fonction de la coordinence en Co, dans le cas des agrégats  $Co_M Rh_{7-M}$  les plus stables de la série décaédrique.

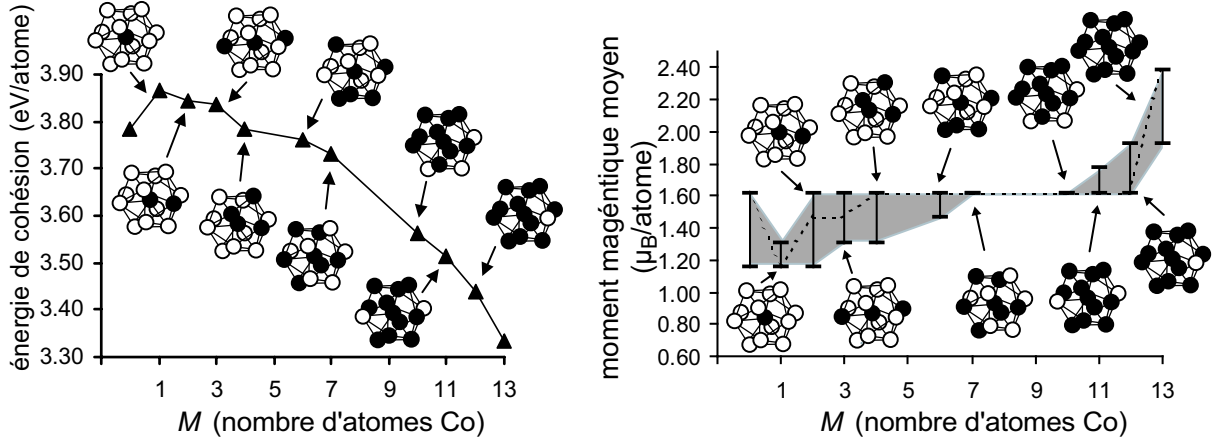


FIG. 5.15 – Énergie de cohésion et moment magnétique moyen par atome des petits agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  icosaédriques avec  $M + N = 13$  en fonction de la concentration en Co. La ligne en pointillés indique les isomères les plus stables maximisant l'énergie de cohésion pour chaque composition, la zone grisée indique ceux situés à moins de 15 meV/atome. Dans les dessins des géométries, les disques blancs (noirs) représentent les atomes de Rh (Co).

- du côté des compositions riches en Rh, cette tendance est conforme à nos précédentes observations selon lesquelles le système cherche à maximiser le nombre de liaisons mixtes. Cette règle correspond à celle observée par Teo *et al.* [185] dans leur étude exhaustive d'isomères icosaédriques bimétalliques  $A_M\text{B}_{13-M}$  calculés via un potentiel de Lennard-Jones favorisant les liaisons hétéroatomiques. Ainsi par exemple, nous trouvons la configuration  $b_1$  avec Co au centre et 12 liaisons mixtes, plus stable de 85 meV/atome que l'isomère  $b_2$  où l'atome Co est en surface, qui ne compte que 6 liaisons mixtes.
- en revanche, cette règle de la liaison mixte ne s'applique pas pour les isomères riches en Co, pour lesquels elle prédit l'occupation du centre de l'agrégat préférentiellement par Rh : au contraire, nous observons en effet pour  $\text{Co}_{12}\text{Rh}$  que l'isomère  $j_1$  où l'atome Rh est en surface est plus stable de 140 meV/atome que la configuration  $j_2$  où Rh est au centre, malgré ses 6 liaisons mixtes supplémentaires.

Nous devons souligner ici l'une des particularités de la géométrie icosaédrique qui est de faire intervenir des *considérations stériques* : celles-ci n'intervenaient pas dans l'étude des agrégats précédents pour lesquels les structures envisagées, largement ouvertes, pouvaient se relaxer aisément ; c'est ce dernier argument qui nous a permis jusqu'ici de raisonner uniquement en terme de stabilisation apportée par la maximisation du nombre de liaisons mixtes. Or, dans le cas de la géométrie icosaédrique, les nombreuses distances interatomiques de la surface (au nombre de 30) sont dilatées de plus de 5% par rapport aux distances interatomiques radiales (au nombre de 12) qui se trouvent ainsi comprimées ; cette dilatation s'oppose à la tendance naturelle des liaisons de surface de se raccourcir en raison de la coordinence réduite : la géométrie optimale de la structure provient donc de l'équilibre entre la tension de la surface et la compression radiale.

Or, le remplacement de l'atome central induit une déformation d'ensemble de la structure due à la taille plus ou moins grosse de l'atome substitué ; il s'accompagne souvent d'une modification du moment magnétique  $S_z$  de l'agrégat qui, nous l'avons vu, est fortement corrélé à la structure (par exemple, une diminution de  $S_z$  est généralement concomitante d'une contraction de la géométrie). Ces déformations géométriques mettant en jeu la totalité des atomes, leur coût énergétique peut alors ne plus être négligeable devant le gain d'énergie résultant de la formation de liaisons mixtes : la configuration chimique optimale résulte donc d'un compromis entre ces

deux effets opposés. A titre d'illustration, nous détaillons les différentes contributions dans le cas de  $\text{CoRh}_{12}$  et  $\text{Co}_{12}\text{Rh}$  sur la figure 5.19 :

- lors du passage  $\text{Rh}_{13} \rightarrow \text{CoRh}_{12}$   $b_1$ , l'atome central Rh est remplacé par un atome Co plus petit [ $r_{at}(\text{Co}) = 1.52 \text{ \AA}$  contre  $r_{at}(\text{Rh}) = 1.73 \text{ \AA}$ ] ; cette substitution entraîne une contraction globale de 2.9% de l'icosaèdre, ce qui diminue la compression radiale et par conséquent la tension de la surface. Dans ce cas, l'effet stérique est stabilisant et va dans le même sens que la stabilisation apportée par la création de 12 liaisons mixtes au lieu de 12 liaisons Rh-Rh : l'isomère  $b_1$  est favorisé par rapport à l'isomère  $b_2$  où Co est en surface ;
- lors du passage  $\text{Co}_{13} \rightarrow \text{Co}_{12}\text{Rh}$   $j_2$ , l'atome central Co est substitué par un atome Rh plus gros ; cette substitution entraîne une dilatation globale de 1.8% de l'icosaèdre, qui augmente la compression radiale et la tension de la surface. Dans ce cas, l'effet stérique est déstabilisant et s'oppose à la stabilisation des liaisons mixtes créées. Nos calculs montrent que la déstabilisation est beaucoup plus importante que la stabilisation apportée par la création des 12 liaisons mixtes au lieu de 12 liaisons Co-Co : l'isomère  $j_2$  est défavorisé au profit de l'isomère  $j_1$  où Rh est en surface.

Un autre exemple de la forte déstabilisation induite par l'accommodation d'un atome Rh au centre d'un agrégat riche en Co est fourni par la configuration  $\text{Co}_{11}\text{Rh}_2$   $j_4$  (figure 5.18) : cette configuration provient initialement d'une configuration comportant un atome Rh au centre et un autre en surface. La situation fortement instable pour raisons stériques a entraîné, au cours de l'optimisation géométrique, l'expulsion de l'atome Rh central à la surface de la particule. Ces résultats montrent l'importance des considérations stériques dans l'étude du dopage, qui peuvent modérer voire inverser les prédictions découlant de la règle stipulant que le système cherche à maximiser le nombre de liaisons mixtes.

A occupation du centre donnée, la règle de la liaison mixte reste valable, et les impuretés supplémentaires à la surface se répartissent de façon à s'éloigner au maximum les unes des autres ; les écarts d'énergie entre les différentes configurations restent cependant faibles (typiquement 10 meV/atome), ce qui suggère la coexistence vraisemblable de plusieurs isomères dans les préparations expérimentales. Ainsi, par exemple, pour l'isomère  $\text{Co}_3\text{Rh}_{10}$  (figure 5.16) : les trois configurations avec Co au centre ont des énergies de cohésion comprises entre 3.822 et 3.836 meV/atome ; parmi elles,  $d_1$  où les deux atomes Co superficiels sont diamétralement opposés est légèrement plus stable. D'autre part, les deux configurations considérées avec tous les atomes Co à la surface ont des énergies de cohésion comprises entre 3.730 et 3.739 meV, soit une différence avec les premières citées élevée de l'ordre de 83 à 106 meV/atome ; de ces deux configurations, la plus stable est  $d_4$  où les atomes Co sont situés en ligne. Cette tendance est en outre clairement suivie par les isomères  $\text{Co}_6\text{Rh}_7$  et  $\text{Co}_7\text{Rh}_6$  proches de la composition équiatomique ; la figure 5.17 montre que les configurations les plus stables sont celles possédant un atome Co au centre et présentant un désordre chimique dans la couronne superficielle. Ceci est à rapprocher de la tendance de l'alliage  $\text{CoRh}$  à former des solutions solides.

## Propriétés magnétiques

La figure 5.15 présente l'évolution du moment magnétique moyen par atome des agrégats icosaédriques en fonction de la composition. Comme nous l'avons mentionné au chapitre 3, les courbes  $E_{coh} = f(S_z)$  présentent, pour la plupart des agrégats icosaédriques, des plateaux qui rendent assez difficile la détermination précise du moment magnétique optimal. C'est pourquoi, sur la figure 5.15, nous indiquons par la ligne en pointillés les moments magnétiques pour lesquels  $E_{coh}$  est maximale ; la zone en grisé représente l'étendue des plateaux déterminés par le critère  $E_{coh}^{max} - E_{coh} \leq 15 \text{ meV/atome}$ .

Nos calculs révèlent que la présence d'impuretés de Co dans les agrégats riches en Rh

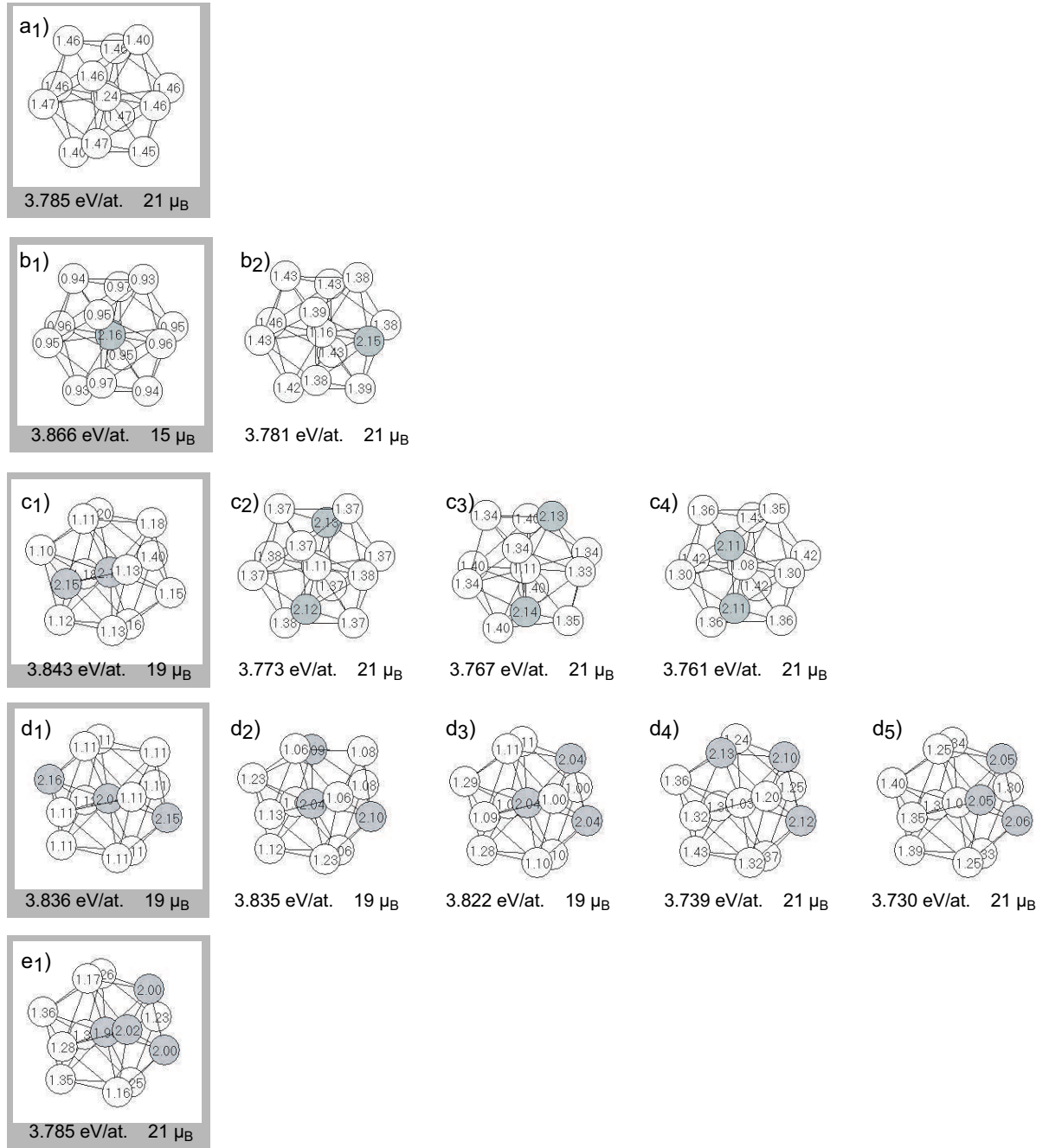
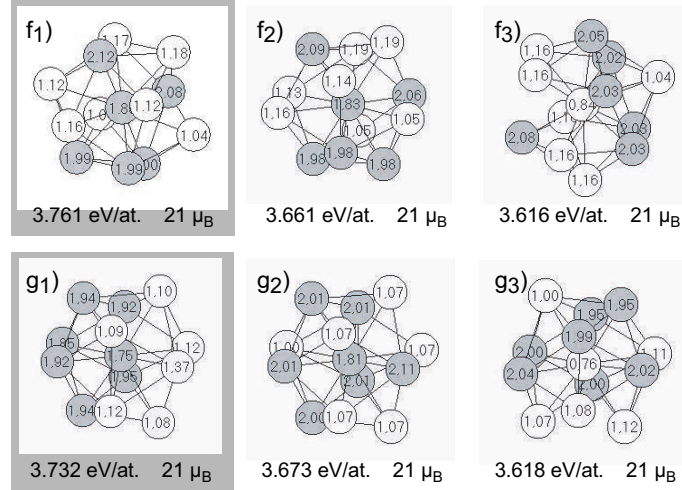


FIG. 5.16 – Géométrie, énergie de cohésion, moments magnétiques totaux et locaux pour les isomères icosaédriques riches en Rh optimisés  $\text{Co}_M\text{Rh}_{13-M}$  ( $M = 1 - 4$ ). Les isomères les plus stables de chaque composition sont encadrés en gris.



|                                 | fig.    | $S_z$ | $E_{coh}$ | $n_{Co-Co}$ | $n_{Rh-Rh}$ | $n_{Co-Rh}$ |
|---------------------------------|---------|-------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| Rh <sub>7</sub> Co <sub>6</sub> | $f_1^*$ | 21    | 3.761     | 9           | 9           | 24          |
|                                 | $f_2^*$ | 21    | 3.661     | 5           | 11          | 26          |
|                                 | $f_3$   | 21    | 3.616     | 10          | 16          | 16          |
| Rh <sub>6</sub> Co <sub>7</sub> | $g_1^*$ | 21    | 3.732     | 11          | 5           | 26          |
|                                 | $g_2^*$ | 21    | 3.673     | 16          | 10          | 16          |
|                                 | $g_3$   | 21    | 3.618     | 9           | 9           | 24          |

FIG. 5.17 – Géométrie, énergie de cohésion, moments magnétiques totaux et locaux pour les isomères icosaédriques optimisés proches de la composition équiatomique  $Co_M Rh_{13-M}$  ( $M = 6, 7$ ). Les isomères les plus stables de chaque composition sont encadrés en gris. Le tableau indique pour chacun le nombre de liaisons Co-Co, Co-Rh et Rh-Rh. L'astérisque indique que le centre de l'agrégat correspondant est occupé par un atome Co.



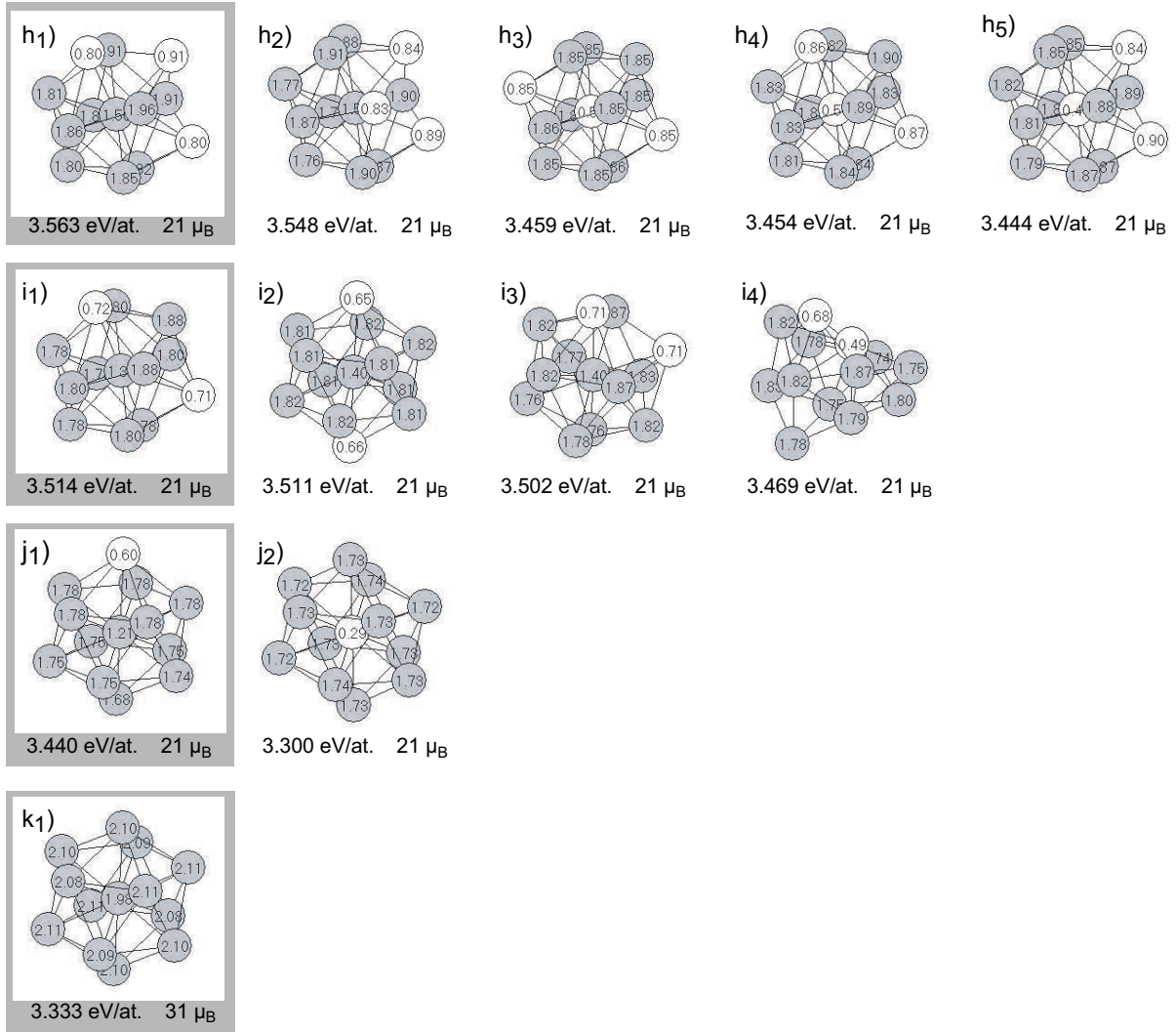
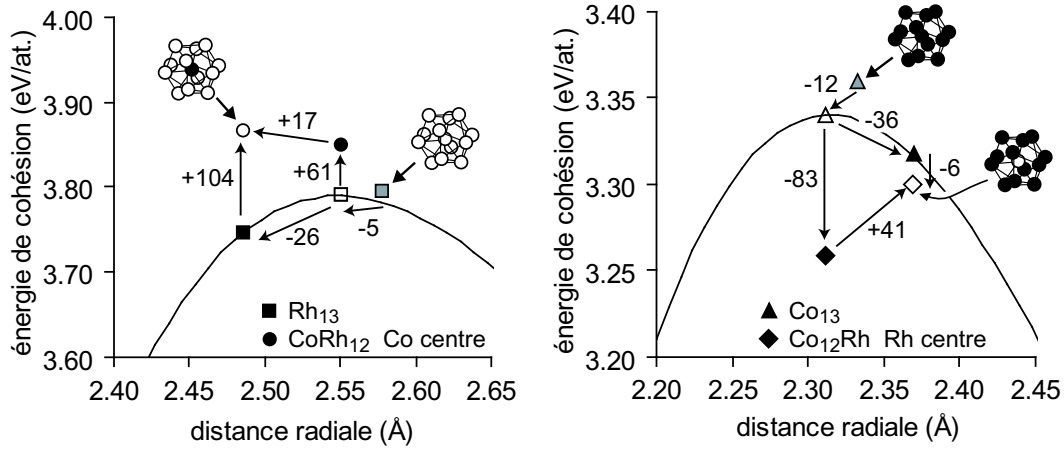


FIG. 5.18 – Géométrie, énergie de cohésion, moments magnétiques totaux et locaux pour les isomères icosaédriques riches en Co optimisés  $\text{Co}_M\text{Rh}_{13-M}$  ( $M = 10 - 13$ ). Les isomères les plus stables de chaque composition sont encadrés en gris. L'isomère  $\beta$  provient initialement d'un icosaèdre comportant un atome Rh au centre et un autre en surface ; la situation fortement non stable pour raisons stériques a entraîné l'expulsion en surface de l'atome Rh central.





| isomère                                  |     | $S_z$ ( $\mu_B$ ) | $d_{\text{radiale}}$ (Å) | $d_{\text{surf}}$ (Å) |
|------------------------------------------|-----|-------------------|--------------------------|-----------------------|
| Rh <sub>13</sub>                         | ■ * | 21                | 2.578                    | 2.711                 |
|                                          | □ * | 15                | 2.551                    | 2.682                 |
|                                          | ■   | 15                | 2.504                    | 2.632                 |
| CoRh <sub>12</sub> $b_1$ (Co au centre)  | ○ * | 15                | 2.504                    | 2.632                 |
|                                          | ●   | 15                | 2.551                    | 2.682                 |
| Co <sub>13</sub>                         | ▲ * | 31                | 2.333                    | 2.453                 |
|                                          | △ * | 21                | 2.304                    | 2.423                 |
|                                          | ▲   | 21                | 2.375                    | 2.497                 |
| Co <sub>12</sub> Rh $j_2$ (Rh au centre) | ◇ * | 21                | 2.375                    | 2.497                 |
|                                          | ◆   | 21                | 2.304                    | 2.423                 |

FIG. 5.19 – Passage Rh<sub>13</sub>→CoRh<sub>12</sub>  $b_1$  (Co au centre) et Co<sub>13</sub>→Co<sub>12</sub>Rh  $j_2$  (Rh au centre) : les graphiques indiquent l'évolution de l'énergie de cohésion en fonction de la distance de liaison radiale des icosaèdres pour les différentes structures de géométrie contrainte (symboles noirs) ou relaxée (isomères marqués d'un astérisque, symboles gris ou blancs). Les symboles gris indiquent l'état fondamental des agrégats purs Rh<sub>13</sub> et Co<sub>13</sub> ( $S_z = 21 \mu_B$  et  $S_z = 31 \mu_B$  respectivement), les autres symboles correspondent à des calculs avec  $S_z = 15 \mu_B$  ou  $S_z = 21 \mu_B$ . Les nombres indiqués représentent les variations d'énergie de cohésion en meV/atome. Le tableau indique pour chacune des configurations la géométrie (distances interatomiques radiale  $d_{\text{radiale}}$  et à la surface  $d_{\text{surf}}$ ) et le moment magnétique  $S_z$ .

conduit à une diminution du moment magnétique optimal, contrairement à nos observations pour les tailles inférieures :  $S_z$  chute ainsi de  $21 \mu_B$  pour  $\text{Rh}_{13}$  à  $15 \mu_B$  pour  $\text{CoRh}_{12}$  ; il faut attendre  $\text{Co}_4\text{Rh}_9$  pour que  $S_z$  remonte à  $21 \mu_B$ . Cette réduction, a priori paradoxale, du moment magnétique pour les faibles concentrations en Co est en fait la conséquence de la contraction de géométrie induite par la substitution  $\text{Rh} \rightarrow \text{Co}$  de l'atome central : cette diminution des distances interatomiques de surface (qui atteint environ 3% dans le cas de  $\text{Rh}_{13} \rightarrow \text{CoRh}_{12}$ ) renforce l'hybridation entre les atomes Rh superficiels, conduisant par là à une réduction du moment magnétique comme nous l'avons observé pour des structures plus simples au chapitre 3. Ce phénomène apparaît spécifique de la géométrie icosaédrique et de la petite taille considérée.

Pour les concentrations en Co intermédiaires, la largeur du plateau se rétrécit pour stabiliser de plus en plus nettement l'extrémité supérieure, c'est-à-dire les isomères de  $S_z = 21 \mu_B$ . A partir de  $\text{Co}_{11}\text{Rh}_2$ , l'extrémité supérieure du plateau franchit la valeur  $S_z = 21 \mu_B$  pour atteindre finalement le moment de  $\text{Co}_{13}$ , soit  $S_z = 31 \mu_B$ . Comme dans l'exemple des agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_{7-M}$  décaédriques, l'effet d'exaltation induite par Co se trouve masqué par le fait que les agrégats  $\text{Rh}_{13}$  sont déjà fortement magnétiques.

Au niveau local, comme le montrent les figures 5.16-5.18, le moment magnétique de l'atome central (de coordinence  $z = 12$ ) est généralement réduit par rapport aux atomes de surface (de coordinence  $z = 6$ ) : nous retrouvons ici l'effet de la coordinence sur les propriétés magnétiques présenté au chapitre 3. Par ailleurs, l'ordre chimique dans la couronne d'atomes superficiels ne joue aucun rôle et tous les agrégats mixtes exhibent un moment optimal  $S_z = 21 \mu_B$  dès lors que toutes les impuretés sont situées à la surface. Comme pour les agrégats à 7 atomes (figure 5.14), nous observons que les moments locaux des atomes Co et Rh diminuent avec le nombre de voisins Co. Ceci est particulièrement évident au sein des isomères  $\text{Co}_2\text{Rh}_{11}$   $c_1$  et  $\text{Co}_{12}\text{Rh}_1$   $j_1$  qui possèdent un axe de rotation d'ordre 5 : sur chacune des couronnes d'atomes superficiels équivalents, les moments locaux valent respectivement  $\mu_{\text{Rh}} = 1.12, 1.18, 1.40 \mu_B/\text{atome}$  et  $\mu_{\text{Co}} = 1.78, 1.75, 1.66 \mu_B/\text{atome}$ . A cette diminution s'ajoute celle due au plateau dans la courbe  $E_{\text{coh}} = f(S_z)$ , le moment total  $S_z$  restant approximativement stationnaire ( $S_z \approx 21 \mu_B$ ) alors que la proportion d'atomes Co de moments élevés ( $\mu_{\text{Co}} \approx 1.8 - 2.0 \mu_B/\text{atome}$ ) augmente avec  $x_{\text{Co}}$ . La figure 5.20 montre l'évolution avec le nombre de premiers voisins Co des moments locaux  $\mu_{\text{Rh}}$  et  $\mu_{\text{Co}}$  pour les agrégats icosaédriques les plus stables. L'exaltation de  $\mu_{\text{Co}}$  observée pour les faibles concentrations en Co est similaire à celle notée pour les alliages massifs au chapitre 4 ; en revanche, la diminution de  $\mu_{\text{Rh}}$  avec le nombre de voisins Co, tendance opposée à celle observée à l'échelle du massif, apparaît spécifique des agrégats pour lesquels le dopage en Co est peu efficace compte tenu du magnétisme déjà bien développé à la composition de Rh pur.

### 5.3 Agrégats $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ ( $M + N \leq 6$ )

Nous présentons dans cette partie nos résultats pour de petits agrégats à base d'alliage Co-Pt analogues aux précédents  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ . La procédure de calcul est identique en tout point à celle utilisée précédemment.

#### 5.3.1 Agrégats à 3 et 4 atomes : premières tendances

##### Cohésion et ordre chimique

Pour les trimères et tétramères les plus stables, l'évolution de l'énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}$  et du moment magnétique moyen  $\bar{\mu}$  en fonction de la composition en cobalt  $x_{\text{Co}}$  est présentée sur la figure 5.21. A titre de comparaison, nous présentons aussi sur ces figures les résultats obtenus pour les agrégats à base de Co-Rh. Comme pour ceux-ci, les structures  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  les plus stables sont généralement les plus compactes : triangles pour  $M+N = 3$ , tétraèdres déformés

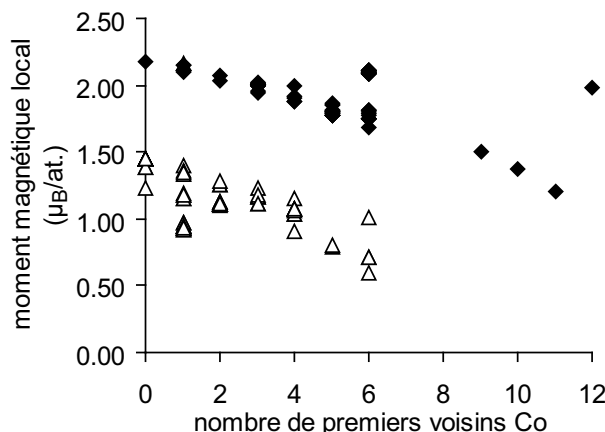


FIG. 5.20 – Moments magnétiques locaux  $\bar{\mu}_{\text{Co}}$  (losanges pleins) et  $\bar{\mu}_{\text{Rh}}$  (triangles vides) moyennés par espèce chimique en fonction de la coordinence en Co, dans le cas des agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_{13-M}$  icosaédriques les plus stables.

pour  $M + N = 4$ . Cependant, l'état fondamental peut être plan dans certains cas, comme par exemple pour  $\text{Co}_2\text{Pt}_2$ . Les géométries relaxées des tétramères  $\text{Co}_M\text{Pt}_{4-M}$  sont illustrées sur la figure 5.22 et comparées à celles des isomères  $\text{Co}_M\text{Rh}_{4-M}$  correspondants.

A taille donnée, l'énergie de cohésion décroît globalement de l'agrégat  $4d/5d$  pur à celui de cobalt, mais son évolution apparaît relativement différente selon la nature de l'élément  $4d/5d$  : alors que la décroissance est monotone dans le cas des  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ ,  $E_{\text{coh}}$  présente pour les particules à base de Pt un maximum marqué au voisinage de la composition équiatomique : tandis que  $\text{Rh}_4$  et  $\text{Pt}_4$  ont approximativement la même énergie de cohésion (2.80 et 2.77 eV/atome respectivement), l'énergie de cohésion du plus stable  $\text{Co}_2\text{Rh}_2$  est 0.33 eV/atome plus faible que celle de  $\text{Co}_2\text{Pt}_2$ . Du point de vue structural, ces deux isomères (figure 5.22) possèdent tous deux 4 liaisons mixtes. Cependant,  $\text{Co}_2\text{Rh}_2$  est tridimensionnel : en forme de tétraèdre déformé, ses 4 sites sont topologiquement équivalents et l'agrégat présente donc une liaison Rh-Rh ainsi qu'une (faible) liaison Co-Co en plus des 4 liaisons mixtes. En revanche,  $\text{Co}_2\text{Pt}_2$  est plan et présente un dimère Co-Co fortement lié séparant les deux atomes Pt : ce dimère Co-Co est fortement lié avec  $d_{\text{Co-Co}} = 2.19 \text{ \AA}$  contre  $d_{\text{Co-Co}} = 2.79 \text{ \AA}$  au sein de  $\text{Co}_2\text{Rh}_2$ . Cette différence de comportement provient très vraisemblablement des tendances opposées des alliages massifs dans la zone de compositions équiatomiques :  $\text{CoRh}$  forme en effet une solution solide idéale, alors que  $\text{CoPt}$  s'organise en une structure  $\text{L1}_0$  fortement ordonnée en couches monoatomiques ...-Co-Pt-Co-Pt-... .

### Propriétés magnétiques

Excepté  $\text{Pt}_3$ , tous les agrégats  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  sont magnétiques, avec des moments magnétiques qui, intermédiaires entre ceux des agrégats purs, augmentent avec la concentration en Co. Tout comme nous l'avons observé pour les agrégats à base d'alliage Co-Rh, la présence d'atomes Co au sein des agrégats entraîne généralement l'augmentation du moment magnétique, de façon d'autant plus marquée que l'agrégat  $\text{Pt}_N$  pur correspondant est peu magnétique ; c'est le cas par exemple du trimère  $\text{Pt}_3$  triangulaire que nos calculs prédisent non magnétique, et pour lequel la substitution d'un seul atome Co induit une exaltation de  $3 \mu_B$  au total. En revanche, la substitution analogue dans  $\text{Pt}_4$ , magnétique avec  $S_z = 4 \mu_B$ , laisse invariant le moment magnétique.

Du point de vue local, les conclusions sont qualitativement identiques à celles de notre

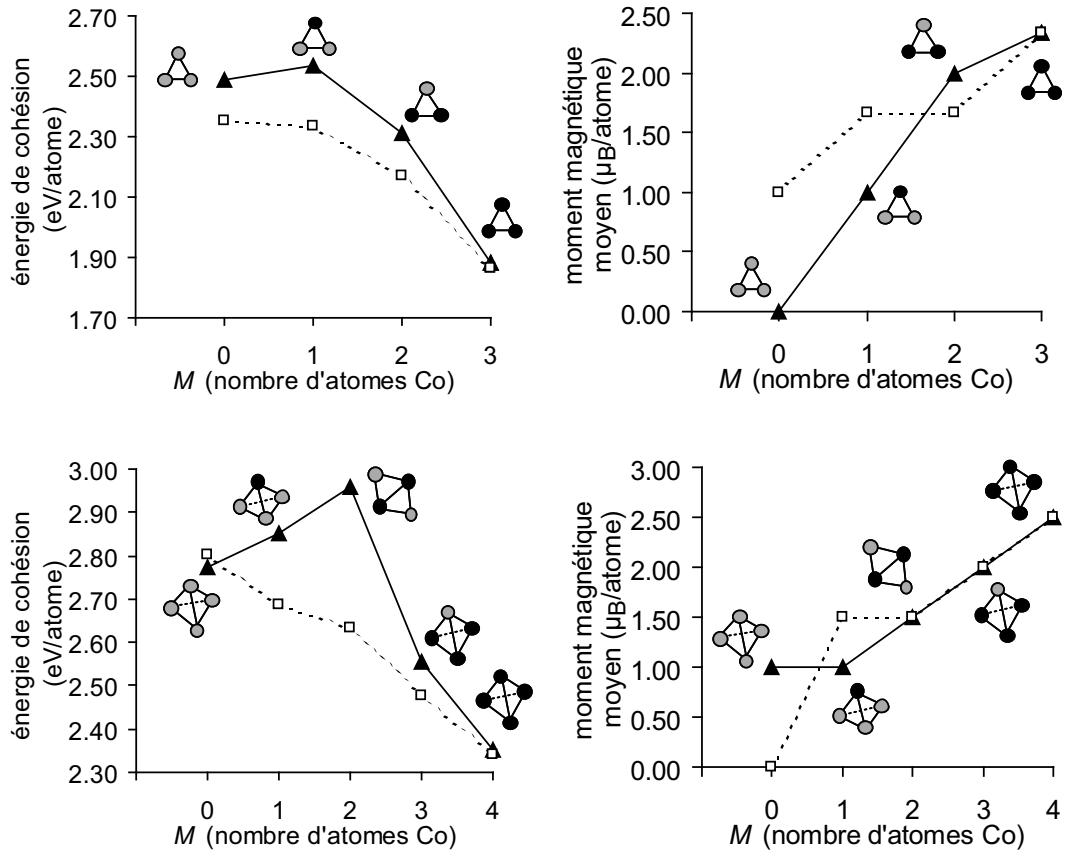


FIG. 5.21 – Énergie de cohésion et moment magnétique moyen par atome des petits agrégats  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  avec  $M + N = 3, 4$  les plus stables, en fonction de la concentration en Co. À titre de comparaison, les symboles blancs et lignes en pointillés rappellent les résultats pour les agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  de même composition. Dans les dessins des géométries, les disques gris (noirs) représentent les atomes de Pt (Co).

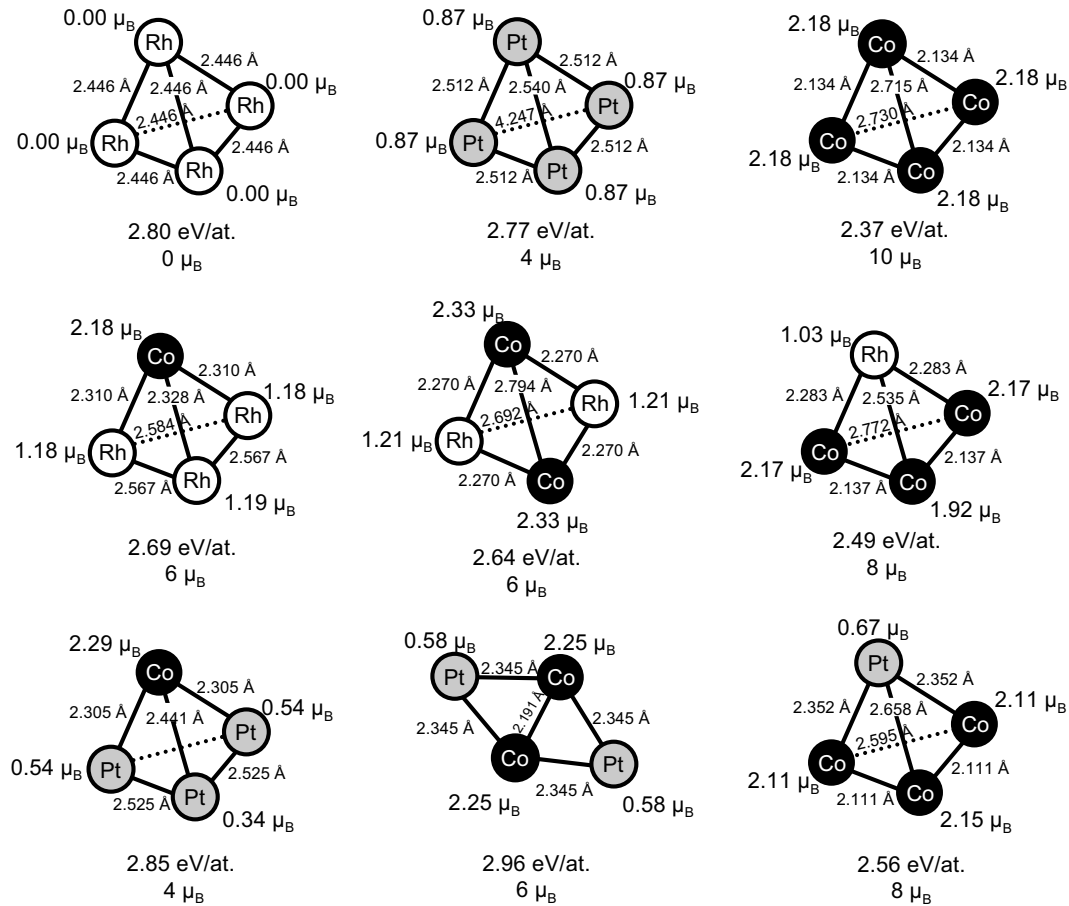


FIG. 5.22 – Propriétés magnétiques et structurales des tétramères mixtes  $\text{Co}_M\text{Rh}_{4-M}$  et  $\text{Co}_M\text{Pt}_{4-M}$  les plus stables : énergie de cohésion  $E_{coh}$ , distance interatomiques, moment magnétique total de spin  $S_z$  et moments magnétiques locaux  $\mu_M$ . Les atomes Rh, Pt et Co sont représentés en blanc, gris et noir respectivement.

étude des agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ . Les moments portés par les atomes Co, typiquement de l'ordre de  $\mu_{\text{Co}} = 2.00 - 2.20 \mu_B$ , n'apparaissent pas affectés sensiblement par l'environnement local, même fortement enrichi en Pt. La faible exaltation observée lorsque Co se trouve à l'état d'impureté semble supérieure pour Co/Pt que dans Co/Rh : on a par exemple  $\mu_{\text{Co}} = 2.29 \mu_B$  dans  $\text{CoPt}_3$  contre  $\mu_{\text{Co}} = 2.18 \mu_B$  dans  $\text{CoRh}_3$ , bien que  $\text{CoPt}_3$  ait un moment total  $S_z$  inférieur de  $2 \mu_B$  à celui de  $\text{CoRh}_3$ .

L'effet d'alliage est plus visible sur les moments  $\mu_{\text{Pt}}$  des atomes Pt qui, comme pour Rh, sont nettement exaltés en présence d'atomes Co au sein de l'agrégat. Mais  $\mu_{\text{Pt}}$  est en général plus faible que  $\mu_{\text{Rh}}$  dans des agrégats analogues de même concentration en Co (exception faite de  $\text{Rh}_4$ , singulièrement non magnétique). A taille donnée,  $\mu_{\text{Pt}}$  tend à augmenter légèrement avec la concentration en Co, au contraire de  $\mu_{\text{Rh}}$ .

### 5.3.2 Agrégats à 5 et 6 atomes

#### Cohésion et ordre chimique

Nos résultats pour les agrégats  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  à 5 et 6 atomes sont rassemblés dans la figure 5.23. Comme pour les tailles inférieures, nous observons la même préférence que pour  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  à former des liaisons hétéroatomiques. Cette tendance est toutefois beaucoup plus marquée : pour les particules  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ , l'énergie de cohésion présente en effet un maximum fortement marqué au voisinage de la composition équiatomique, contrairement au cas des agrégats à base de Co-Rh pour laquelle la croissance était beaucoup plus linéaire.

Pour l'isomère à 5 atomes le plus stable,  $\text{Co}_2\text{Pt}_3$ , l'examen de la géométrie montre que cet agrégat est construit à partir de l'isomère  $\text{Co}_2\text{Pt}_2$  plan auquel un atome Pt a été ajouté sur l'un des triangles formant le losange. De même, l'isomère  $\text{Co}_3\text{Pt}_2$  peut être vu comme le même isomère  $\text{Co}_2\text{Pt}_2$  avec cette fois un atome Co supplémentaire. L'agrégat  $\text{Co}_2\text{Pt}_2$ , fortement stable, apparaît ainsi comme un bloc de base dans la construction des agrégats  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  ; un tel schéma de construction par blocs particulièrement stables est fréquent, comme par exemple les agrégats à base d'alliage Fe-Ni qui croissent par entités  $(\text{FeNi})_2$  [161].

Ce bloc  $(\text{CoPt})_2$  se retrouve également dans les agrégats à 6 atomes proches de  $x_{\text{Co}} \approx 50\%$  (figure 5.24, agrégats *c*, *d*, *e*) ; en outre, les structures formées montrent une tendance à la croissance de monocouches atomiques ...-Co-Rh-Co-Rh..., manifestation à cette échelle de la tendance de l'alliage CoPt massif à former une structure  $\text{L1}_0$ .

#### Propriétés magnétiques

Comme le montre la figure 5.23, le moment magnétique moyen  $\bar{\mu}$  augmente comme précédemment avec  $x_{\text{Co}}$ . Néanmoins, le comportement des agrégats  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  diffère sensiblement de celui des  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ . Pour les tailles de 5 et 6 atomes, les agrégats  $\text{Pt}_N$  présentent en effet approximativement le même moment magnétique que leurs homologues  $\text{Rh}_N$ . Nos résultats font cependant ressortir que  $\bar{\mu}$  augmente beaucoup plus lentement pour  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  que pour  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  : par exemple, nous calculons  $\bar{\mu} = 1.2 \mu_B/\text{atome}$  pour  $\text{Co}_2\text{Pt}_3$  contre  $\bar{\mu} = 1.8 \mu_B/\text{atome}$  pour  $\text{Co}_2\text{Rh}_3$ ,  $\bar{\mu} = 1.5 \mu_B/\text{atome}$  pour  $\text{Co}_3\text{Pt}_3$  contre  $\bar{\mu} = 2.3 \mu_B/\text{atome}$  pour  $\text{Co}_3\text{Rh}_3$ .

## 5.4 Discussion

Nous récapitulons ici nos résultats pour les petits agrégats  $\text{Co}_M\text{X}_N$  ( $\text{X}=\text{Rh}$  ou  $\text{Pt}$ ,  $M+N \leq 13$ ).

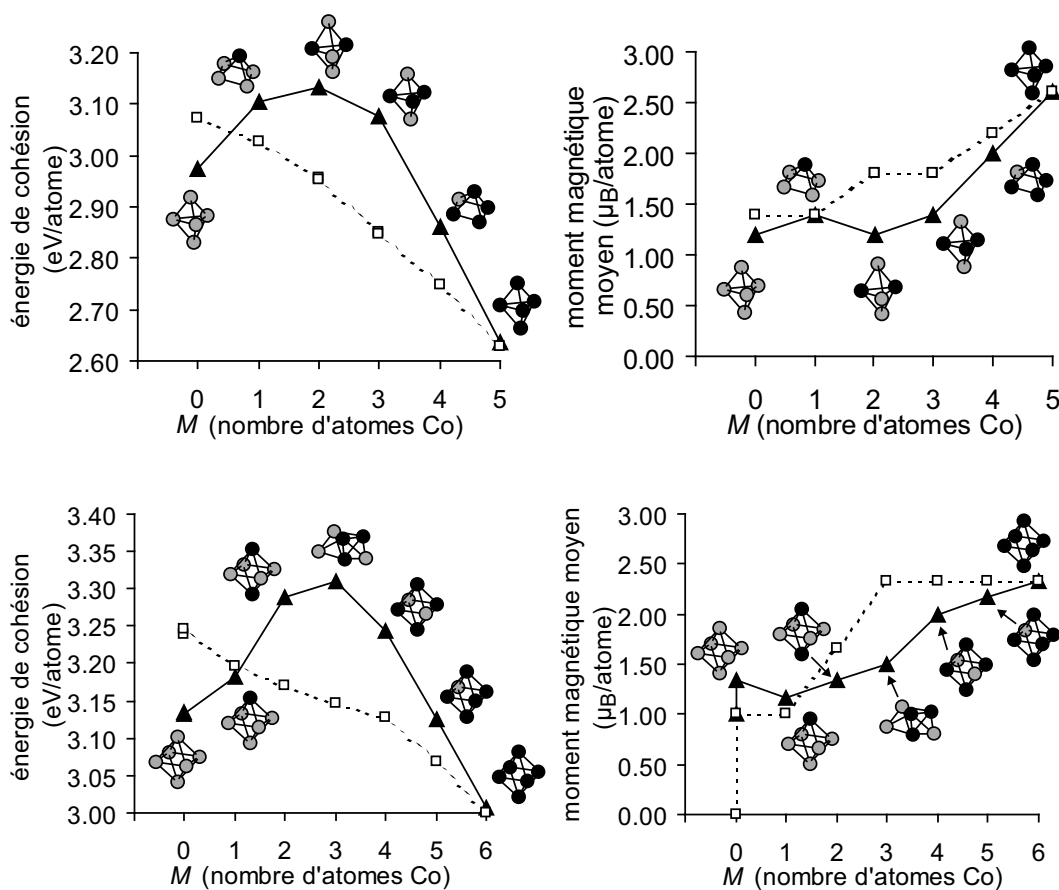


FIG. 5.23 – Energie de cohésion et moment magnétique moyen par atome des petits agrégats  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  avec  $M + N = 5, 6, 7$  en fonction de la concentration en Co. A titre de comparaison, les symboles blancs et lignes en pointillés rappellent les résultats pour les agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  de même composition. Dans les dessins des géométries, les disques gris (noirs) représentent les atomes de Pt (Co).

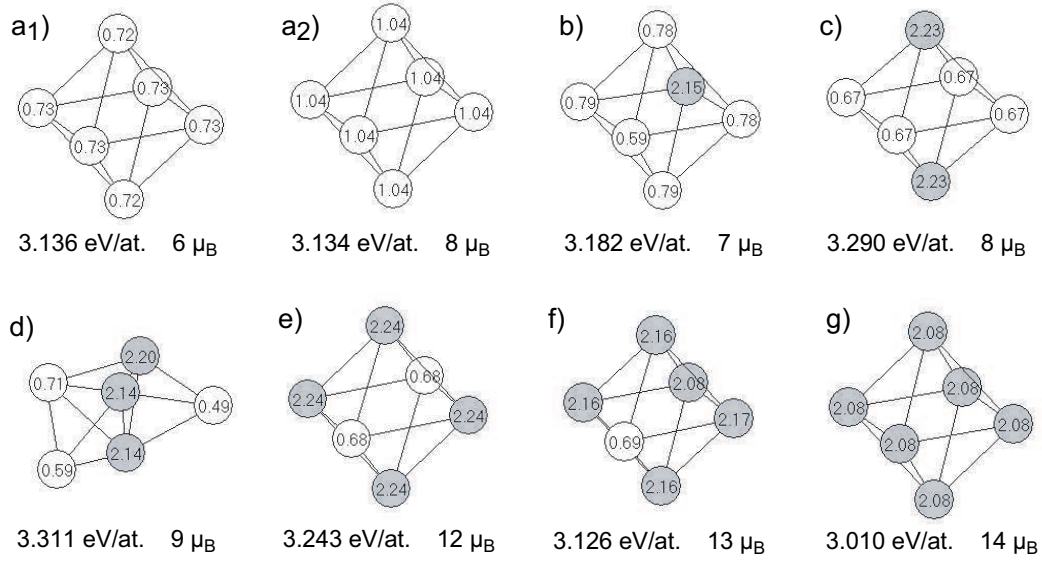


FIG. 5.24 – Géométrie, énergie de cohésion, moments magnétiques totaux et locaux pour les isomères  $\text{Co}_M\text{Pt}_{6-M}$  les plus stables. Les disques blancs (gris) représentent les atomes de Pt (Co).

#### 5.4.1 Géométrie, cohésion et ordre chimique

En raison de leur taille réduite, tous les agrégats présentent une forte contraction des distances interatomiques par rapport au matériau solide (figure 5.25). La contraction diminue avec la taille des particules : d'environ 20% pour les dimères à environ 10% pour les agrégats à 7 atomes, puis environ 5% pour les icosaèdres à 13 atomes. Pour une taille donnée, les distances interatomiques sont en général plus courtes dans les structures peu coordonnées (agrégats plans par exemple) ; pour une géométrie fixée, elles restent approximativement constantes sur toute la gamme de composition.

La contribution structurale du magnétisme est importante : les configurations magnétiques présentent des distances de liaison d'environ 5% plus élevées que dans les calculs non magnétiques. L'effet est nettement plus marqué à l'échelle nanoscopique qu'à l'échelle du cristal où, dans le cas de Co massif par exemple, la dilatation induite par le magnétisme n'atteint que 2%.

Les structures les plus stables sont le plus souvent les structures les plus compactes, celles comportant la coordinence moyenne la plus élevée : géométries triangulaires pour  $M + N = 3$ , tridimensionnelles pour  $M + N \geq 4$ . Dans le cas de  $\text{Co}_2\text{Pt}_2$ , l'état fondamental, fortement stable, est cependant plan. Il apparaît comme un bloc élémentaire dans la construction des agrégats  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  de taille supérieure.

L'évolution de l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  des particules avec la taille et la composition est illustrée sur la figure 5.26.  $E_{coh}$  augmente avec la taille, mais, sur la gamme considérée, reste encore bien inférieure à l'énergie de cohésion des cristaux infinis. A taille fixée,  $E_{coh}$  diminue globalement de l'agrégat  $4d$  ou  $5d$  pur à l'agrégat de cobalt, en accord avec les énergies de cohésion respectives de ces derniers. Pour les agrégats  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ , nous observons l'existence d'un maximum absolu fortement marqué au voisinage de la composition équiatomique ; en revanche, la décroissance s'avère beaucoup plus linéaire dans les cas des particules  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ .

Les agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  et  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  sont en effet caractérisés par une tendance nette à la formation préférentielle de paires mixtes Co- $4d$  et Co- $5d$ , comme l'avaient prédit qualitativement nos premières considérations du paragraphe §5.1 sur les dimères. Lors du passage de l'agrégat  $4d$  ou  $5d$  à l'agrégat  $\text{Co}_N$  pur par la substitution d'un nombre croissant d'atomes, les impuretés



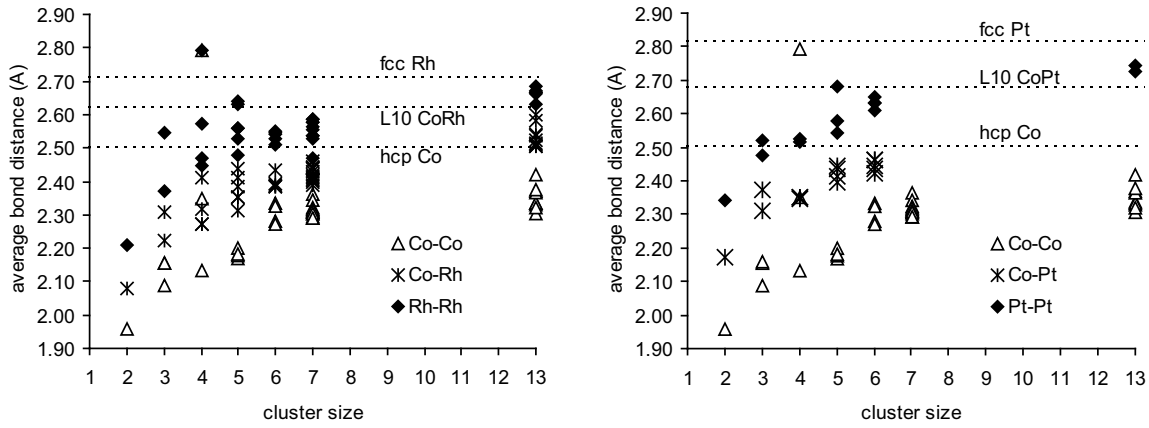


FIG. 5.25 – Evolution comparée des distances interatomiques moyennes au sein des agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  et  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  en fonction de la taille. Pour chaque taille, les moyennes ont été effectuées sur les isomères les plus stables de chaque composition.

Co tendent ainsi à occuper préférentiellement les sites ayant la plus grande coordinence locale ; ensuite, à sites équivalents, elles tendent à ne pas être premiers voisins.

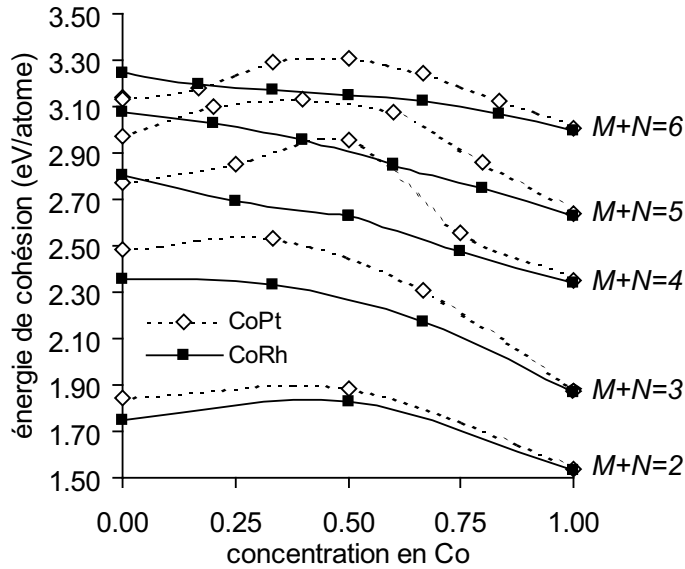


FIG. 5.26 – Evolution comparée de l'énergie de cohésion des agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  (carrés pleins) et  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  (losanges vides) en fonction de la composition, pour les différentes tailles considérées.

Comme nous l'avons fait pour les dimères, pour quantifier le gain de stabilité apporté par la création de paires mixtes, nous définissons l'énergie d'excès  $E_{\text{excès}}$  comme la différence entre l'énergie de cohésion de l'agrégat mixte et le barycentre de celles des agrégats purs :

$$E_{\text{excès}}(\text{Co}_M\text{Pt}_N) = E_{\text{coh}}(\text{Co}_M\text{Pt}_N) - \left[ \frac{M}{M+N} E_{\text{coh}}(\text{Co}_M) + \frac{N}{M+N} E_{\text{coh}}(\text{Pt}_N) \right] \quad (5.1)$$

le terme négatif représentant l'énergie de cohésion qu'aurait l'agrégat si le mélange était idéal.

L'évolution de  $E_{\text{excès}}$  est représentée sur la figure 5.27. Toujours positive dans le cas des agrégats, elle traduit quantitativement la forte tendance à former des liaisons hétéroatomiques.  $E_{\text{excès}}$  présente en fonction de la concentration en Co une allure similaire pour la plupart des agrégats, avec un maximum atteint généralement pour la composition équiatomique, là où le nombre de liaisons hétéroatomiques est maximal. Le maximum de  $E_{\text{excès}}$  est typiquement deux fois plus faible pour  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  que pour  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ , traduisant le fait que la tendance à la formation de liaisons mixtes est davantage marquée pour les particules  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ .

La dépendance de  $E_{\text{excès}}$  avec la taille est complexe ; notons en particulier un maximum pour  $\text{Co}_2\text{Pt}_2$ , où  $E_{\text{excès}}$  atteint presque 0.4 eV/atome. Le comportement des particules  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  est similaire à la tendance à l'ordre observé pour les alliages  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  massifs ; la dimensionalité réduite des agrégats ne fait que l'exalter (on a par exemple  $E_{\text{excès}} = 0.09$  eV/atome pour l'alliage  $\text{L1}_0$  contre  $E_{\text{excès}} = 0.23$  eV/atome pour  $\text{Co}_3\text{Pt}_3$ ). En revanche, dans le cas des agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ , la tendance observée à l'échelle nanoscopique s'oppose à celle des alliages massifs pour lesquels nos calculs ont fait apparaître une légère tendance à la démixtion à 0 K (chapitre 4), avec notamment  $E_{\text{excès}} = -0.06$  eV/atome pour l'alliage  $\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$   $\text{L1}_0$ . Nous attendons donc une transition entre les deux comportements pour des tailles d'agrégats plus élevées.

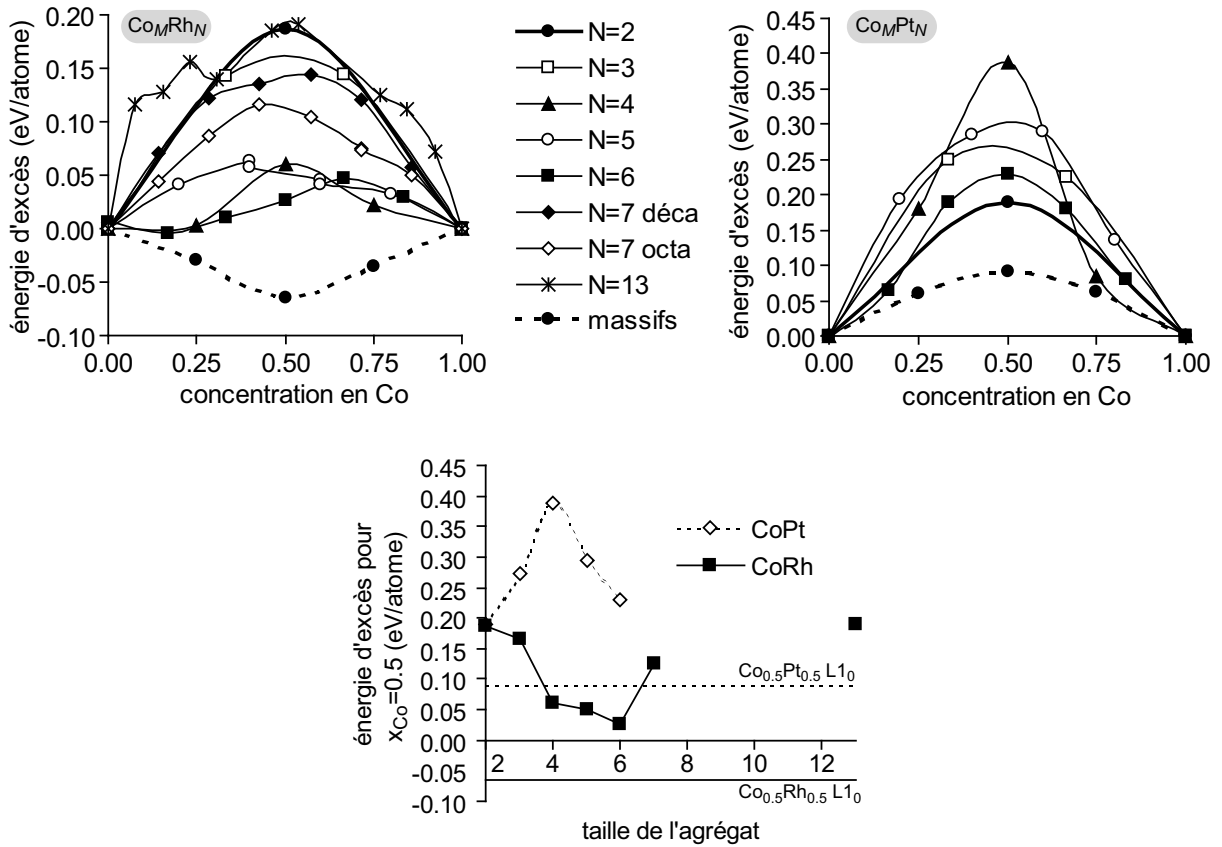


FIG. 5.27 – Haut : évolution comparée de l'énergie d'excès des agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  (à gauche) et  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  (à droite) en fonction de la composition, pour les différentes tailles envisagées. Noter le changement d'échelle entre les deux graphiques. Bas : évolution de l'énergie d'excès maximale atteinte pour  $x_{\text{Co}} = 0.5$  en fonction de la taille des agrégats. Les lignes horizontales indiquent les valeurs correspondant aux alliages équiatomiques massifs de structure  $\text{L1}_0$ .

Nos calculs ont également mis en évidence qu'il peut être nécessaire de faire intervenir des considérations stériques lorsque les éléments intervenant dans l'alliage ont des rayons atomiques

très différents, et lorsque la géométrie plus compacte ne permet pas une relaxation facile autour des impuretés. C'est le cas par exemple pour les agrégats icosaédriques où l'accommodation d'un atome Co au centre permet de réduire la compression radiale et la tension de surface. Dans ce cas, l'ordre chimique optimal résulte en fait d'un compromis entre la tendance à la formation de liaisons hétéroatomiques, toujours valable, et la déformation plus ou moins coûteuse de l'agrégat-hôte.

Les différences d'énergie entre les nombreuses configurations différant selon leur structure, leur composition, leur ordre chimique et leurs propriétés magnétiques, demeurent dans tous les cas particulièrement faibles. La coexistence de divers isomères dans les préparations expérimentales ne peut donc pas être exclue a priori. Ceci souligne à nouveau l'intérêt de déterminer non seulement les états fondamentaux, mais aussi les premiers isomères d'énergie proche, d'autant plus que les conditions de synthèse expérimentale et les effets de matrice peuvent mener préférentiellement à des structures contraintes.

### 5.4.2 Propriétés magnétiques

Les résultats concernant les propriétés magnétiques des petits agrégats sont résumés dans la figure 5.28. La plupart d'entre eux sont trouvés ferromagnétiques, avec des moments magnétiques moyens  $\bar{\mu}$  réduits par rapport aux atomes isolés, mais nettement exaltés par rapport aux alliages massifs de même concentration, du fait de leur coordinence réduite. Pour la plupart des configurations de concentration en Co élevée,  $\bar{\mu}$  apparaît même supérieur à celui des dimères.

L'influence du magnétisme s'avère importante, tant sur les propriétés énergétiques (sa contribution peut aller jusqu'à 0.2 eV/atome dans le cas des tétramères  $\text{Co}_M\text{Rh}_{4-M}$  par exemple) que sur la géométrie (le magnétisme induit une dilatation d'environ 5% par rapport aux structures non magnétiques). Ceci justifie a posteriori notre choix d'optimiser à la fois géométrie et magnétisme dans notre étude.

Même si, dans quelques très rares cas, le dopage en Co d'un agrégat  $4d$  ou  $5d$  peut entraîner une diminution de son moment magnétique par suite d'une contraction de la géométrie induite par l'accommodation des impuretés de Co (comme par exemple dans le cas des  $\text{Co}_M\text{Rh}_{13-M}$  icosaédriques centrés), nous observons généralement que  $\bar{\mu}$  augmente globalement avec la concentration en Co. En effet, la présence de cobalt au sein d'un agrégat de rhodium ou de platine induit le plus souvent une augmentation remarquable de  $\bar{\mu}$ , même à très faible concentration en Co : dans certains cas, la présence d'une unique impureté Co provoque une exaltation magnétique qui peut dépasser sa contribution intrinsèque, comme dans le cas de  $\text{Rh}_4$  et  $\text{CoRh}_3$  tétraédriques où l'augmentation atteint  $\Delta\bar{\mu} = 1.5 \mu_B/\text{atome}$  !

Du point de vue local, le moment magnétique porté par les atomes de Co,  $\mu_{\text{Co}}$ , s'avère très peu affecté par l'environnement fortement mixte, qu'il s'agisse de Rh ou de Pt ; ce comportement n'est pas évident a priori, puisque par exemple  $\mu_{\text{Co}}$  subit une très forte réduction dans le cas d'alliages Co/Ru [216]. Nous observons même une légère exaltation à faible concentration en Co, analogue à celle observée pour les alliages massifs. L'effet de l'alliage est beaucoup plus prononcé pour les atomes Rh et Pt et résulte en une importante exaltation de leurs moments magnétiques : le dopage en Co apparaît donc comme un moyen particulièrement efficace d'augmenter la polarisation en spin des atomes  $4d/5d$  au delà de la simple exaltation magnétique due à la coordinence réduite.

Cependant, il semble difficile de déterminer une corrélation simple entre le dopage en Co et l'exaltation induite des moments magnétiques des atomes  $4d/5d$ . Comme nous l'avons mis en évidence au chapitre 3, les propriétés magnétiques des agrégats  $\text{Rh}_N$  et  $\text{Pt}_N$  sont très fortement corrélées à leur géométrie, et il n'existe pas de règle simple permettant de prédire leur interdépendance. Dans les structures peu magnétiques, comme par exemple  $\text{Rh}_3$  linéaire ou  $\text{Rh}_7$  octaédrique, ou singulièrement non magnétiques, comme  $\text{Rh}_4$  ou  $\text{Pt}_3$ , la substitution d'un

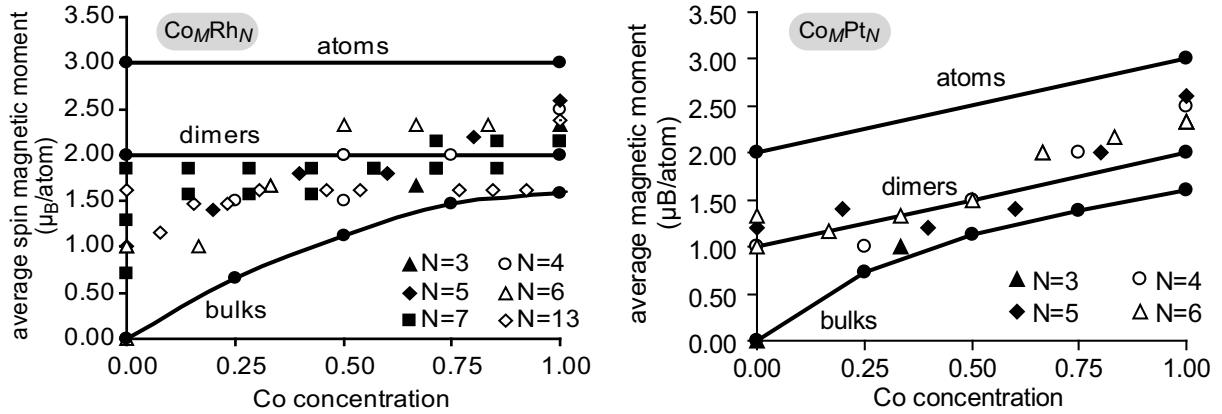


FIG. 5.28 – Evolution comparée du moment magnétique moyen des agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  (à gauche) et  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  (à droite) en fonction de la composition, pour les différentes tailles considérées.

ou de quelques atomes  $4d/5d$  par des atomes de Co entraîne une augmentation importante des moments magnétiques locaux, même à très faible concentration en Co. En revanche, l'effet du dopage peut être masqué dans les géométries de haute symétrie dans lesquelles les agrégats  $4d$  et  $5d$  purs possèdent déjà un moment magnétique élevé : c'est le cas par exemple des particules  $\text{Rh}_7$  décaédriques ou  $\text{Pt}_5$ .

La figure 5.29 présente l'évolution des moments magnétiques moyens en fonction de la taille des particules, pour les agrégats purs et pour la composition extrapolée  $x_{\text{Co}} = 0.5$ . Comme nous l'avons déjà dit, les agrégats de cobalt maintiennent des moments élevés à toute taille tandis que les agrégats  $4d$  et  $5d$  présentent des moments plus fluctuants (notamment aux toutes petites tailles). Les agrégats mixtes quant à eux conservent des moments finis relativement constants, intermédiaires entre ceux des agrégats purs ; le dopage en Co a ainsi permis de stabiliser des moments magnétiques exaltés par rapport aux particules  $4d/5d$  pures : qualitativement en accord avec les moments atomiques respectifs de Rh et de Pt ( $3 \mu_B$  et  $2 \mu_B$ ), le moment des atomes Rh, de l'ordre de  $\mu_{\text{Rh}} \approx 1.6 - 2.3 \mu_B/\text{atome}$ , est un peu plus élevé que celui des atomes Pt,  $\mu_{\text{Pt}} \approx 1.3 - 1.5 \mu_B/\text{atome}$ . Le magnétisme des particules  $4d$  et  $5d$  pures disparaissant assez rapidement avec l'augmentation de taille (au delà d'environ 40-50 atomes dans le cas de  $\text{Rh}_N$ ), c'est certainement à cette échelle de taille supérieure que l'effet du dopage en Co sera le plus efficace.

## 5.5 Conclusion

Notre étude des petits agrégats mixtes  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  et  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  a donc montré l'intérêt de combiner taille réduite et alliage  $3d/4d$  ou  $3d/5d$  pour obtenir des moments magnétiques par atome importants tout en assurant une plus grande stabilité du magnétisme. Le moment magnétique extrapolé à  $x_{\text{Co}} = 0.5$  pour les plus grandes particules étudiées jusqu'ici, les agrégats icosaédriques à 13 atomes, s'élève à  $1.62 \mu_B/\text{atome}$  soit  $3.24 \mu_B$  par paire CoRh. Cette valeur est qualitativement en accord avec la valeur expérimentale,  $2.38 \mu_B$  par paire CoRh, mesurée sur des particules beaucoup plus grosses de 2 nm [215].

Cependant, il reste à ce stade encore incertain à quel point ces tendances sont spécifiques des petites tailles considérées jusqu'à présent. En particulier, leur très faible étendue spatiale impose des conditions très particulières qui n'existent pas nécessairement dans les agrégats de taille expérimentale (quelques nanomètres de diamètre) : elle conduit à une coordinence locale très réduite en tout point de l'agrégat ; de plus, dans les structures mixtes, tous les atomes Rh

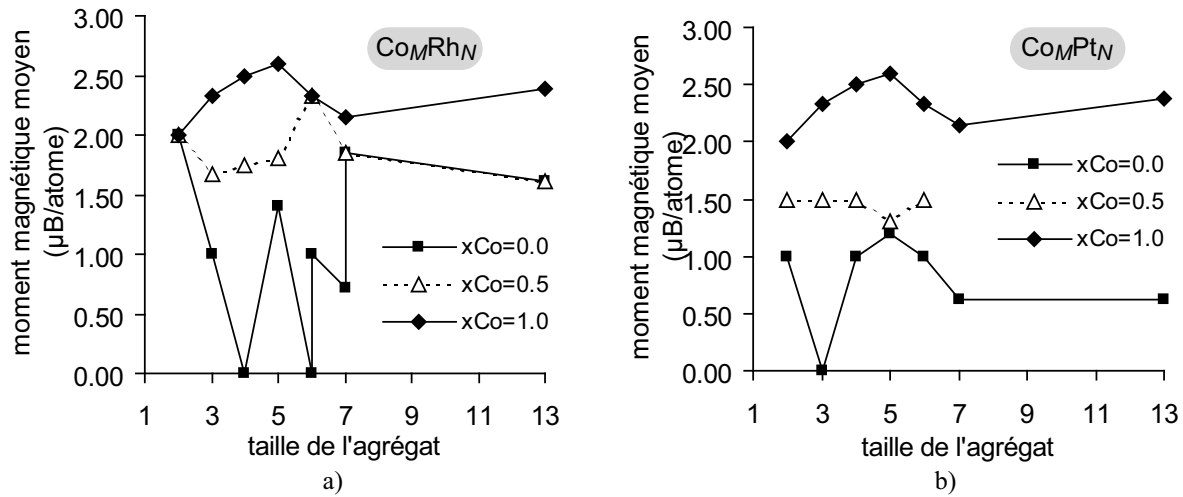


FIG. 5.29 – Evolution comparée du moment magnétique moyen des agrégats  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  (à gauche) et  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  (à droite) en fonction de la taille, pour les particules pures et pour les compositions extrapolées à  $x_{\text{Co}} = 0.5$ .

et Pt ont au moins un premier voisin  $3d$ , les concentrations minimales en élément magnétique considérées étant nécessairement importantes ( $x_{\text{Co}} = 1/13$  au minimum pour les agrégats à 13 atomes). Comme le chapitre 4 a montré une dépendance caractéristique des moments induits dans les multicouches  $\text{Co}/4d$  et  $\text{Co}/5d$ , il apparaît extrêmement intéressant d'envisager des structures de plus grande étendue spatiale, susceptibles de révéler des phénomènes inobservables aux petites tailles. Le chapitre suivant constitue un premier pas en direction de particules plus proches de celles étudiées expérimentalement.

## Chapitre 6

# Vers les particules de taille expérimentale

**A**FIN de faire un premier pas en direction des particules étudiées expérimentalement et de confirmer les tendances déjà observées, nous présentons dans ce chapitre notre travail sur des systèmes d'étendue spatiale beaucoup plus importante<sup>1</sup>. Comme les effets de surface sont particulièrement importants dans les nanoparticules, il semble tout naturel d'étudier le cas des surfaces mixtes : nous commençons donc dans un premier temps par considérer une surface semi-infinie de rhodium et de platine modélisant la surface d'une grosse nanoparticule, pour laquelle nous étudions en détail l'influence du dopage par Co sur les propriétés structurales et magnétiques. Ensuite nous revenons à des systèmes de taille finie mais plus importante que les agrégats étudiés jusqu'ici, des particules de 38 atomes, dont l'étude révèle des comportements extrêmement intéressants à la frontière entre le cas des surfaces semi-infinies et les agrégats de quelques atomes.

### 6.1 Ségrégation de surface

Dans le cas de particules formées de plusieurs espèces chimiques différentes, comme les agrégats bimétalliques qui nous intéressent dans notre travail, une grande difficulté réside dans la connaissance de leur ordre chimique interne. De façon générale, il est bien connu que le changement d'environnement occasionné par la surface s'accompagne, pour un alliage, de variations locales des concentrations des différents constituants : on parle alors de *ségrégation superficielle*. Dans une particule, la forte proportion des atomes en surface peut induire des distributions particulières des espèces suivant la composition. Différents cas peuvent être rencontrés, allant des nanoparticules d'alliage où la répartition des métaux au sein des agrégats est quasi homogène (aléatoire ou ordonnée) aux particules complètement ségrégées dont la structure interne peut s'organiser par exemple en distribution cœur-coquille.

#### 6.1.1 Règles générales

Il existe certaines règles permettant de prévoir si un des éléments va être repoussé en surface, enterré au centre ou bien dispersé dans la particule. Ces règles ne sont pas toujours vérifiées, mais elles donnent une première idée du comportement des espèces dans la particule [185, 91, 189]. Pour les introduire, nous considérons une surface riche en élément A contenant des impuretés B. Nous nous plaçons dans un modèle sur réseau rigide d'interactions de paires

---

<sup>1</sup>Une grande partie de cette étude, correspondant essentiellement au paragraphe §6.2 portant sur Co/Rh, a été effectuée en collaboration avec J. Hafner et M. Marsman de l'Institut für Materialphysik, Université de Vienne (Autriche), dans le cadre d'une bourse européenne Marie-Curie.

effectives restreint aux premiers voisins, de type Bragg-Williams [50], qui nous permet de présenter les effets majeurs en jeu dans le phénomène de ségrégation de surface. Il s'agit ici d'un modèle simple d'interactions *effectives* ; Gautier *et al.* ont en effet montré qu'il était nécessaire de prendre en compte les effets au delà des seules contributions de paires pour obtenir une description plus réaliste des métaux de transition [70, 188]. Nous notons  $\epsilon_{A-A}$ ,  $\epsilon_{B-B}$  et  $\epsilon_{A-B}$  les énergies des différentes liaisons, que nous considérons ici positives par convention. Par souci de simplification, nous considérons ici la ségrégation dans le plan superficiel, mais la généralisation est aisée. Le phénomène de ségrégation superficielle est piloté par l'énergie de ségrégation en surface,  $E_{seg}$ , définie comme la variation d'énergie de la réaction :

$$A_{surface} + B_{volume} \rightarrow A_{volume} + B_{surface} \quad (6.1)$$

Un simple bilan d'énergie [205] montre que  $E_{seg}$  s'exprime comme :

$$E_{seg} = (\gamma_B - \gamma_A)\mathcal{A} + \omega [Z_l(c_A^s)^2 - c_B^s{}^2 + c_B^v{}^2 - c_A^v{}^2] + Z_v(c_B^v{}^2 - c_A^v{}^2) \quad (6.2)$$

où  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$  sont les énergies de surface des éléments purs,  $\mathcal{A}$  est l'aire par atome de surface,  $c_M^s$  et  $c_M^v$  les concentrations atomiques en élément M respectivement dans le plan de surface ( $s$ ) et dans un plan de volume ( $v$ ),  $Z_l$  le nombre de voisins latéraux d'un atome dans son plan,  $Z_v$  le nombre de voisins d'un atome dans chaque plan adjacent [par exemple,  $Z_l = 6$  et  $Z_v = 3$  pour une surface cfc (111)] et  $\omega$  est défini comme au chapitre 4 par :

$$\omega = \epsilon_{A-B} - (\epsilon_{A-A} + \epsilon_{B-B})/2 \quad (6.3)$$

Le phénomène de ségrégation en surface est alors régi par les moteurs énergétiques suivants :

- la différence des énergies de surfaces  $\Delta\gamma = \gamma_B - \gamma_A$  qui entraîne la ségrégation en surface de l'élément de plus faible énergie de surface. Cette règle est parfois aussi exprimée en raisonnant sur l'énergie de cohésion car pour les métaux, énergie de cohésion et énergie de surface évoluent généralement dans le même sens : dans ce cas, cette règle stipule que le constituant ayant la plus forte énergie de cohésion va se placer au centre de l'agrégat de façon à maximiser le nombre de liaisons entre ces atomes. Cette règle est communément appelée *règle de la liaison forte ou de l'énergie de surface*.
- l'énergie  $\omega$  mise en jeu lors de la formation d'une liaison mixte A-B à partir de deux liaisons homonucléaires A-A et B-B :  $A-A + B-B \rightarrow A-B$ . Le signe de cette énergie caractérise la tendance à l'alliage (formation de paires hétéronucléaires,  $\omega > 0$ ) ou à la démixtion (formation de paires homonucléaires,  $\omega < 0$ ). Lorsque le système massif forme un alliage, cette contribution énergétique favorise la ségrégation superficielle du constituant majoritaire afin de maximiser le nombre de liaisons mixtes au centre ; dans le cas contraire d'un alliage à tendance à la démixtion, c'est l'élément minoritaire qui est repoussé en surface afin de former uniquement des liaisons homonucléaires dans la zone centrale. Cette règle est dénommée *règle de la liaison hétérogène*.

Cette expression de  $E^{seg}$  ne prend pas en compte la différence de taille entre les constituants de l'alliage. Dans les modèles phénoménologiques, cet *effet de taille* est généralement pris en compte par l'ajout d'une contribution d'origine élastique. En utilisant la théorie de l'élasticité linéaire et dans la limite de dissolution infinie, ce terme est donné par [65] :

$$E_{rel} = \frac{24\pi BGr_A r_B (r_B - r_A)^2}{3Br_B + 4Gr_A} \quad (6.4)$$

où  $B$  est le module de compressibilité du soluté B (de rayon atomique  $r_B$ ) et  $G$  est le module de cisaillement de la matrice A (de rayon atomique  $r_A$ ). Dans ce type d'approche où ne sont pas considérées les solutions d'interstitiels, mais uniquement les solutions de substitution (ce qui est

|                           | Rh   | Co   | Pt   |
|---------------------------|------|------|------|
| $E_{coh}$ (eV/atome)      | 5.74 | 5.20 | 5.55 |
| $\bar{\gamma}$ (eV/atome) | 0.96 | 0.81 | 0.76 |
| $r_{at}$ (Å)              | 1.35 | 1.25 | 1.39 |

|                                 | Co-Rh | Co-Pt |
|---------------------------------|-------|-------|
| $\Delta\bar{\gamma}$ (eV/atome) | -0.13 | 0.05  |
| $\omega_{dimère}$ (eV/liaison)  | 0.21  | 0.19  |
| $\Delta r_{at}$ (%)             | 8.0   | 11.2  |

TAB. 6.1 – En haut : énergie de cohésion du cristal massif  $E_{coh}$  [101], énergie de surface moyenne  $\bar{\gamma}$  [définie comme la moyenne des énergies de surface (111) et (100) que nous avons calculées], et rayon ionique  $r_{at}$  pour les trois éléments considérés dans notre travail [101]. En bas : différence d'énergie de surface  $\Delta\bar{\gamma} = \gamma_{Co} - \gamma_{4d}$ , paramètre  $\omega = \epsilon_{Co-4d} - (\epsilon_{Co-Co} + \epsilon_{4d-4d})/2$  estimé à partir des énergies de cohésion calculées pour les dimères, et différence de rayon atomique  $\Delta r_{at}$  exprimée par rapport à  $r_{at}(Co)$ .

le cas pour nos alliages CoRh et CoPt), l'effet de taille conduit toujours à la ségrégation du soluté en surface, qu'il soit plus petit ou plus gros que l'élément de la matrice.

Bien sûr, ces trois règles ne sont pas générales, et, selon les éléments envisagés, elles peuvent aller dans le même sens ou bien s'opposer. Dans ce dernier cas, seule une détermination par l'expérience ou par des calculs *ab initio* est à même de donner une réponse certaine.

### 6.1.2 Cas des systèmes mixtes Co-Rh et Co-Pt

Les paramètres pilotant le mécanisme de ségrégation sont rappelés dans le tableau 6.1. Si l'on considère l'énergie de cohésion, beaucoup plus élevée pour les éléments *4d* et *5d* que pour Co, la règle de la liaison forte stipule que le cobalt ira enrichir la surface, les éléments *4d/5d* se concentrant au centre de la particule pour maximiser le nombre de liaisons énergétiques *4d-4d* et *5d-5d*. L'examen des énergies de surface moyennes conduit à la même conclusion pour l'alliage Co-Rh pour lequel les liaisons Co-Co coupées à la surface de la particule ont un coût énergétique moindre que celui de liaisons Rh-Rh. Pour Co-Pt nous calculons en revanche  $\bar{\gamma}_{Co} > \bar{\gamma}_{Pt}$  : la règle de l'énergie de surface semble donc favoriser plutôt un enrichissement de la surface en Pt. Cependant,  $\Delta\bar{\gamma}$  est faible, donc la tendance prédite est vraisemblablement peu marquée. Le paramètre  $\omega$  calculé pour les dimères, systèmes de coordinence extrêmement réduite, est fortement positif, confirmant ainsi la tendance à la formation préférentielle de liaisons hétéroatomiques déjà observée pour les petits agrégats : dans ce cas, la règle de la liaison hétérogène prédit la ségrégation superficielle de l'élément majoritaire, c'est-à-dire Rh ou Pt dans le cas d'agrégats riches en élément *4d/5d*, tandis que l'élément minoritaire forme un maximum de liaisons mixtes. Cette tendance sera d'autant plus marquée que la coordinence locale sera faible. Dans le cas du système Co/Rh, nous notons en effet que ceci va à l'encontre de la tendance à la démixture à 0 K observée pour l'alliage massif et souligne ainsi la spécificité des systèmes de faible coordinence. Enfin, la règle de l'effet de taille favorise dans tous les cas la ségrégation de l'élément minoritaire à la surface. Cette dernière tendance est d'autant plus forte que la différence de rayon atomique est grande, donc elle devrait être plus marquée pour Co-Pt que pour Co-Rh.

Considérons maintenant le cas particulier d'une nanoparticule riche en élément *4d* ou *5d* comportant des impuretés de Co. Etant donné les échelles respectives de  $\Delta\bar{\gamma}$  et  $\omega_{dimères}$ , les



règles principalement à l'origine du mécanisme de ségrégation superficielle semblent donc être la règle de la liaison hétérogène et la règle de l'effet de taille, la règle de l'effet de surface jouant un rôle secondaire. La première suggère la ségrégation en surface de l'élément  $4d/5d$  majoritaire de façon à créer un maximum de liaisons mixtes, tandis que la seconde favorise un enrichissement de la surface en Co, élément minoritaire, de façon à limiter les déformations de la particule-hôte d'élément  $4d$  ou  $5d$ . La position optimale des impuretés de Co résultera donc d'un compromis entre ces tendances opposées, et il est difficile à ce stade de trancher sans passer par l'expérience ou des calculs *ab initio*.

Ruban *et al.* ont déterminé les énergies de ségrégation de surface à 0 K d'impuretés isolées de métaux de transition dans une matrice d'élément de transition au moyen de calculs DFT dans le formalisme de la fonction de Green [165, 166]. Parmi leurs résultats, ceux concernant les éléments étudiés ici sont les suivants :

- impureté Co dans Rh :  $E_{seg} = 0.02\text{eV/atome}$ , valeur très faible inférieure à la précision accordée à ces résultats (0.1 eV/atome), ce qui suggère l'absence d'une ségrégation superficielle significative des atomes Co à la surface de la matrice Rh ;
- impureté Co dans Pt :  $E_{seg} = 0.46\text{eV/atome}$ , favorisant l'enfoncement des impuretés Co en direction du volume de la matrice Pt ;
- impureté Rh dans Co :  $E_{seg} = -0.40\text{eV/atome}$ , indiquant une ségrégation très forte des impuretés de Rh à la surface de Co ;
- impureté Pt dans Co :  $E_{seg} = -0.38\text{eV/atome}$ , prédisant une tendance analogue de ségrégation superficielle des impuretés de Pt à la surface de Co.

Ces énergies de ségrégation calculées correspondent au cas d'impuretés supposées localisées soit en volume, soit en couche de surface. Par ailleurs, l'effet de relaxation est négligé. Nous reviendrons plus loin sur ces hypothèses lorsque nous discuterons nos résultats.

La comparaison des résultats théoriques avec l'expérience doit être faite avec précaution, car les mesures expérimentales concernent en général des concentrations d'impuretés beaucoup plus élevées que de simples impuretés isolées. De plus, les calculs théoriques *ab initio* considèrent généralement des structures parfaites, le plus souvent non relaxées, pour limiter le coût calculatoire ; or il s'avère que les défauts, présents dans les échantillons réels, peuvent modifier notablement les concentrations locales.

Les études expérimentales mettent en évidence une grande diversité des comportements, comme par exemple la dépendance avec le type de surface [69] : dans les alliages désordonnés basés sur Pt, Pt ségrège généralement aux surfaces (111) et (100), et l'autre constituant à la surface (110). Parmi les résultats expérimentaux se rapprochant de notre étude, nous pouvons citer à titre d'exemple le travail expérimental de Baudoin-Savois *et al.* [12] sur des films ultra-minces de Co déposés sur une surface propre de Pt(111). L'expérience montre différents comportements en fonction de l'épaisseur du film de Co déposé :

- monocouche (1 ML) : la plupart des atomes Co sont accommodés en couche de subsurface, alors que la couche superficielle est constituée principalement de Pt ;
- film mince (3-4 ML) : le phénomène d'alliage augmente avec la température, la zone de surface s'enrichit en Pt jusqu'à une composition d'environ  $\text{Co}_{45}\text{Pt}_{55}$  ;
- film épais (9-10 ML) : le comportement est très différent. Jusqu'à une température d'environ 670 K, peu de Pt ( $\leq 15\%$ ) est incorporé dans le film de Co qui est de structure hcp. Pour les températures supérieures, une transformation rapide mène à une structure cfc et simultanément la concentration s'établit comme précédemment à environ  $\text{Co}_{45}\text{Pt}_{55}$ .

Dans le prochain paragraphe, nous étudions en détail le dopage en impuretés de Co d'une surface semi-infinie d'élément  $4d$  ou  $5d$  modélisant la surface d'une grosse nanoparticule.

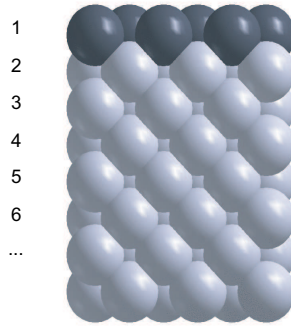


FIG. 6.1 – Illustration schématisque de la géométrie de slab utilisée. Les couches atomiques sont numérotées à partir de 1, la couche 1 étant la couche de surface.

## 6.2 Modélisation de la surface d'une grosse particule

### 6.2.1 Monocouche compacte Co/Rh (111)

Nous commençons notre étude par le système mixte Co-Rh. Notre but dans ce paragraphe est d'étudier l'évolution de la magnétisation induite sur les atomes  $4d$  en fonction de leur distance aux atomes de cobalt magnétiques. Pour ce faire, nous avons décidé de considérer dans un premier temps le cas de la monocouche *complète* de cobalt qui ramène cette étude à un problème unidimensionnel. Ce choix a également l'avantage non négligeable de donner lieu à des calculs relativement rapides, puisqu'il suffit de simuler une cellule primitive d'extension latérale  $1 \times 1$  allongée dans la direction  $z$  : comme notre étude précédente des surfaces libres l'a montré, une épaisseur de slab de 15 couches avec 7 couches inférieures fixées aux paramètres géométriques du matériau massif, couplée avec une épaisseur de vide de l'ordre de  $14 \text{ \AA}$ , est tout à fait satisfaisante pour reproduire correctement la surface de rhodium cfc (111). Nous avons employé un maillage de la première zone de Brillouin de finesse  $8 \times 8 \times 1$  avec une énergie de cut-off  $E_{cut} = 260 \text{ eV}$  pour le développement en ondes planes. Pour accélérer la convergence, un *smearing* de type Methfessel-Paxton de paramètre  $\sigma = 0.1 \text{ eV}$  a été utilisé.

#### Monocouche Co libre et processus d'adsorption à la surface de Rh cfc (111)

Nous commençons notre discussion par l'étude de l'adsorption d'une monocouche libre de Co (111) à la surface de Rh (111). Nos résultats sont rassemblés dans le tableau 6.2. Pour la monocouche libre de cobalt, nous avons calculé un paramètre de maille d'équilibre  $d_{\text{Co-Co}} = 2.343 \text{ \AA}$  (cf. chapitre 3) et un moment magnétique atomique  $\mu_{\text{Co}} = 1.75 \mu_B$ . Comme nous l'avons vu au chapitre 3, ce moment est fortement exalté par rapport au moment du solide ( $1.58 - 1.61 \mu_B$ ) et même nettement supérieur au moment de la couche externe de la surface de Co cfc (111) ( $1.69 \mu_B$ ) ; il est la conséquence de la réduction de coordinence lors du passage du solide infini à un arrangement bidimensionnel, qui entraîne une réduction de la largeur de la bande  $d$  dans la monocouche. Si le paramètre de maille de la monocouche de Co est fixé à celui du rhodium massif,  $d_{\text{Co-Co}} = 2.719 \text{ \AA}$ , ce qui revient à une dilatation de 16%, le moment de Co augmente encore suite à l'hybridation Co-Co réduite, et prend la valeur  $\mu_{\text{Co}} = 1.94 \mu_B$ .

L'adsorption de la monocouche de Co à la surface de Rh est un processus hautement exothermique, avec une énergie d'adsorption d'environ  $-1.77 \text{ eV/atome}$ . Cette large valeur indique une forte hybridation avec le substrat, comme illustré sur la figure 6.2, en accord avec nos précédentes observations concernant la stabilité particulière de la liaison mixte Co-Rh. L'empilement

| système                      | $d_{\text{Co-Co}}$ (Å) | $z$         | $\mu_{\text{Co}}$ ( $\mu_B$ /atome) |
|------------------------------|------------------------|-------------|-------------------------------------|
| Co hcp massif                | 2.493                  | 12 Co       | 1.58                                |
| Co cfc massif                | 2.511                  | 12 Co       | 1.61                                |
| surface Co cfc (111)         | 2.511                  | 9 Co        | 1.69                                |
| monocouche Co (111) libre    | 2.343                  | 6 Co        | 1.75                                |
|                              | 2.719 <sup>a</sup>     | 6 Co        | 1.94                                |
| monocouche Co (111)/Rh (111) | 2.719 <sup>a</sup>     | 6 Co + 3 Rh | 1.95                                |

<sup>a</sup> distance interatomique contrainte égale à  $d_{\text{Rh-Rh}}$  dans Rh massif

TAB. 6.2 – Moment magnétique par atome de Co  $\mu_{\text{Co}}$  dans plusieurs configurations, pour différentes distances interatomiques  $d_{\text{Co-Co}}$  et différentes coordinences  $z$ .

hcp est légèrement préféré par rapport à l'empilement cfc (la différence d'énergie d'adsorption est de 0.02 eV/atome). Cependant, comme nous nous intéressons à la seule influence de la substitution d'atomes Rh par des atomes Co magnétiques, nous nous restreignons dans ce travail au seul empilement cfc de façon à ne pas perturber l'empilement cristallin ; ceci est justifié par la faible différence d'énergie. Pour la surface Rh cfc (111) pure, nous avons calculé une modeste relaxation de la couche superficielle vers l'intérieur du solide de -2.0% par rapport à la distance interplanare  $d_{111} = 2.22$  Å. La distance interplanare entre la monocouche de Co et la première couche de Rh s'élève à 2.00 Å, alors que celle entre les première et deuxième couches de Rh est légèrement dilatée d'environ 2%. L'énergie de relaxation induite par l'adsorption (évaluée par rapport à un slab dont les distances interplanaires sont initialement fixées à celle du rhodium massif) s'élève à 0.13 eV/atome de Co, énergie nettement plus élevée que celle obtenue pour une surface Rh(111) propre (0.01 eV/atome de surface). Ceci résulte de la courte longueur des liaisons Co-Rh qui, du fait de leur caractère fortement stable, induisent de fortes modifications de la géométrie locale, même si la relaxation est contrariée par la périodicité dans le plan de la surface.

Le moment magnétique des atomes Co adsorbés est de  $1.95 \mu_B$ , c'est-à-dire approximativement le même que dans la monocouche libre de même paramètre de maille (voir tableau 6.2), ceci malgré la forte hybridation Co-substrat. La figure 6.2 montre que cette dernière agit de façon différentielle sur les états de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$ , permettant ainsi de conserver un moment élevé. La monocouche de cobalt adsorbée induit un moment magnétique parallèle d'environ  $0.4 \mu_B$  sur la première couche de rhodium. Dans les deuxième et troisième couches de rhodium, des moments plus faibles et antiparallèles de l'ordre de 0.08-0.09  $\mu_B$  sont induits. Nous présenterons ci-après une étude détaillée de ces moments induits, et leur évolution lorsque la monocouche de cobalt s'enfonce plus profondément dans la surface.

### Monocouche enfouie : stabilité et modifications structurales

Tout en conservant la même configuration de slab et des paramètres de calcul identiques, nous avons considéré l'enfouissement de la monocouche à différentes profondeurs dans la surface de Rh (111). La figure 6.3 présente l'énergie d'adsorption de la monocouche de Co pour différentes positions au sein du slab de Rh, pour des calculs avec ou sans spin de façon à déterminer l'influence du magnétisme ; nous faisons également apparaître l'énergie d'adsorption calculée pour les structures rigides afin de dissocier ces effets d'un simple effet de relaxation. Les trois courbes montrent que l'augmentation de coordinence de 9 à 12 des atomes Co dans la couche de subsurface (couche n°2) par rapport à la couche superficielle (couche n°1) entraîne un gain d'énergie significatif : cette couche de subsurface est ainsi la position la plus favorable de la monocouche (l'énergie d'adsorption est de -2.00 eV/Co). La convergence vers une monocouche

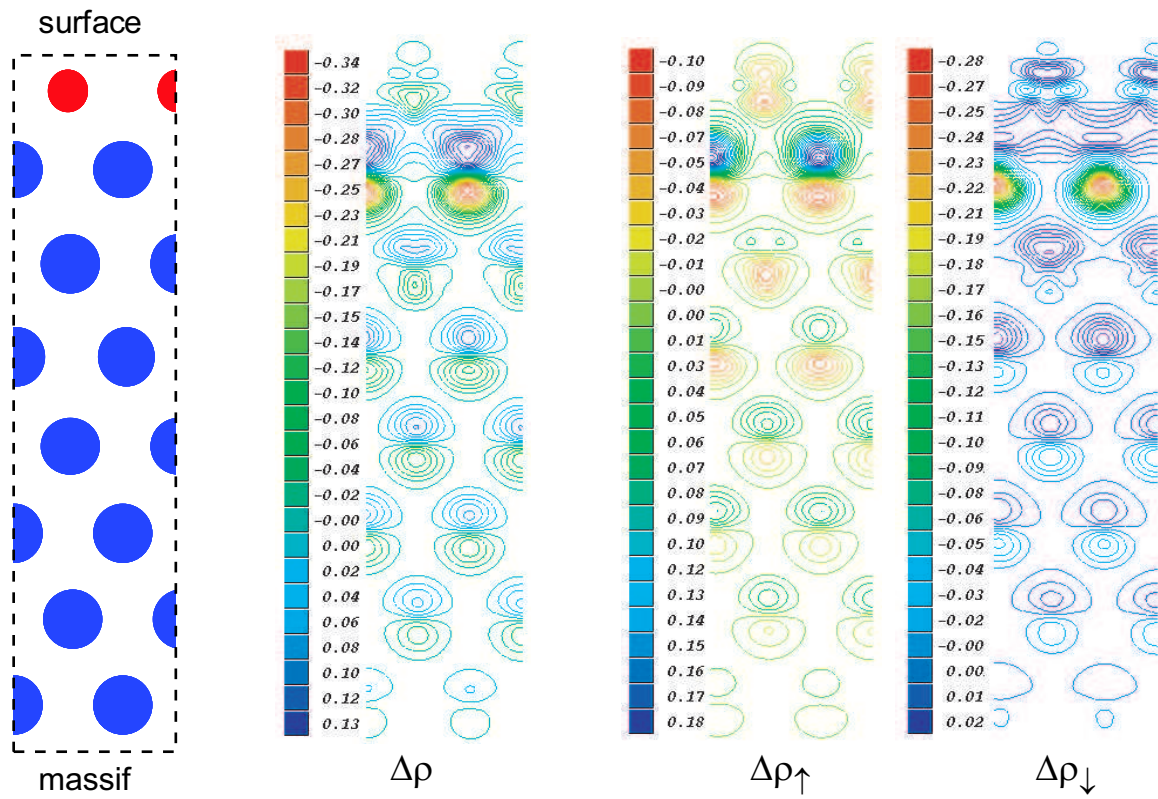


FIG. 6.2 – Transfert de densité électronique totale  $\Delta\rho$  et contributions par spin  $\Delta\rho_{\uparrow}$  and  $\Delta\rho_{\downarrow}$  (en  $\text{\AA}^{-3}$ ) lors de l'adsorption de la monocouche de Co sur la surface de Rh cfc (111), illustrant la forte hybridation avec le substrat.

enfouie dans le massif est atteinte rapidement, dès la position n°3 de subsurface (l'écart avec l'énergie convergée n'est alors plus que de 0.02 eV/Co).

Le dopage par la monocouche de Co occasionne une déformation importante de la matrice de rhodium en raison de la faible longueur des liaisons Co-Rh (environ 3-4% plus courtes que les liaisons Rh-Rh). L'énergie de relaxation est en effet nettement plus grande que celle de la surface pure de Rh (111) (0.01 eV/atome de surface) et croît légèrement de 0.13 à 0.15 eV/Co au fur et à mesure que la couche de Co s'enfouit plus profondément. Cette augmentation traduit le fait qu'il devient plus difficile de déformer le réseau cristallin lorsque l'on s'éloigne de la surface libre. Néanmoins, la position optimale en subsurface subsiste même dans les calculs non relaxés sur réseau rigide.

La comparaison des calculs magnétiques et non magnétiques montre que le magnétisme a une forte contribution énergétique de 0.23 – 0.34 eV/Co. Cependant, la prise en compte du magnétisme ne fait qu'entraîner un décalage presque constant de l'énergie d'adsorption, ce qui démontre que la position optimale de la couche de Co dans la position de subsurface n'est pas non plus déterminée par le magnétisme : ceci légitime les approches semi-empiriques où le magnétisme n'est pas décrit explicitement dans le modèle, telle celle qui va être paramétrée sur les résultats *ab initio* obtenus dans ce mémoire.

En fait, la position optimale de la couche de Co résulte essentiellement de la stabilité apportée par la formation de liaisons mixtes  $3d - 4d$ , comme nous l'avons déjà illustré sur les petits agrégats, ce qui tend à localiser les atomes Co sur des sites présentant une forte coordinence locale de façon à maximiser le nombre de liaisons hétéronucléaires. Compte tenu de la variation non linéaire de l'énergie de liaison moyenne avec la coordinence  $z$  (variation en  $1/\sqrt{z}$ ), le gain de stabilité apporté par la formation de liaisons Co-Rh est maximisé lorsque les atomes Rh impliqués dans ces liaisons sont situés en surface, c'est-à-dire lorsque les atomes Co sont situés en sites de subsurface.

Nos résultats illustrent ainsi qu'une étude au niveau local s'avère cruciale pour déterminer précisément l'énergie de ségrégation de surface. En effet, dans le cas étudié ici de Co/Rh(111), il est aisé de voir que le coût énergétique pour transférer la monocouche de Co de l'intérieur de la matrice de Rh en direction de la surface libre dépend complètement du choix précis de l'emplacement de la monocouche au voisinage de la surface (voir tableau 6.3) :

- si l'on considère la monocouche dans la position superficielle n°1, l'énergie de ségrégation est positive et s'élève à 0.08 eV/Co : cette valeur joue en faveur d'une dilution en volume des impuretés de Co dans le massif de Rh ;
- si en revanche on considère la monocouche dans la position la plus favorable, la couche de subsurface n°2, l'énergie de ségrégation est cette fois négative et vaut -0.15 eV/Co : la véritable tendance est alors une ségrégation de Co dans la couche de subsurface.

Les effets de relaxation jouent ici un rôle minime, puisque ces mêmes résultats deviennent respectivement 0.09 et -0.11 eV/Co si l'on considère les structures non relaxées. Nous reviendrons sur l'importance de ces considérations dans la section suivante où nous calculerons précisément  $E^{seg}(\text{Co/Rh}(111))$  dans le cas d'un atome Co isolé.

Dans le calcul magnétique, illustré sur la figure 6.4, les distances entre la monocouche de Co et ses voisins de Rh sont typiquement contractées d'environ 6-8% par rapport aux distances interplanaires correspondantes de la surface propre de rhodium. Elles sont généralement plus petites du côté de la surface que du côté du massif, traduisant ainsi que la distorsion du réseau induite par les courtes liaisons Co-Rh est rendue plus difficile dans les couches plus profondes. Cette forte contraction entre la couche de Co et ses premières voisines de Rh est suivie d'une expansion plus modérée de la distance entre les couches de Rh première et deuxième voisines de la monocouche de Co. Lorsque la couche de Co est dans la position n°3 ou plus profonde, la perturbation géométrique induite par rapport à la surface propre est rapidement écrantée au delà de deux couches voisines de Rh.

| configuration de référence  | calcul     | $E_{seg}(\text{Co ML/Rh}(111))$ (eV/Co) |
|-----------------------------|------------|-----------------------------------------|
| monocouche Co en surface    | relaxé     | 0.08                                    |
|                             | non relaxé | 0.09                                    |
| monocouche Co en subsurface | relaxé     | -0.15                                   |
|                             | non relaxé | -0.11                                   |

TAB. 6.3 – Coût énergétique du transfert de la monocouche de Co de l'intérieur du massif au voisinage de la surface, en fonction de la position précise de la monocouche, et influence de la relaxation.

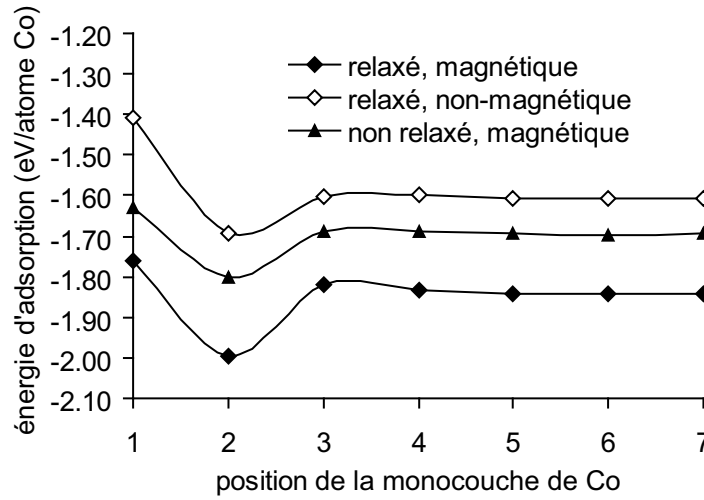


FIG. 6.3 – Energie d'adsorption de la monocouche de Co pour différentes profondeurs au sein de la surface. Les symboles noirs (resp. blancs) correspondent aux calculs magnétiques (resp. non magnétiques).

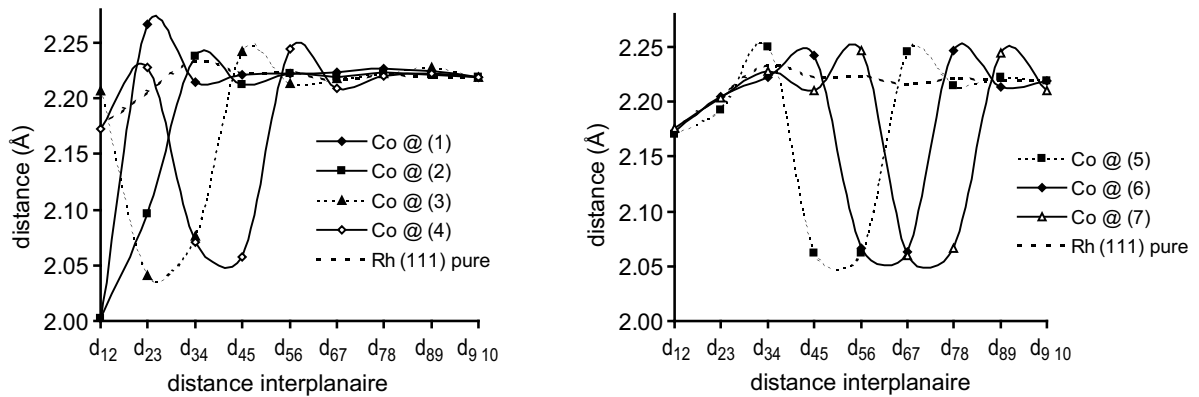


FIG. 6.4 – Distances interplanaires pour différentes positions de la monocouche de Co, après relaxation de la géométrie.

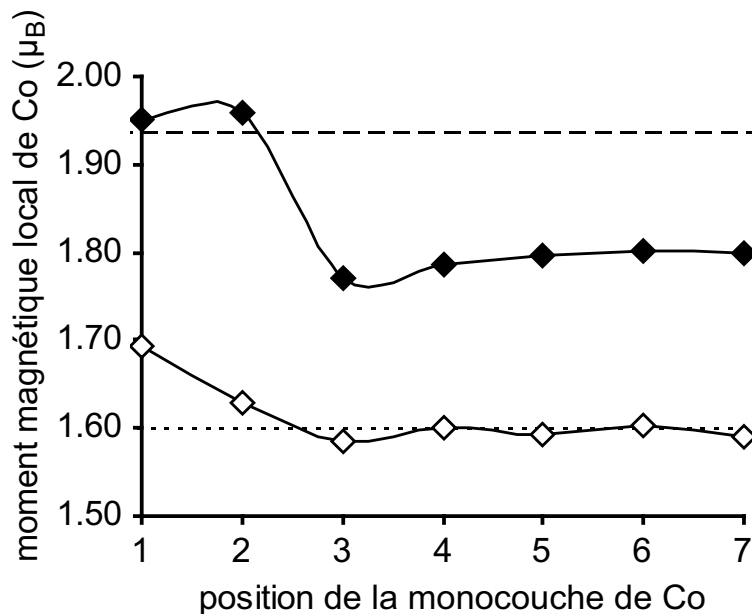


FIG. 6.5 – Moment magnétique par atome Co dans la monocouche (symboles noirs) en fonction de sa position dans la surface. A titre de comparaison, nous faisons également figurer le profil magnétique d'une surface de Co cfc (111) pure (symboles blancs). La ligne horizontale en tirets indique l'aimantation d'une monocouche libre de Co (111) de même paramètre de maille dans le plan que la surface de Rh cfc (111); celle en pointillés correspond à Co cfc massif.

### Monocouche enfouie : moments magnétiques induits

La figure 6.5 illustre l'évolution des moments magnétiques  $\mu_{Co}$  dans la monocouche de Co en fonction de sa position au sein du slab de Rh; à titre de comparaison, elle rappelle également le moment dans la monocouche libre de même paramètre de maille ainsi que celui de la couche superficielle de la surface de Co cfc (111). Lorsque la couche de Co est située en position n°1 ou 2, elle présente approximativement le même moment magnétique ( $\mu_{Co} = 1.95 - 1.96 \mu_B$ ) que la monocouche libre ( $\mu_{Co} = 1.94 \mu_B$ ). L'exaltation de  $\mu_{Co}$  par rapport à la surface propre de Co atteint ainsi 20% dans la position la plus stable (position n°2 de subsurface). En revanche,  $\mu_{Co}$  chute à  $1.80 \mu_B$  si la couche de Co passe en position n°3 et reste quasi constante pour les positions plus profondes : ceci semble suggérer que l'hybridation Co-Rh commence à jouer un rôle significatif sur les propriétés magnétiques sitôt que la monocouche de Co a tous ses seconds voisins Rh. Néanmoins, malgré cette hybridation et son effet défavorable sur le moment magnétique, ce dernier ( $\mu_{Co} = 1.80 \mu_B$ ) reste nettement supérieur à celui observé pour le massif (12% d'exaltation pour une monocouche de Co enfouie dans Rh massif) et même pour une surface de Co (111) (7%).

Le profil de magnétisation au sein du slab est illustré sur la figure 6.6 en fonction de la profondeur de la monocouche de Co. Des moments magnétiques non nuls sont également observés au niveau de la surface inférieure du slab; nous les ignorons cependant dans la suite puisqu'ils correspondent à un effet parasite de la surface libre inférieure. Nous notons que ces moments s'étendent sur les deux couches inférieures seulement et que les moments dans la zone centrale du slab, censée décrire le massif, sont quasi nuls : ceci montre que l'épaisseur de 15 couches atomiques choisie pour le slab s'avère suffisante. Dans le cas d'une couche de Co profonde, les moments magnétiques induits sur les Rh premiers voisins sont de l'ordre de  $\mu_{Rh} = 0.20 - 0.25 \mu_B$ ; en revanche, près de la surface, l'effet de polarisation en spin est beaucoup plus marqué : comme

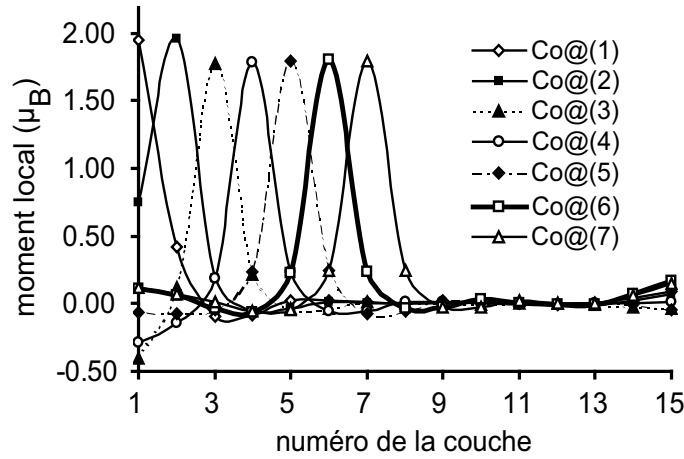


FIG. 6.6 – Profil des moments magnétiques locaux au sein de la surface Rh(111) dopée, en fonction de la position de la monocouche de Co.

nous l'avons vu précédemment, la monocouche de Co adsorbée à la surface de Rh induit un moment ferromagnétique  $\mu_{\text{Rh}} = 0.40 \mu_B$  sur la couche de Rh superficielle ; située dans la position la plus stable de subsurface (couche n°2), elle induit même un moment magnétique parallèle  $\mu_{\text{Rh}} = 0.75 \mu_B$  sur la couche externe de Rh (couche n°1). Ces valeurs importantes de moments magnétiques induits sont en bon accord avec ceux présentés au paragraphe suivant pour des concentrations en Co inférieures dans la couche dopante, ainsi qu'avec de précédents calculs sur des interfaces Co-Rh présentant plus ou moins d'interdiffusion [216]. Située à des positions plus profondes (couches n°3 et 4), la monocouche de Co induit un fort moment magnétique antiparallèle (négatif) sur les atomes Rh de la surface :  $\mu_{\text{Rh}} = -0.40 \mu_B$  (Co@3) et  $\mu_{\text{Rh}} = -0.29 \mu_B$  (Co@4).

Les moments induits sur les atomes Rh présentent ainsi des oscillations amorties de période apparente relativement grande (environ 9-10 Å). La figure 6.7 montre que les ajustements de type RKKY résultant de notre étude des multicouches Co/Rh présentée au chapitre 4 se superposent parfaitement aux moments calculés présents au sein du slab.

Inexistante dans les multicouches, la présence de la surface augmente ici de façon très importante l'amplitude des oscillations ; son influence s'étend principalement sur les deux couches supérieures. La figure 6.8 montre que le moment magnétique local dans la couche superficielle subit de fortes variations non monotones lorsque la couche de Co s'enfonce dans le slab. Même en position n°6, celle-ci induit un moment parallèle important qui s'élève encore à  $0.1 \mu_B$  sur la couche de Rh de surface.

Le moment total effectif  $\mu_{\text{eff}}$  résultant du dopage par la couche de Co magnétique est obtenu en additionnant les contributions de chacune des couches du slab ; il est présenté sur la figure 6.8 en fonction de la position des atomes Co. La contribution principale de  $\mu_{\text{eff}}$  provient de la monocouche de Co elle-même dont le moment intrinsèque vaut  $\mu_{\text{Co}} = 1.80 - 1.96 \mu_B$ , tandis que la contribution provenant des atomes de Rh polarisés entraîne de fortes variations. Lorsque la monocouche est située dans la position la plus stable de subsurface,  $\mu_{\text{eff}}$  vaut près de deux fois le moment de Co massif. Pour des positions en couches n°3 et 4, les moments induits sur Rh, parallèles ou antiparallèles selon les atomes Rh considérés, se compensent quasiment, et  $\mu_{\text{eff}}$  est alors à peu près égal au moment de Co massif. Pour des positions plus profondes de la monocouche,  $\mu_{\text{eff}}$  augmente et tend vers une valeur supérieure à  $2 \mu_B$ .



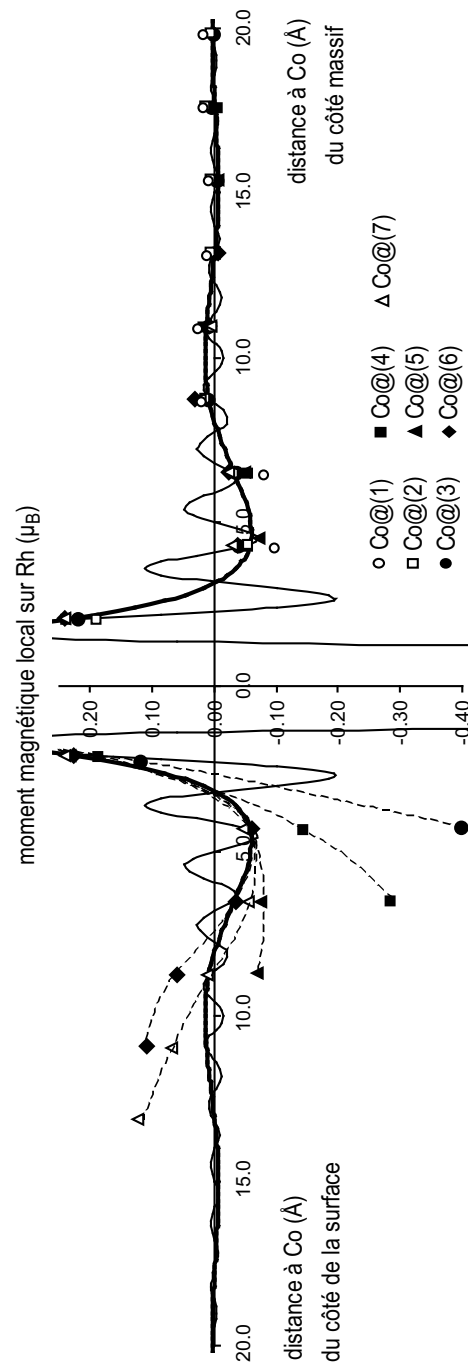


FIG. 6.7 – Moment magnétique induit sur les atomes Rh en fonction de leur distance à la monocouche de Co, dans la direction de la surface libre (à gauche) et dans celle du volume (à droite). Les courbes en trait plein montrent les ajustements de type RKKY effectués (voir texte) ; celles en pointillés sont un guide pour l'œil.

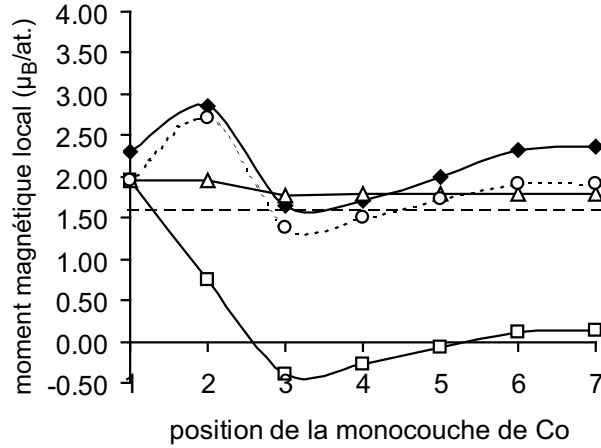
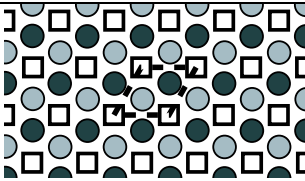
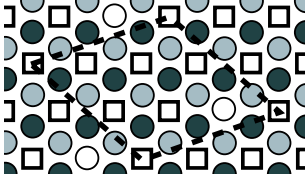
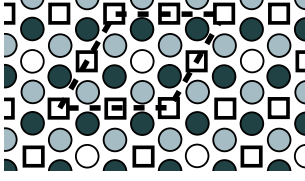
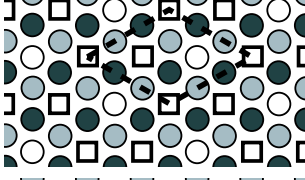
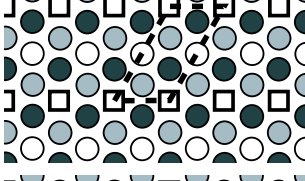
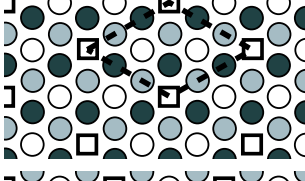
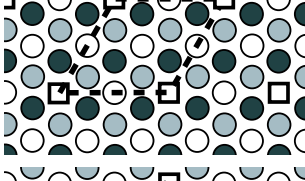
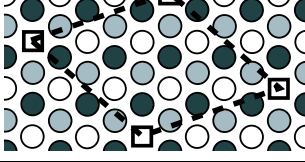


FIG. 6.8 – Moment magnétique effectif par atome Co (symboles noirs) en fonction de la position de la monocouche de Co, calculé par intégration sur les 11 couches supérieures de la surface de façon à éliminer les moments magnétiques parasites en bas de slab. Nous faisons également apparaître les deux contributions les plus importantes (moment magnétique intrinsèque des atomes Co : triangles blancs, et moment magnétique des atomes superficiels : carrés blancs), ainsi que leur somme (ronds blancs). A titre de comparaison, la ligne en tirets longs indique l'aimantation du Co massif.

Ces résultats montrent que la combinaison des propriétés magnétiques marquées de Co et de la forte polarisabilité du substrat de Rh peut conduire à de très grands moments effectifs exaltés du fait de la présence d'une surface libre. Cependant, en raison du caractère oscillatoire des moments induits, le moment total résultant dépend très largement de la distance à la couche magnétique. Nous nous attendons donc à ce qu'il dépende également très fortement de la géométrie, sitôt que la couche dopante n'est plus saturée en Co. Nous présentons ainsi dans la partie suivante une étude analogue à l'étude de la monocouche, en considérant cette fois diverses concentrations intracouche de Co.

### 6.2.2 Alliages $\text{Co}_x/\text{Rh}(111)$ de surface

Pour étudier des systèmes présentant différentes concentrations en Co  $x_{\text{Co}}$  au sein de la couche dopante, nous avons employé diverses supercellules dont la taille fixe directement  $x_{\text{Co}}$ ; nous avons ainsi fait varier  $x_{\text{Co}}$  de 1 à 1/7. Comme la simulation de faibles concentration en Co requiert de grandes supercellules et donc conduirait à des temps de calcul très longs, nous avons dû diminuer l'épaisseur du slab de façon à maintenir la faisabilité des calculs : un bon compromis a été trouvé avec des slabs de 6 couches atomiques, les deux couches de base étant fixées aux paramètres géométriques du massif. La couche dopante de Co a été étudiée dans les trois positions supérieures du slab (couches n°1, 2 et 3). En ce qui concerne le maillage de la première zone de Brillouin, nous avons, pour chaque supercellule, déterminé la finesse optimale assurant dans le cas de la monocouche complète adsorbée à la surface les mêmes résultats (énergie totale et moment magnétique total) que dans notre étude précédente utilisant des cellules primitives. La relation entre supercellule et concentration  $x_{\text{Co}}$  ainsi que la finesse employée pour le maillage de la première zone de Brillouin sont représentées dans le tableau 6.4.

| type de supercellule                                                                | $x_{\text{Co}}$            |              | $\mathcal{N}$ | maillage              |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------|---------------|-----------------------|
|    | $1 \times 1$               | $1/1 = 1.00$ | 1             | $8 \times 8 \times 1$ |
|    | $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ | $6/7 = 0.86$ | 7             | $2 \times 2 \times 1$ |
|    | $2 \times 2$               | $3/4 = 0.75$ | 4             | $4 \times 4 \times 1$ |
|    | $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ | $2/3 = 0.67$ | 3             | $6 \times 6 \times 1$ |
|  | $1 \times 2$               | $1/2 = 0.50$ | 2             | $8 \times 4 \times 1$ |
|  | $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ | $1/3 = 0.33$ | 3             | $6 \times 6 \times 1$ |
|  | $2 \times 2$               | $1/4 = 0.75$ | 4             | $4 \times 4 \times 1$ |
|  | $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ | $1/7 = 0.86$ | 7             | $2 \times 2 \times 1$ |

TAB. 6.4 – Supercellules (en pointillés) et maillage de Monkhorst-Pack de la première zone de Brillouin utilisés pour l'étude des alliages de surface.  $\mathcal{N}$  est le nombre d'atomes par couches dans le motif de la supercellule; le nombre total d'atomes dans la supercellule est obtenu en multipliant ce nombre par 6, nombre de couches dans les slabs. L'alliage de surface est représenté dans la couche superficielle (atomes blancs), les couches n°2 et 3 sont respectivement en gris clair et gris foncé. Les carrés (ronds) représentent les atomes Co (Rh).

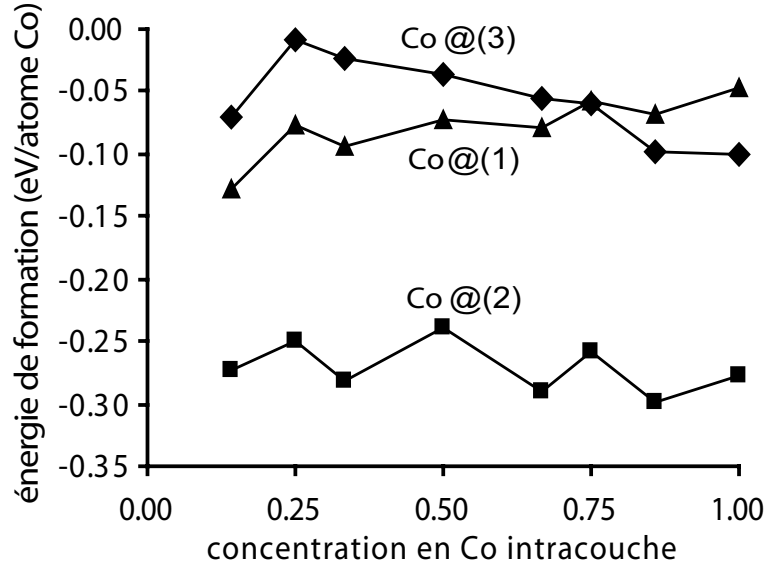


FIG. 6.9 – Energie de formation des alliages Co-Rh de surface (par rapport à la surface de Rh (111) pure) en fonction de la composition intracouche et de la position de la couche dopée : en couche de surface Co<sup>1</sup> (triangles), subsurface Co<sup>2</sup> (carrés), Co<sup>3</sup> (losanges).

### Energie de formation et déformations géométriques induites

L'énergie de formation par atome de Co de l'alliage de surface, de concentration intracouche  $x_{\text{Co}}$  dans la couche  $\lambda$ , est définie par :

$$E_{\text{form}}(x_{\text{Co}}, \lambda) = [E_{\text{slab}}(x_{\text{Co}}, \lambda) - E_{\text{slab}}(x_{\text{Co}} = 0)]/n_{\text{Co}} - \epsilon_{\text{Co/Rh}} \quad (6.5)$$

où  $E_{\text{slab}}(x_{\text{Co}}, \lambda)$  est l'énergie totale du slab modélisant la surface et son alliage,  $E_{\text{slab}}(x_{\text{Co}} = 0)$  est l'énergie totale de la surface propre, et  $n_{\text{Co}}$  est le nombre d'atomes Co dans la couche  $\lambda$ .  $\epsilon_{\text{Co/Rh}}$  est le potentiel chimique effectif de Co dans la matrice Rh dans la limite d'une dilution infinie. Comme nos précédents résultats ont montré que l'alliage Co-Rh macroscopique se comporte approximativement comme une solution presque idéale (voir chapitre 4) en bon accord avec l'expérience, nous prenons  $\epsilon_{\text{Co/Rh}}$  égal en première approximation à la différence d'énergie de cohésion entre les métaux purs. Cela revient à ajuster la courbe  $E_{\text{coh}}(\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}) = f(x)$  par une droite et à en prendre le coefficient directeur. Cette approximation n'apparaît pas très pénalisante pour nos résultats dans la mesure où, à composition donnée, elle n'a pas d'influence sur la position la plus stable des impuretés Co. La figure 6.9 montre ainsi l'évolution de l'énergie de formation des alliages de surface en fonction de la composition de la couche dopante et de sa profondeur dans la surface de Rh.

Comme pour la monocouche compacte de Co, nous observons une nette tendance de Co à occuper la couche de subsurface. Au sein d'une même couche, l'énergie de formation présente une dépendance faible mais non monotone avec la composition. Ceci résulte de la préférence marquée pour les liaisons hétéronucléaires : par exemple, pour  $x_{\text{Co}} = 1/3$ , la distribution des atomes Co dans une supercellule  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  permet d'obtenir un arrangement où tous les atomes Co sont entourés par des atomes Rh seulement. Une variation semblable de l'énergie de formation a été également observée dans d'autres systèmes caractérisés par une forte tendance à créer des liaisons mixtes, comme le système Pd-V [86].

La forte interaction Co-Rh induit par ailleurs d'importantes relaxations de la géométrie, menant à des énergies de relaxation d'environ 0.01 eV par atome Co. A titre d'illustration,

nous présentons dans la figure 6.10 les relaxations verticales et latérales des alliages de surface de concentration en Co  $x_{Co} = 1/7$  dans les couches de surface, subsurface et subsurface respectivement. Dans la direction verticale, nous observons une légère contraction des distances entre la couche alliée et ses voisines de rhodium. La couche dopée elle-même présente une petite ondulation (*buckling* en anglais) : si les atomes Co sont en surface, ils s'enfoncent vers l'intérieur de 0.08 Å par rapport aux atomes Rh de la même couche ; s'ils se trouvent en subsurface, ils s'élèvent au contraire de 0.02 Å. Une très faible ondulation est également induite sur les couches voisines homogènes de Rh, essentiellement sur les couches premières voisines. Au sein de la couche alliée, les atomes Co attirent à eux leurs voisins Rh qui s'éloignent à leur tour de leurs autres voisins Rh. De même, les distances entre les atomes Co et leurs voisins situés dans d'autres couches sont également contractées du fait du rapprochement des couches voisines.

La figure 6.11 présente une analyse similaire pour les alliages de surface avec  $x_{Co} = 1/3$ . En raison de l'augmentation de la concentration de Co, la contraction des distances entre la couche dopée et ses voisines augmente. En conséquence, les distances premiers voisins entre un atome Co à la surface ou en subsurface et ses voisins Rh subissent une contraction également plus élevée (jusqu'à 5%). Toutes ces observations correspondent bien à un comportement piloté par une nette préférence à l'établissement de liaisons mixtes, comme nous l'avons déjà noté auparavant dans notre étude.

Comme nous l'avons déjà mentionné ci-dessus dans le cas de la monocouche compacte de Co, la préférence observée pour les atomes Co à se loger en sites de subsurface joue un rôle très important dans la détermination de l'énergie de ségrégation de surface  $E_{seg}(A/B)$  qui est généralement estimée en considérant l'impureté dans la couche superficielle. Pour calculer  $E_{seg}$  dans le cas de Co/Rh(111), nous avons considéré la plus petite concentration de Co étudiée, soit  $x_{Co} = 1/7$  réalisée avec une supercellule de  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ . Comme il a été exposé auparavant, nos résultats ont montré que, dès la couche n°3, les impuretés voient un environnement de type massif dans une très bonne approximation. Nos calculs sont résumés dans le tableau 6.5 en fonction de la position précise de l'impureté à la surface. Si l'atome Co est placé dans sa position la plus stable, la couche de subsurface, nous obtenons  $E_{seg} = -0.20$  eV/Co alors qu'une énergie beaucoup plus petite,  $E_{seg} = -0.06$  eV/Co est trouvée si l'atome est considéré dans la couche superficielle, comme il est traditionnellement supposé dans les calculs d'énergie de ségrégation. Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'influence de la relaxation est minime (environ 0.01 eV/Co). Notre résultat supposant l'impureté en site de surface est qualitativement en accord avec un autre calcul non relaxé trouvé dans la littérature qui prédit une faible valeur positive  $E_{seg} = 0.02$  eV/Co [166]. Ces deux valeurs, toutes deux petites en valeur absolue, suggèrent une absence de ségrégation de surface notable des impuretés de Co dispersées dans une matrice de Rh ; la différence de signe provient vraisemblablement de petites erreurs de calculs (les formalismes théoriques utilisés sont notamment différents) et ne devrait pas être considérée comme très significative ici. En revanche, si l'on considère la position de subsurface, effectivement la plus stable pour Co, notre résultat joue en faveur d'une nette tendance à l'enrichissement de cette couche en Co ; tendance qui subsiste clairement même en supposant une petite incertitude dans le calcul. Il apparaît donc très important de considérer la véritable position la plus favorable de l'impureté lors de la détermination de l'énergie de ségrégation de surface, puisque, comme on peut le voir sur l'exemple de Co/Rh(111), une préférence pour le site de subsurface peut entraîner une erreur importante, et même la prédiction d'une tendance inversée.

### Propriétés magnétiques : vers des moments géants

Comme nous l'avons déjà observé à plusieurs reprises, les atomes de Co conservent un moment magnétique  $\mu_{Co}$  important nettement supérieur au moment dans Co massif, même au sein d'un environnement très riche en Rh. L'évolution de  $\mu_{Co}$  en fonction de la concentration  $x_{Co}$

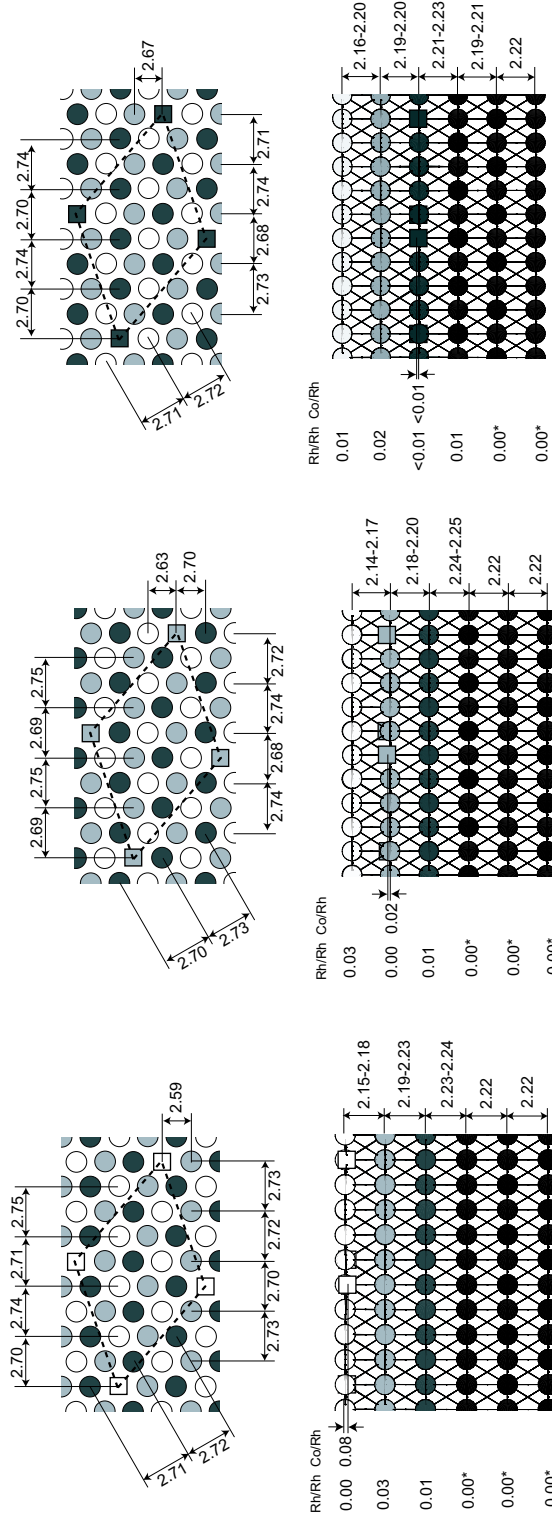


FIG. 6.10 – Géométrie des alliages de surface relaxés de symétrie  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  possédant une concentration intracouche en Co  $x_{\text{Co}} = 1/7$  (vue de dessus et vue de côté), lorsque les impuretés Co sont en sites de surface (haut), subsurface (milieu) et subsurface (bas). Toutes les distances sont en Å. Les distances indiquées à gauche de chaque slab correspondent à l'ondulation de chaque couche. Un astérisque dénote les couches fixées. Les atomes Rh (Co) sont représentés par des disques (resp. carrés). Les atomes blancs, gris et noirs sont situés dans les couches n°1, 2 et 3 respectivement.

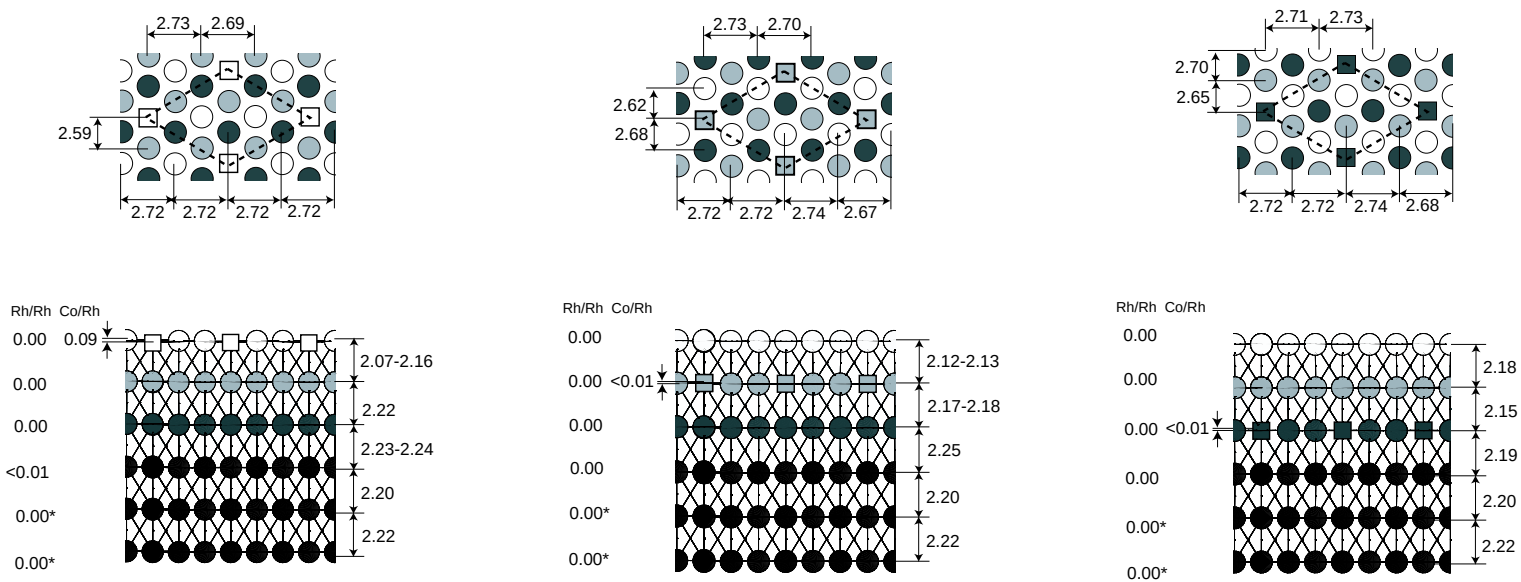


FIG. 6.11 – Idem que la figure 6.10 pour les alliages de surface de symétrie  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  présentant une concentration intracouche en Co  $x_{Co} = 1/3$ .

| configuration de référence | calcul     | nous  | réf. [166] |
|----------------------------|------------|-------|------------|
| Co en surface              | relaxé     | -0.06 |            |
|                            | non relaxé | -0.07 | 0.02       |
| Co en subsurface           | relaxé     | -0.20 |            |
|                            | non relaxé | -0.21 |            |

TAB. 6.5 – Energie de ségrégation de surface  $E_{seg}(\text{Co/Rh}(111))$  d'une impureté de Co dans une matrice de Rh (en eV/Co), en fonction de la position précise au voisinage de la surface choisie pour Co. Ces valeurs sont calculées pour la concentration minimale de Co que nous avons considérée,  $x_{\text{Co}} = 1/7$ .

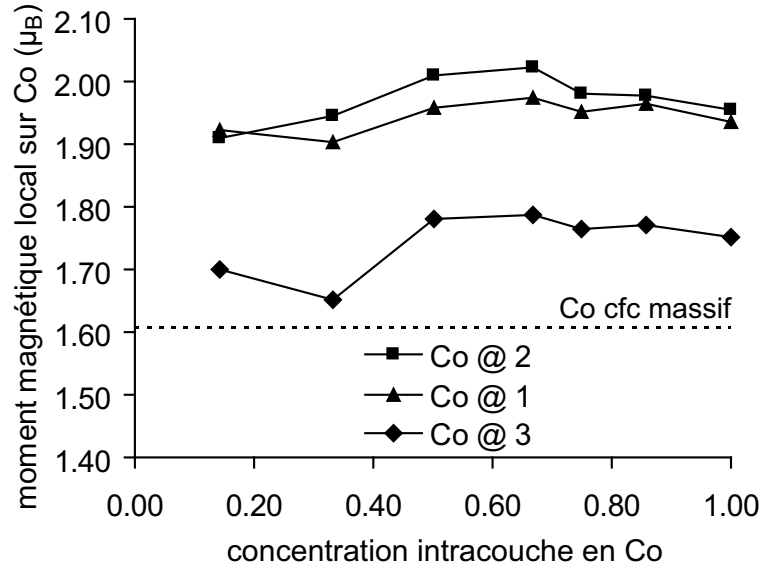


FIG. 6.12 – Moment magnétique local (en  $\mu_B$ ) des impuretés de Co dans la surface de Rh cfc (111), en fonction de la concentration de Co et pour diverses profondeurs dans la surface.

et de la position dans la surface de Rh est indiquée sur la figure 6.12 : on observe que  $\mu_{\text{Co}}$  varie de façon non monotone avec  $x_{\text{Co}}$ , avec un maximum atteint pour  $x_{\text{Co}}$  comprise entre 50 et 60% de cobalt. Lorsque les impuretés de Co sont situées directement à la surface (couche n°1), l'exaltation par rapport au massif est de 18% : on a là bien sûr l'effet de la coordinence réduite. Mais c'est pour la position de subsurface que  $\mu_{\text{Co}}$  est le plus élevé, avec un maximum atteint pour la concentration  $x_{\text{Co}} = 2/3$  : l'exaltation par rapport au Co massif est alors de 20%. Tout en bénéficiant de l'effet de surface sur le moment magnétique, cette position en couche n°2 maximise en effet le nombre de voisins Rh des impuretés ; nous pouvons relier cette augmentation du moment porté par les atomes Co à celle déjà observée dans les alliages massifs à la limite des faibles  $x_{\text{Co}}$  ou dans le dimère mixte Co-Rh. A l'instar de la monocouche compacte, les atomes Co voient leur moment nettement chuter lorsqu'ils se trouvent plus en profondeur : exhibant approximativement la même valeur que dans le cas de la monocouche complète ( $\mu_{\text{Co}} = 1.75 - 1.78 \mu_B$ ) pour  $x_{\text{Co}} \geq 50\%$ ,  $\mu_{\text{Co}}$  diminue encore davantage pour les concentrations intracouche pauvres en Co ( $\mu_{\text{Co}} = 1.65 - 1.70 \mu_B$ ).

Quant au rhodium, le comportement oscillant des moments induits sur les atomes Rh par Co conduit à une distribution de moments magnétiques particulièrement riche et complexe dans le cas des alliages de surface. L'exemple de la concentration  $x_{\text{Co}} = 1/7$  est donné dans la



figure 6.13 :

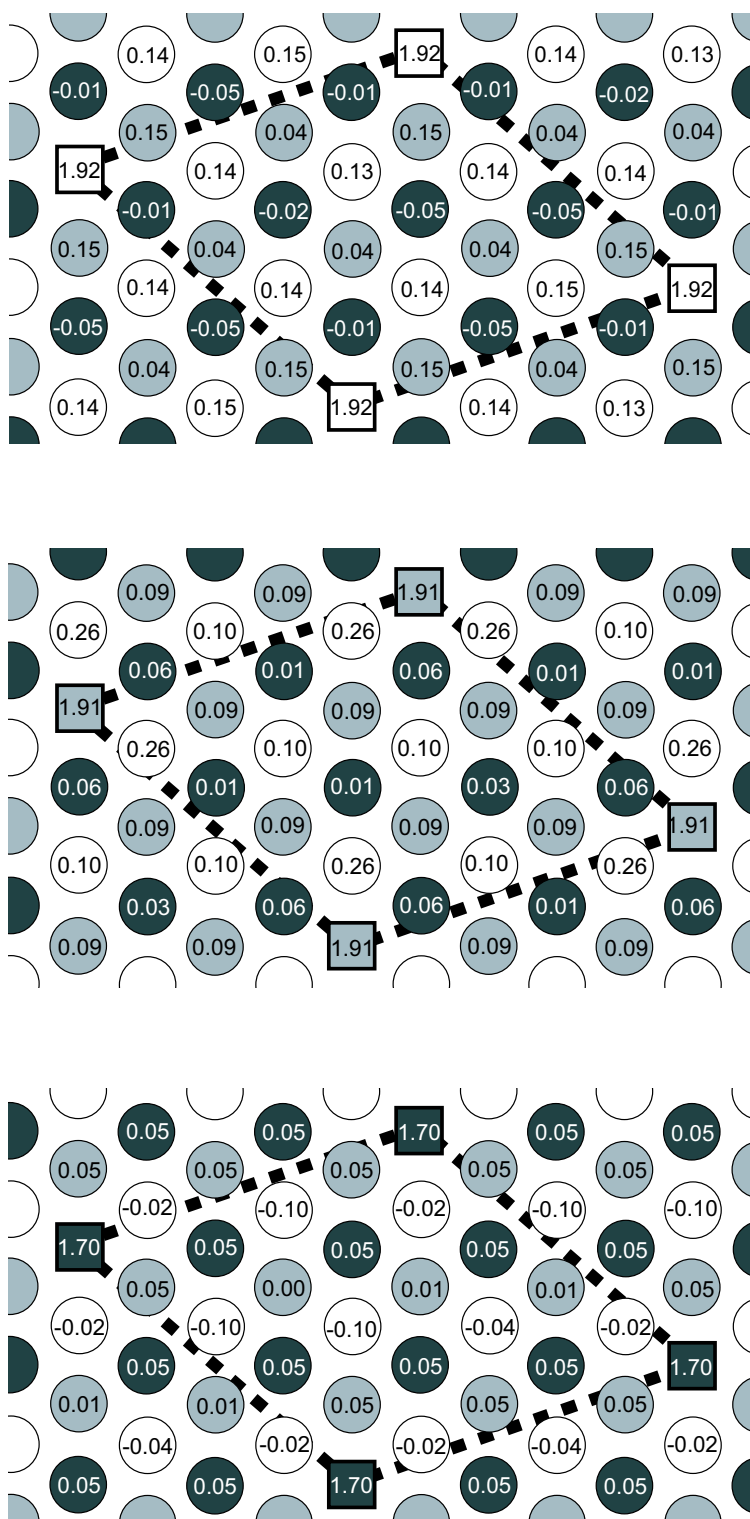
- une impureté de Co située dans la couche superficielle n°1 induit un moment d'environ  $0.15 \mu_B$  sur ses premiers voisins Rh, qu'ils soient dans la même couche ou dans la couche voisine n°2. Comme tous les Rh de la couche n°1 sont équivalents, l'aimantation induite à la surface est donc homogène. Dans la couche n°2, les Rh qui ne sont pas premiers voisins d'un atome Co portent un moment induit nettement plus faible de  $0.04 \mu_B$ . Des moments induits antiparallèles, petits également, existent sur les atomes Rh de la couche n°3.
- si l'impureté de Co appartient à la couche n°2 (sa position la plus stable), tous les atomes Rh de la même couche portent le même moment induit d'environ  $0.1 \mu_B$ . Les atomes Rh de la couche superficielle n°1 présentent un fort moment de  $0.26 \mu_B$  s'ils sont directement voisins de Co, ou un moment plus petit de  $0.10 \mu_B$  sinon. Les Rh de la couche n°3 exhibent de petits moments parallèles allant de  $0.01$  à  $0.06 \mu_B$ .
- si l'atome Co est placé dans la couche n°3, il induit sur les atomes Rh premiers voisins de son plan ainsi que de la couche n°2 un moment de  $0.05 \mu_B$ . Tous les autres atomes Rh de la couche n°2 ont un moment magnétique quasi nul. En revanche, ceux de la couche n°4 exhibent des moments induits antiparallèles, bien que faibles, tout comme ceux de la surface qui possèdent des moments induits antiparallèles amplifiés allant de  $-0.02$  à  $-0.10 \mu_B$ .

La structure magnétique des alliages de surface présentant une concentration de Co  $x_{Co}$  plus élevée suit des tendances similaires. En particulier, pour  $x_{Co} = 1/4$ ,  $1/2$  et  $3/4$ , les atomes Co étant placés dans la couche n°3, nous observons des moments antiparallèles importants à la surface :  $-0.35$ ,  $-0.42$  et  $-0.41 \mu_B$  respectivement.

Les moments induits sur les atomes Rh augmentent approximativement linéairement avec le nombre de premiers voisins Co, comme nous l'illustrons sur la figure 6.14 dans le cas le plus favorable d'impuretés Co situées en sites de subsurface. L'effet est le plus marqué sur les atomes Rh situés en surface, pour lesquels nous obtenons un moment induit d'environ  $0.24 \mu_B$  par voisin Co. Pour les atomes Rh situés plus en profondeur dans les couches n°2 et 3, le moment induit n'est respectivement que d'environ  $0.08$  et  $0.06 \mu_B$  par voisin Co, c'est-à-dire approximativement le même que dans les alliages massifs macroscopiques.

La polarisation de spin induite sur les atomes Rh entraîne ainsi la formation de moments effectifs (définis comme la somme du moment intrinsèque  $\mu_{Co}$  des atomes de Co et des moments induits sur leurs voisins Rh) qui peuvent s'avérer très grands lorsque les impuretés magnétiques sont situées dans les deux couches superficielles (couches n°1 et 2). Ces moments effectifs sont comparés à  $\mu_{Co}$  sur la figure 6.15. Comme déjà noté précédemment, l'effet du dopage est le plus efficace quand les atomes Co sont situés en subsurface (couche n°2), auquel cas on obtient ainsi des moments effectifs géants qui peuvent atteindre plus de  $4 \mu_B$  à la limite des faibles concentrations de Co. L'effet est beaucoup plus réduit si les impuretés de Co sont situées en profondeur (couches n°3 et plus) : dans ce cas, en raison des moments antiparallèles relativement élevés sur les Rh de la surface, le moment effectif peut même devenir inférieur au moment de Co massif (c'est le cas par exemple de  $x_{Co} = 1/2$ ,  $3/4$  et  $1$ ).

Les moments magnétiques observés pour les impuretés de Co et les moments induits sur les atomes Rh de la matrice sont bien décrits par un modèle de magnétisme de bandes itinérant. Cette affirmation peut être vérifiée en traçant le moment magnétique local  $\mu_i$  en fonction du décalage d'échange local  $\Delta\epsilon_i$  des bandes  $3d$  et  $4d$ , pour les atomes Co et Rh respectivement. Le rapport  $\Delta\epsilon_i/\mu_i = I$  détermine alors le paramètre de Stoner  $I$ . Plusieurs études antérieures ont en effet démontré, par des expériences de spectroscopie [85] ou au moyen de calculs DFT-LDA [16, 192], la validité d'une stricte proportionnalité de  $\Delta\epsilon_i$  et  $\mu_i$  même pour des systèmes magnétiques fortement inhomogènes. Ceci montre alors que le paramètre de Stoner  $I$  peut être identifié au paramètre d'échange  $J$  apparaissant dans la règle de Hund.



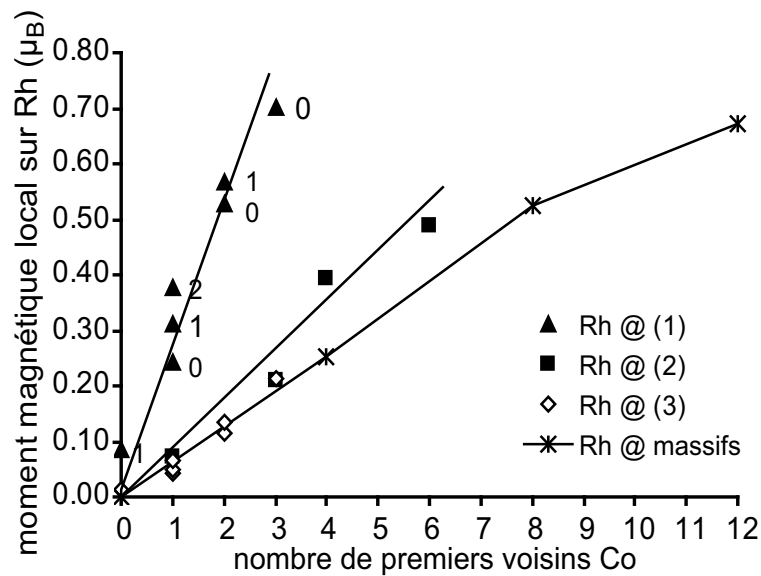


FIG. 6.14 – Moment magnétique local des atomes Rh en fonction du nombre de premiers voisins Co, selon leur position dans la surface : surface (triangles), subsurface (carrés), subsubsurface (losanges). Les résultats sont présentés uniquement dans le cas le plus favorables d'une couche dopée en Co en position de subsurface. Les nombres indiqués à côté des symboles indiquent le nombre de second voisins Co. A titre de comparaison, les croix indiquent le moment de Rh dans les alliages massifs.

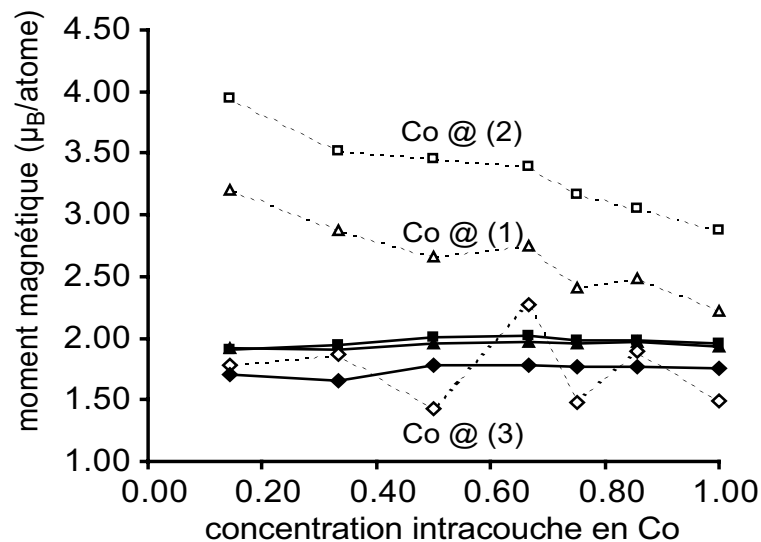


FIG. 6.15 – Moment magnétique local des impuretés Co (symboles noirs) et moment effectif par atome Co incluant les moments induits sur les voisins Rh (symboles blancs), en fonction de la concentration en Co dans la couche dopée et de la position de cette dernière : couche de surface n°1 (triangles), subsurface n°2 (carrés), subsubsurface n°3 (losanges).

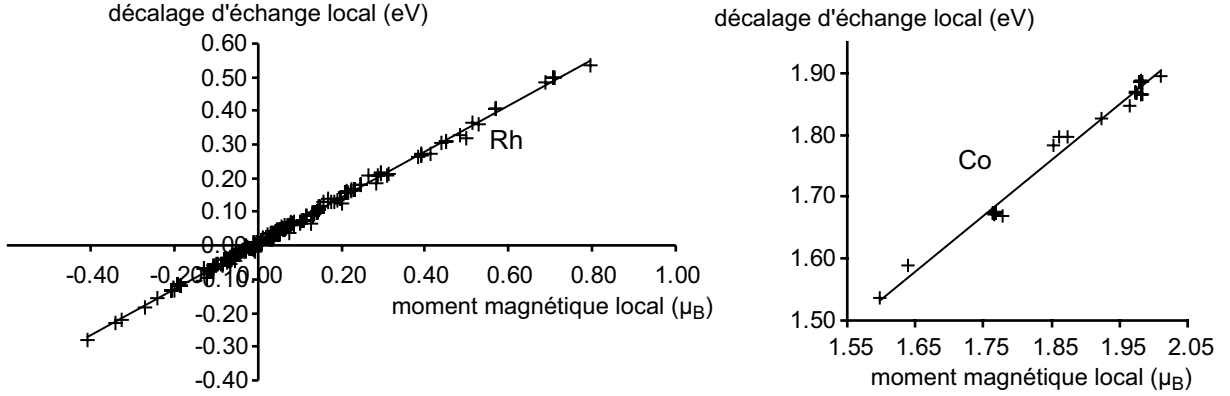


FIG. 6.16 – Décalage d'échange local  $\Delta\epsilon_i$  des bandes 3d de Co (droite) et de Rh (gauche) en fonction du moment magnétique local  $\mu_i$ . La pente de ces droites détermine le paramètre de Stoner  $I$  pour Co et Rh (voir texte).

La figure 6.16 présente l'analyse correspondante des moments magnétiques de Co et Rh dans les systèmes précédemment considérés ( $1/7 \leq x_{\text{Co}} \leq 1$ ). Pour Co, nous déterminons un paramètre de Stoner égal à  $I_{\text{Co}} = 0.90 \text{ eV}/\mu_B$ , en bon accord avec la valeur calculée pour des composés intermétalliques à base de Co [179]. Pour Rh, nous calculons  $I_{\text{Rh}} = 0.68 \text{ eV}/\mu_B$ . Cette valeur relativement élevée du paramètre de Stoner reflète la susceptibilité magnétique substantielle de Rh, indiquant que Rh – comme les autres éléments de transition à couche d presque remplie – est très proche de l'apparition du magnétisme.

En résumé, cette étude montre que le caractère oscillant des moments magnétiques induits sur Rh avec la distance aux impuretés de Co mène à une distribution magnétique particulièrement complexe. La présence de la surface amplifie notablement l'amplitude des oscillations, et entraîne ainsi la possibilité de rencontrer des moments induits antiparallèles particulièrement importants lorsque les impuretés de Co sont enfouies en profondeur. Cependant, la position optimale de Co en subsurface est très favorable du point de vue magnétique en maximisant le nombre de premiers voisins Rh tout en restant proche de la surface libre, ce qui permet l'obtention de moments effectifs géants de plus de  $4 \mu_B$  pour des impuretés Co isolées.

### 6.2.3 Monocouche compacte Co/Pt (111) : comparaison Rh/Pt

Nous nous sommes également intéressés au dopage d'une surface de Pt(111) par des impuretés de Co, pour lequel nous avons mené une étude en tout point similaire à celle de Co/Rh(111) présentée ci-dessus. Ainsi considérons-nous comme précédemment une géométrie de type slab comportant 15 couches atomiques (les 7 couches inférieures sont fixées aux paramètres structuraux de Pt cfc massif). L'extension latérale de la supercellule est également de  $1 \times 1$  cellules primitives de façon à étudier l'enfouissement d'une monocouche complète de Co.

#### Monocouche libre et processus d'adsorption à la surface de Pt cfc (111)

L'écart de paramètre de maille entre Rh et Pt massifs s'élève à 3.7%. Malgré tout, la monocouche de Co de même paramètre que Pt porte le même moment magnétique que celle rapportée à Rh,  $\mu_{\text{Co}} = 1.94 \mu_B$ , en raison d'un plateau dans la courbe  $\mu_{\text{Co}} = f(d_{\text{Co-Co}})$ , comme le chapitre 3 l'a montré.

Comme dans le cas de Co/Rh(111), son adsorption à la surface de Pt est un processus fortement exothermique, traduisant la forte hybridation de Co avec le substrat 4d. L'énergie

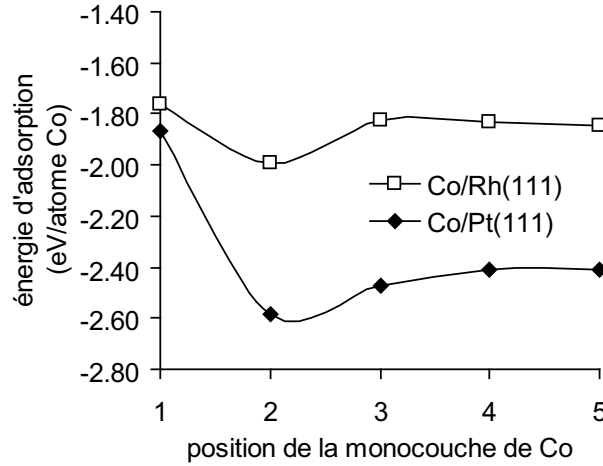


FIG. 6.17 – Energie d'adsorption de la monocouche de Co à différentes profondeurs dans le slab  $4d$  ou  $5d$  (symboles noirs : Pt, symboles blancs : Rh).

d'adsorption d'environ  $-1.86$  eV/atome est légèrement supérieure à celle de Co/Rh(111) s'élevant à  $-1.77$  eV/atome. Le processus de relaxation se traduit également par une forte contraction de la distance interplanare  $d_{12}$  entre Co et Pt ;  $d_{12}$  est légèrement plus courte dans le cas de Pt ( $1.99$  Å) que dans celui de Rh ( $2.00$  Å).

Malgré la forte interaction avec le substrat  $5d$ , le moment magnétique des atomes Co adsorbés  $\mu_{Co} = 2.02 \mu_B$  est même exalté de plus de 4% par rapport à la monocouche libre de même paramètre ( $\mu_{Co} = 1.94 \mu_B$ ). Dans le cas de Co/Rh(111), l'exaltation était beaucoup plus faible voire inexistante ( $\mu_{Co} = 1.95 \mu_B$ ). A l'instar de Co/Rh(111), la monocouche de Co adsorbée induit sur les atomes Pt des moments importants qui présentent une évolution oscillante avec la distance avec la monocouche ; la première couche de Pt (couche n°2) exhibe un moment induit de  $0.34 \mu_B$ /atome, légèrement inférieur à celui observé dans Co/Rh(111) ( $0.42 \mu_B$ /atome). En revanche, la période apparente des oscillations s'avère beaucoup plus élevée et les moments induits sur Pt sont pour la plupart parallèles à ceux des atomes Co : nous calculons des moments de  $0.14$  et  $0.00 \mu_B$  pour les couches n°3 et 4, et il faut aller jusqu'à la couche n°5 pour observer un – très faible – moment induit antiparallèle de  $-0.02 \mu_B$ /atome. Nous présentons dans le paragraphe suivant une étude détaillée en fonction de la profondeur de la monocouche de Co.

### Monocouche enfouie : stabilité et modifications structurales

La figure 6.17 présente l'énergie d'adsorption de la monocouche à différentes profondeurs dans la surface de Pt et la compare au cas de Co/Rh(111). Comme dans ce dernier cas, la position la plus favorable des impuretés  $3d$  est la couche de subsurface. Ceci résulte d'un compromis analogue à celui mentionné précédemment entre la tendance à former des liaisons hétéroatomiques favorisant l'enfouissement et l'aptitude réduite à déformer la matrice  $5d$  favorisant les sites de surface. Le gain d'énergie apporté par le passage d'une coordinence de 9 en couche n°1 à une coordinence de 12 en couche n°2 est nettement plus élevé pour Co/Pt(111) que pour Co/Rh(111), valant respectivement  $-0.72$  et  $-0.23$  eV/atome. De plus, le passage vers la limite de la monocouche enfouie dans le massif est atteint plus lentement pour Co/Pt(111), avec une convergence de l'énergie d'adsorption légèrement plus lente.

Ces résultats permettent de calculer l'énergie de ségrégation  $E_{seg}$  de la monocouche de Co à la surface de Pt(111), présentée dans le tableau 6.6. Comme précédemment, le choix précis de la position des impuretés au voisinage de la surface influe grandement sur la valeur — et

| configuration de référence | calcul     | Co/Rh(111) | Co/Pt(111) |
|----------------------------|------------|------------|------------|
| Co en surface              | relaxé     | 0.08       | 0.55       |
|                            | non relaxé | 0.09       |            |
| Co en subsurface           | relaxé     | -0.15      | -0.17      |
|                            | non relaxé | -0.11      |            |

TAB. 6.6 – Energie de ségrégation de surface  $E_{seg}(\text{Co}/\text{M}(111))$  (M=Rh, Pt) d'une monocouche de Co dans une matrice d'élément  $4d$  ou  $5d$  (en eV/Co), en fonction de la position précise au voisinage de la surface choisie pour Co.

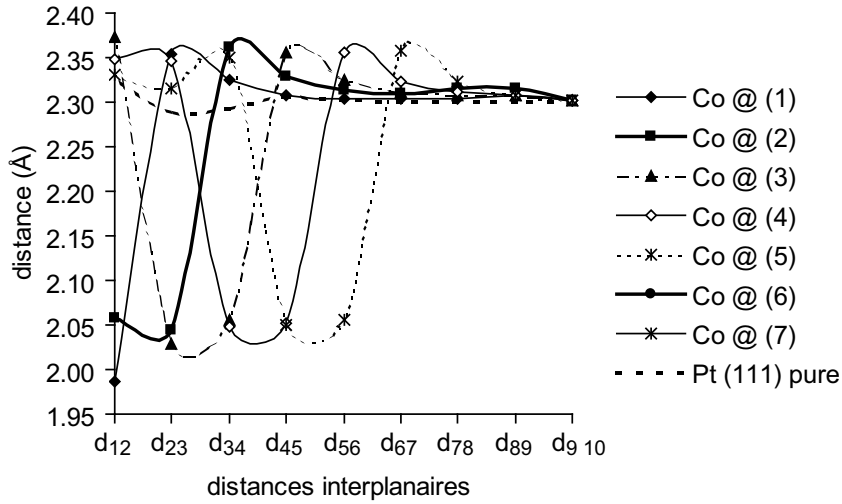


FIG. 6.18 – Distances interplanaires au sein du slab Pt(111) relaxé, pour les différentes positions de la monocouche de Co.

même le signe ! — de  $E_{seg}$ . Si l'on considère la monocouche dans la couche superficielle n°1, nous déterminons d'après la figure 6.17  $E_{seg} = 0.55$  eV/atome prédisant ainsi une forte tendance de Co à s'enfouir dans le volume. Cette prédiction est analogue à celle trouvée par Ruban *et al.* d'après leurs calculs non relaxés sur des impuretés superficielles isolées, pour lesquels ils déterminent  $E_{seg} = 0.46$  eV/atome. En revanche, nos calculs montrent que la nette préférence du site de subsurface par rapport au site de surface entraîne même l'inversion du signe de  $E_{seg}$  valant alors  $E_{seg} = -0.17$  eV/atome.

Les modifications structurales sont illustrées sur la figure 6.18. Comme pour Co/Rh(111), la courte longueur des liaisons Co-Pt induit une forte contraction des distances interplanaires entre la monocouche de Co et ses premières voisines de Pt. Contrairement au cas de Co/Rh(111) où cette contraction était suivie pour les plans suivants de Rh d'une alternance de dilations/contractions, elle est dans le cas de Co/Pt(111) suivie par une série d'expansions d'amplitude décroissante. Du côté de la surface, les distorsions convergent lentement vers le cas de la surface propre de Pt(111) au fur et à mesure que la monocouche de Co s'enfonce.

### Monocouche enfouie : moments magnétiques induits

La figure 6.19 illustre l'évolution des moments magnétiques  $\mu_{\text{Co}}$  dans la monocouche de Co en fonction de sa position au sein du slab de Pt(111) ; à titre de comparaison, nous faisons

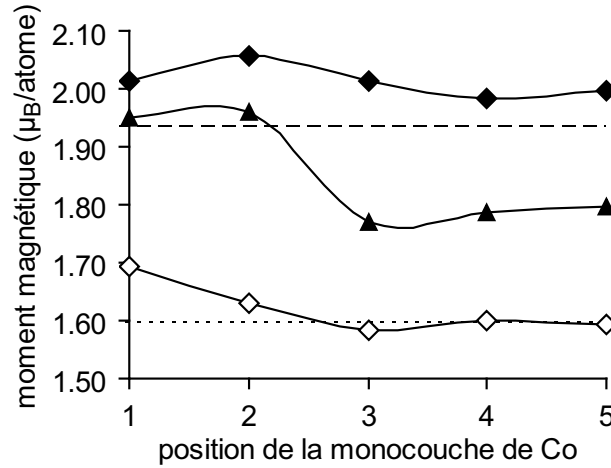


FIG. 6.19 – Moment magnétique dans la monocouche de Co en fonction de sa position dans le slab de Pt (losanges) et Rh (triangles). Pour comparaison figure également le profil magnétique d'une surface Co cfc (111) pure (losanges vides). La ligne en pointillés indique le moment de Co cfc massif, celle en tirets représente le moment magnétique au sein d'une monocouche de Co (111) de même paramètre que Rh (111) et Pt (111) (dans les deux cas, le moment est le même en raison d'un plateau dans la courbe  $\mu_{Co} = f(d_{Co-Co})$ , cf. chapitre 3).

également apparaître les valeurs de  $\mu_{Co}$  pour Co/Rh(111), pour la surface propre de Co cfc (111) et pour la monocouche libre. La décroissance de  $\mu_{Co}$  dans le cas de Co/Pt(111) avec la profondeur est beaucoup moins abrupte que pour Co/Rh(111). Quelle que soit la position de la monocouche,  $\mu_{Co}$  reste en effet nettement supérieur de 2.7 à 6.3% à sa valeur pour la monocouche libre, avec un maximum local  $\mu_{Co} = 2.06 \mu_B$  atteint lorsque Co est en subsurface.

Le profil de moment magnétique au sein du slab est présenté sur la figure 6.20 en fonction de la profondeur de la monocouche de Co. Nous observons la présence de moments négatifs relativement élevés ( $\mu_{Pt} \approx -0.1 \mu_B/\text{atome}$ ) dans la partie inférieure du slab de Pt censé modéliser le massif; nous attribuons ce phénomène à l'épaisseur réduite du slab utilisé, qui s'avère être trop faible par rapport à la grande période apparente des oscillations de  $\mu_{Pt}$  mise en évidence au chapitre 4 dans l'étude d'une monocouche Co(111) enfouie dans Pt massif. Les moments élevés observés sont donc la conséquence conjointe de l'effet à longue portée de Co et de l'amplification parasite due à la surface rigide en bas de slab. Nous nous concentrerons donc dans la suite sur les seuls moments induits sur les quatre-cinq premiers voisins Pt.

L'évolution des moments induits sur les atomes Pt avec leur distance à la monocouche est illustrée, pour les différentes configurations, sur la figure 6.22. Nous y superposons également l'ajustement de type RKKY provenant de l'étude d'une monocouche Co(111) enfouie dans Pt massif (voir figure 4.24) : un bon accord est obtenu pour les cinq premiers voisins Pt. Contrairement au cas de Co/Rh(111) où  $\mu_{Rh}$  oscille avec une pseudopériode apparente d'environ 4.4 ML, les moments induits sur les atomes de Pt présentent une lente décroissance monotone avec la distance; il faut en particulier attendre le quatrième Pt voisin pour que le moment induit  $\mu_{Pt}$  soit antiparallèle, alors qu'il l'était dès le deuxième Rh voisin dans le cas de Co/Rh(111).

Les variations du moment induit dans la couche superficielle du slab de Pt sont de fait beaucoup plus lentes que dans le cas de Co/Rh(111) : pour les positions de la monocouche de Co que nous avons considérées (couches n°1 à 5), le moment de surface décroît en effet de manière

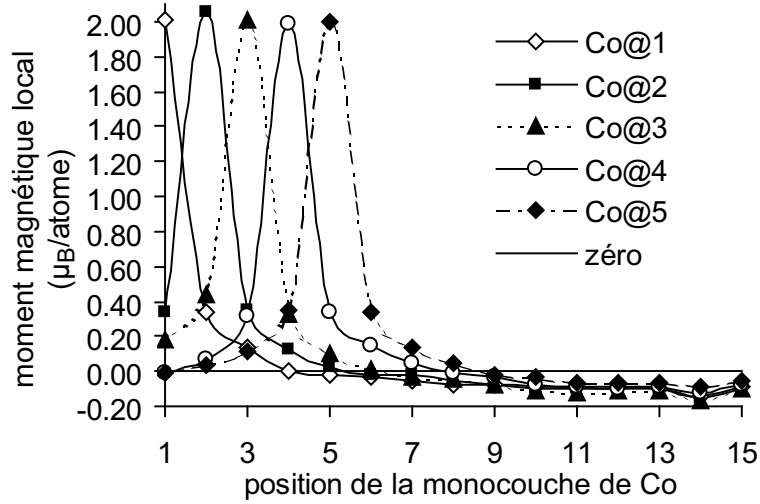


FIG. 6.20 – Profil des moments magnétiques locaux au sein de la surface Pt(111) dopée, en fonction de la position de la monocouche de Co.

monotone jusqu'à s'annuler lorsque la monocouche est en position n°4 ou 5. Compte tenu du comportement observé en bas du slab de Pt(111), nous pouvons attendre que le moment de surface devienne antiparallèle puis converge finalement vers le moment nul de la surface de Pt propre lorsque la monocouche occupe des positions de plus en plus profondes.

L'effet de la surface libre est illustré sur la figure 6.21 : comme pour Co/Rh(111), sa proximité induit une exaltation supplémentaire des moments magnétiques ; par exemple, lorsque la monocouche Co est en couche n°3,  $\mu_{\text{Pt}}$  vaut respectivement 0.10 et 0.18  $\mu_B$  pour les atomes Pt deuxièmes voisins de Co du côté de la surface et du côté du massif. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'effet de la surface est particulièrement visible sur la partie inférieure du slab où il est à l'origine de moments induits de l'ordre de  $-0.1 \mu_B$ .

Le moment effectif total  $\mu_{\text{eff}}$  résultant du dopage par la couche de Co magnétique est représenté sur la figure 6.22, ainsi que deux de ses contributions principales : le moment intrinsèque des atomes de Co et le moment dans la couche superficielle. A titre de comparaison, nous rappelons également les résultats correspondants dans le cas de Co/Rh(111). Dans les deux cas, les moments intrinsèques des atomes Co sont exaltés par rapport au Co massif ; la principale différence provient plutôt des comportements différents du moment de surface qui jouent un rôle important sur  $\mu_{\text{eff}}$  : pour Co/Pt(111),  $\mu_{\text{eff}}$  augmente de manière monotone lorsque la monocouche de Co s'enfonce (couches n°1 à 5) ; pour Co/Rh(111),  $\mu_{\text{eff}}$  a un maximum pour Co@2 puis un minimum en Co@3 avant de converger vers la limite de la couche enterrée. En conséquence, ces courbes montrent que le dopage magnétique est moins sensible à la position précise des impuretés de Co au voisinage de la surface pour Pt que pour Rh. Lorsque les atomes Co sont situés en position optimale de subsurface, le moment effectif global est supérieur dans le cas de Co/Rh(111) où il vaut  $\mu_{\text{eff}} = 2.86 \mu_B/\text{atome de surface}$  ; il reste néanmoins approximativement du même ordre de grandeur pour Co/Pt(111), avec  $\mu_{\text{eff}} = 2.52 \mu_B/\text{atome de surface}$ .

En résumé, notre étude comparée des surfaces de Rh et Pt (111) — toutes deux non magnétiques à l'état pur — dopées par des impuretés magnétiques de Co, montre des comportements qualitativement similaires pour les deux métaux 4d et 5d. La présence de Co induit des moments magnétiques importants sur les atomes 4d/5d, moments qui décroissent en oscillant avec la distance à Co. L'amplitude de ces oscillations est notablement amplifiée au voisinage d'une surface libre. Leur période est plus faible pour Co/Rh(111), ce qui entraîne, lorsque l'extension spatiale du système est suffisamment grande, l'apparition de moments induits antiparallèles si-



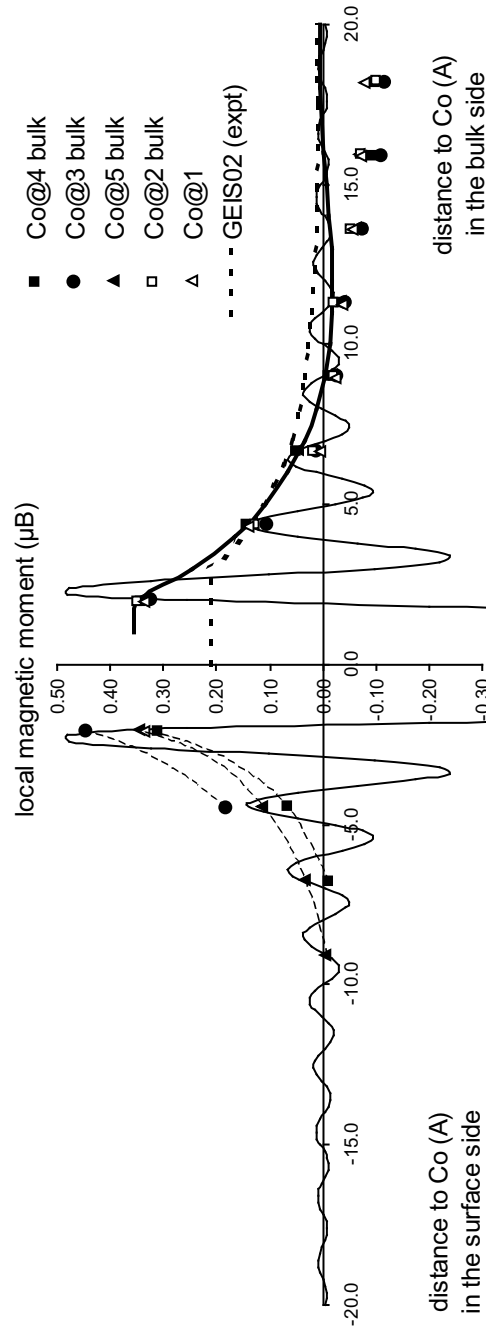


FIG. 6.21 – Moment magnétique induit sur les atomes Pt en fonction de leur distance à la monocouche de Co, dans la direction de la surface libre (à gauche) et dans celle du volume (à droite). Les courbes en trait plein montrent les ajustements de type RKKY effectués sur le cas de la monocouche Co(111) enfouie dans Pt massif (voir texte et figure 4.24 au chapitre 4) ; celles en pointillés sont un guide pour l'œil.

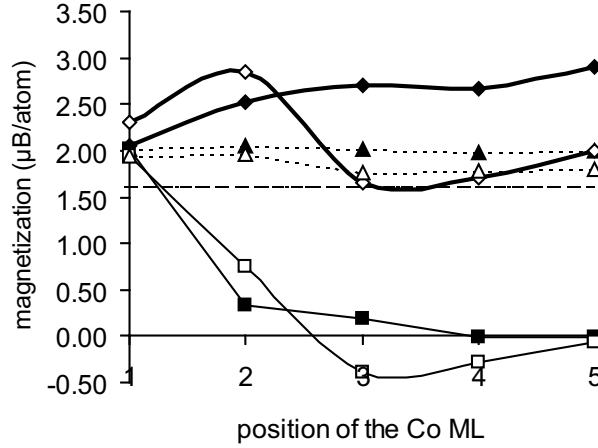


FIG. 6.22 – Moment magnétique effectif par atome Co (losanges) et les deux contributions les plus importantes : moment magnétique intrinsèque de Co (triangles) et moment magnétique des sites de surface (carrés). Les symboles pleins correspondent au cas de Co/Pt(111), les symboles vides à Co/Rh(111) rappelé à titre de comparaison. Comme pour Co/Rh(111), le moment magnétique effectif est calculé par intégration sur les 11 couches supérieures du slab seulement : nous soulignons cependant que la valeur indiquée constitue ainsi une *sous-estimation* du moment effectif réel, en raison des moments antiparallèles parasites, amplifiés, en milieu de slab. La ligne en tirets montre le moment magnétique de Co cfc massif.

gnificatifs modérant l'effet global du dopage magnétique. A l'opposé, la grande période observée pour Co/Pt(111) rend le dopage magnétique moins dépendant de la position des impuretés  $3d$ , et plus efficace puisque les moments induits antiparallèles, observables à distance plus grande, sont de surcroît notablement atténués par la décroissance en  $1/z^2$ . Cependant, dans tous les cas, l'adsorption des atomes Co se fait préférentiellement en sites de subsurface : cette position apparaît particulièrement favorable du point de vue magnétique puisqu'elle permet l'obtention de moments effectifs nettement supérieurs au moment du massif.

### 6.3 Nanoparticules $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ , $M + N = 38$

Tout en considérant des systèmes de plus grande étendue spatiale que les agrégats mixtes présentés jusqu'à présent, nous revenons dans cette partie à des systèmes de taille finie, pour lesquels l'effet de surface joue un rôle encore plus grand. Nous considérons ainsi des particules de taille beaucoup plus importante dont les propriétés sont plus proches de celles des particules étudiées expérimentalement. Les particules pures  $\text{Rh}_N$  avec  $N \geq 40 - 50$  sont en effet à la limite de la disparition du magnétisme, contrairement aux petits agrégats avec  $N \leq 13$ . Comme nous l'avons mentionné lors du chapitre 3, une exploration exhaustive de l'espace des configurations n'est pas envisageable pour des raisons évidentes de coût calculatoire ; nous avons donc choisi une structure particulière à 38 atomes dont la géométrie polytétraédrique a été trouvée en bon accord avec des études structurales WAXS réalisées au CEMES [112]. Cet agrégat, qui possède en son cœur un environnement proche de l'environnement de type massif avec une coordinence voisine de 12, représente ainsi un bon modèle d'agrégat « expérimental ».

Comme pour les plus petits agrégats, une pré-relaxation avec  $E_{\text{cut}} = 260$  eV suivie d'une relaxation finale avec  $E_{\text{cut}} = 400$  eV ont été effectuées pour différentes valeurs du moment magnétique de spin total  $S_z$ . Une supercellule cubique de côté 20 Å a été utilisée pour éliminer les interactions entre répliques périodiques. Ceci conduit à des calculs extrêmement longs, ce qui

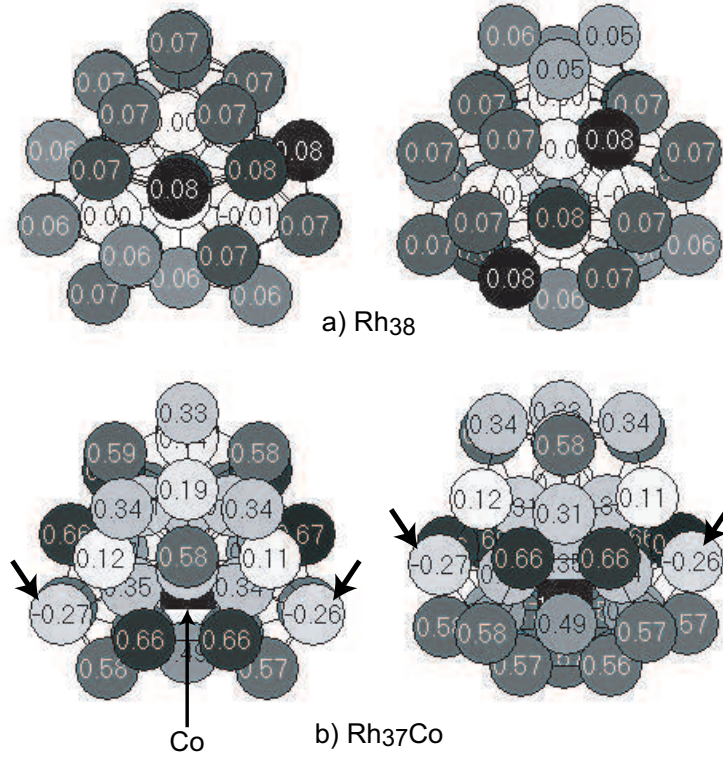


FIG. 6.23 – Distribution des moments magnétiques locaux pour les agrégats  $\text{Rh}_{38}$  de  $S_z = 2 \mu_B$  (haut) et  $\text{Rh}_{37}\text{Co}$  de  $S_z = 18 \mu_B$  (bas). Chaque particule est représentée sous deux angles différents. Dans le cas de  $\text{Rh}_{37}\text{Co}$ , la position de l'impureté de cobalt est indiquée par une flèche en trait fin. Les flèches en trait gras attirent l'attention sur les atomes Rh troisièmes voisins de Co porteurs d'un moment magnétique antiparallèle (négatif).

limite les investigations que nous pouvons faire sur ce type de grosse particule.

### 6.3.1 Agrégat pur $\text{Rh}_{38}$

Pour l'agrégat pur, nous obtenons après relaxation complète un moment magnétique de spin total optimal de  $S_z = 2 \mu_B$  (soit  $\bar{\mu}_{38} = 0.05 \mu_B/\text{atome}$ ). Cette faible valeur correspond au fait que cette taille de 38 atomes est proche de la taille critique de disparition du magnétisme des petites particules de rhodium ; Cox *et al.* [36] ont mesuré par exemple  $\bar{\mu}_{34} = 0.16 \pm 0.13 \mu_B/\text{atome}$ .

La géométrie relaxée et la distribution des moments magnétiques locaux sont illustrées en niveaux de gris sur la figure 6.23a. En raison de l'extension spatiale importante de la particule, 8 atomes avec une coordinence  $z = 12$  et 6 avec  $z = 10$  présentent un moment magnétique local nul ou extrêmement faible, proche du moment magnétique nul du massif : il s'agit du cœur représenté en couleurs claires sur la figure 6.23a. À l'inverse, l'agrégat possède une couronne superficielle (représentée en gris foncé) d'atomes fortement polarisés en spin : 12 atomes avec  $z = 6$  et 12 autres avec  $z = 4$  ont un moment local exalté  $\mu_{\text{Rh}} = 0.05\text{--}0.08 \mu_B$  résultant de l'effet de coordinence réduite à la surface.

### 6.3.2 Agrégat dopé Rh<sub>37</sub>Co

Pour examiner l'effet du dopage de cette particule par Co, nous considérons maintenant l'agrégat Rh<sub>37</sub>Co. Compte tenu du nombre d'isomères, l'optimisation complète d'une telle structure est difficilement envisageable. Nous avons donc tiré parti de nos conclusions sur l'étude des surfaces, et nous avons choisi de placer l'impureté de Co en site de subsurface de façon à maximiser sa coordinence locale ; vu la taille de la particule considérée, la tendance à la localisation en surface pour limiter la distorsion du réseau de la matrice hôte nous semble en effet beaucoup moins marquée que dans le cas d'une surface cristalline semi-infinie. La position retenue est indiquée sur la figure 6.23b. Des calculs avec une impureté en surface sont prévus pour appuyer ce choix.

La présence de l'impureté de Co au sein de la particule entraîne une remarquable augmentation du moment magnétique total de spin qui passe de  $S_z = 2 \mu_B$  pour Rh<sub>38</sub> à  $S_z = 18 \mu_B$  pour Rh<sub>37</sub>Co. Cette dernière valeur correspond à un moment moyen par atome élevé de  $\bar{\mu} = 0.47 \mu_B/\text{atome}$  dû à un accroissement notable des moments des atomes de Rh de  $0.42 \mu_B/\text{atome}$  résultant de la seule présence d'un unique atome Co magnétique. Alors que son moment intrinsèque s'élève seulement à  $\mu_{Co} = 1.56 \mu_B$  (approximativement la valeur du massif), l'atome Co se comporte ainsi comme un moment magnétique effectif géant de  $16 \mu_B$ .

La géométrie relaxée et la distribution des moments magnétiques locaux sont représentées sur la figure 6.23b. Du point de vue structural, la présence de l'atome Co entraîne une forte contraction de la particule dans son voisinage accompagnée d'une réorganisation des atomes Rh situés à l'autre extrémité de l'agrégat, qui prend ainsi une forme légèrement plus allongée. La variation d'énergie due à la relaxation s'élève à  $-37 \text{ meV/atome}$ . Les atomes Rh situés à la fois près de la surface et de Co possèdent les plus grands moments magnétiques de l'ordre de  $0.56\text{--}0.66 \mu_B/\text{atome}$ . Ceux situés en dessous de la surface et près de Co, ou à la surface et loin de Co, ont des moments plus faibles d'environ  $0.12\text{--}0.34 \mu_B$ .

La plus grande différence d'avec les tout petits agrégats mixtes provient de la présence à la surface de trois atomes Rh qui présentent un grand moment magnétique antiparallèle de  $-0.26$  à  $-0.27 \mu_B$ . Ces trois atomes Rh sont seconds voisins de l'impureté Co. Ce comportement se rapproche donc des oscillations des moments induits observées dans l'étude des multicouches  $3d/4d$  du chapitre 4 ; inobservé pour les petits agrégats, il est spécifique des grosses particules. Cette contribution négative réduit le moment magnétique total d'environ  $2 \mu_B$  et modère ainsi légèrement l'efficacité du dopage en Co. Cependant, l'exaltation induite reste néanmoins remarquable, même à très basse concentration en Co.

## 6.4 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre constituent un pas en direction des particules de taille expérimentale. Ils confirment les tendances que nous avons observées pour les tout petits agrégats : la présence de Co est à l'origine d'un moment induit significatif sur les atomes  $4d/5d$  voisins et entraîne généralement une exaltation remarquable du moment magnétique global de l'agrégat. Mais ces résultats mettent également en évidence des phénomènes inobservés jusqu'à ce stade, apparaissant dans les structures d'extension spatiale suffisante : le caractère oscillant du moment induit couplé avec sa décroissance conduit à des distributions magnétiques complexes ; la proximité de la surface induit une exaltation supplémentaire mais peut aussi conduire à des moments antiparallèles non négligeables, réduisant ainsi l'efficacité du dopage.

Notre étude des alliages de surface a montré également que les positions les plus favorables des impuretés de Co sont les sites de subsurface, suggérant ainsi la possibilité de structures présentant une couronne superficielle de Co entourant un cœur de Rh ou de Pt dans les particules synthétisées expérimentalement. Cette structure, couplée à de l'interdiffusion vraisemblable à

l'interface Co-Rh et Co-Pt (dont on a montré qu'elle augmente l'amplitude des moments magnétiques), semble particulièrement favorable à l'obtention de moments élevés, en bon accord avec les observations expérimentales.

# Conclusion et perspectives

PEU d'études *ab initio* ont été menées auparavant sur de tels agrégats mixtes, malgré un nombre croissant de résultats expérimentaux. Le calcul de la structure électronique de systèmes à base d'éléments de transition représente en effet un défi théorique considérable, notamment en raison de l'importance des effets d'échange et de corrélation qui demandent un niveau de description particulièrement élevé, et la possibilité d'états de basse énergie très proches de l'état fondamental qui complique sérieusement la détermination précise de celui-ci. La méthode de simulation *ab initio* mise en œuvre dans ce travail, reposant sur le formalisme théorique de la fonctionnelle de la densité, s'est révélée être une méthode d'investigation performante pour apporter un éclairage nouveau, en parfaite complémentarité avec l'expérience, sur les propriétés de nanoparticules d'alliages  $3d/4d$  et  $3d/5d$ .

Nos tests préliminaires sur les systèmes purs, des dimères aux solides massifs en passant par les surfaces et les petits agrégats, ont montré que la fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation PW91 issue de l'approximation du gradient généralisé, ainsi que les pseudopotentiels employés dans cette étude conduisent à des résultats en bon accord avec l'expérience et les calculs antérieurs, tant pour les propriétés structurales que magnétiques. A cette occasion, sur l'exemple de Co, Rh et Pt, nous avons pu déterminer l'influence de la coordinence locale. Sa diminution au sein des nano-objets se traduit par une contraction des distances interatomiques associée à une augmentation de la force des liaisons, et, du point de vue du magnétisme, par une exaltation remarquable des moments locaux. Nous avons également mis en évidence la différence de stabilité du magnétisme dans les agrégats  $3d$  purs d'une part, fortement magnétiques, et les agrégats  $4d$  et  $5d$  purs de l'autre pour lesquels le moment magnétique induit par la petite taille s'avère extrêmement dépendant de la géométrie adoptée.

L'effet de l'alliage d'un élément  $4d$  ou  $5d$  avec un élément  $3d$  tel que le cobalt a été d'abord étudié à l'échelle macroscopique, par l'étude de différentes phases massives, ordonnées ou non. Les comportements structuraux prédits en *ab initio* sont conformes aux déterminations expérimentales. L'alliage  $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$  forme une solution désordonnée quasi idéale sur presque toute la gamme de compositions ; le magnétisme induit à 0 K une légère tendance à la démixtion du côté riche en Co qui disparaît à température finie du fait des effets d'entropie configurationnelle. En revanche, l'alliage  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  montre une très forte tendance à l'ordre même à température nulle ; cette tendance à l'ordre est induite par le magnétisme, l'alliage non magnétique se comportant comme une solution solide désordonnée idéale. En ce qui concerne les propriétés magnétiques, l'alliage avec un élément  $3d$  tel que le cobalt se révèle être un moyen efficace pour induire des moments finis sur les atomes  $4d$  et  $5d$ , non magnétiques à l'état de solides purs macroscopiques, tandis que Co conserve un moment important même à très faible concentration. Nos calculs nous ont permis de relier les moments magnétiques à l'environnement atomique local : nous avons notamment observé que le moment magnétique porté par les atomes  $4d$  augmente quasi linéairement avec le nombre de premiers voisins Co, le désordre modérant quelque peu cette augmentation. L'étude de structures multicouches massives a mis en évidence que les moments induits présentent une évolution oscillante amortie, de type RKKY, avec la distance aux im-

puretés de cobalt magnétiques : ceci implique notamment la possibilité, essentiellement dans le cas de Rh, d'observer de forts moments induits antiparallèles à distance suffisante de Co, qui réduisent un peu l'exaltation apportée par la présence de l'élément  $3d$ .

Combinant effet de taille et effet d'alliage, nous nous sommes ensuite intéressés à de petits agrégats mixtes  $\text{Co}_M\text{Rh}_N$  et  $\text{Co}_M\text{Pt}_N$  comportant jusqu'à 13 atomes. Comme les agrégats purs, ceux-ci présentent une contraction notable des distances interatomiques par rapport aux solides massifs macroscopiques, et les géométries les plus stables sont généralement les plus compactes. De manière générale, les différences d'énergie entre les différents isomères apparaissent très faibles, ce qui n'exclut pas a priori leur coexistence dans les préparations expérimentales et justifie la détermination, non seulement des configurations d'équilibre, mais aussi des états métastables énergétiquement proches.

L'ordre chimique au sein des petits agrégats est piloté par une tendance très marquée à la formation préférentielle de liaisons hétéroatomiques, spécifique des systèmes présentant une coordinence réduite. Nos calculs ont également démontré le rôle des arguments stériques lorsque les éléments intervenant dans l'alliage ont des rayons atomiques très différents (ce qui est le cas des alliages considérés dans ce mémoire), et lorsque la géométrie plus compacte ne permet pas une relaxation facile autour des impuretés, comme dans le cas caractéristique de la structure icosaédrique, particulièrement répandue pour les agrégats métalliques.

Tous les agrégats mixtes s'avèrent être ferromagnétiques, avec des moments magnétiques réduits par rapport aux atomes isolés, mais sensiblement exaltés par rapport aux alliages massifs de même concentration, du fait de leur coordinence réduite. Même si, dans quelques très rares cas, le dopage en Co d'un agrégat  $4d$  ou  $5d$  peut entraîner une diminution de son moment magnétique par suite d'une contraction de la géométrie induite par l'accommodation des impuretés de Co (comme par exemple dans le cas des  $\text{Co}_M\text{Rh}_{13-M}$  icosaédriques centrés), nous observons généralement que la présence de cobalt au sein d'un agrégat de rhodium ou de platine induit le plus souvent une augmentation remarquable du moment magnétique total, même à très faible concentration en Co : dans certains cas, la présence d'une unique impureté Co provoque une exaltation magnétique qui peut dépasser sa contribution intrinsèque, comme dans le cas de  $\text{Rh}_4$  et  $\text{CoRh}_3$  tétraédriques où l'augmentation atteint  $1.5 \mu_B/\text{atome}$ . Cependant, la corrélation entre le dopage en Co et l'exaltation induite des moments magnétiques des atomes  $4d/5d$  se révèle être extrêmement complexe : si, dans les structures peu ou pas magnétiques, la substitution d'un ou de quelques atomes  $4d/5d$  par des atomes de Co entraîne une augmentation importante des moments magnétiques locaux, l'effet du dopage peut être masqué dans les géométries de haute symétrie dans lesquelles les agrégats  $4d$  et  $5d$  purs possèdent déjà un moment magnétique élevé : c'est le cas par exemple des particules  $\text{Rh}_7$  décaédriques ou  $\text{Pt}_5$ .

La très faible étendue spatiale de ces agrégats impose des conditions très particulières qui n'existent pas nécessairement dans les particules de taille expérimentale (quelques nanomètres de diamètre) : elle conduit en effet à une coordinence locale très réduite en tout point de l'agrégat ; de plus, dans les structures mixtes, tous les atomes Rh et Pt ont au moins un premier voisin  $3d$ , les concentrations minimales en élément magnétique considérées étant nécessairement importantes. Il nous est donc apparu extrêmement intéressant d'envisager des structures de plus grande étendue spatiale, susceptibles de révéler des phénomènes inobservables aux petites tailles.

Afin de faire un pas en direction des particules de taille expérimentale, nous avons donc examiné le dopage par Co de surfaces  $4d$  et  $5d$  non magnétiques. Le caractère oscillant de type RKKY des moments induits, notablement amplifiés au voisinage de la surface, conduit à une distribution complexe des moments magnétiques, avec des moments effectifs géants pouvant atteindre plus de  $4 \mu_B$ . L'existence des moments induits antiparallèles à plus grande distance de Co, inobservables dans les agrégats les plus petits, se traduit alors par une réduction modérée de l'exaltation, comme nous l'avons observé dans des particules-modèles à 38 atomes. Les positions les plus favorables des impuretés de Co sont les sites de subsurface, suggérant ainsi la possibilité

de structures présentant une couronne superficielle de Co entourant un cœur de Rh ou de Pt dans les particules synthétisées expérimentalement. Cette structure, couplée à de l'interdiffusion vraisemblable à l'interface Co-Rh et Co-Pt (dont on a montré qu'elle augmente l'amplitude des moments magnétiques), semble particulièrement favorable à l'obtention de moments élevés, en bon accord avec les observations expérimentales. Le moment magnétique extrapolé à  $x_{\text{Co}} = 0.5$  pour les particules icosaédriques à 13 atomes s'élève à  $1.62 \mu_B/\text{atome}$  soit  $3.24 \mu_B$  par paire CoRh; compte tenu de la diminution attendue de l'exaltation magnétique avec la taille, cette valeur est cohérente avec la valeur expérimentale,  $2.38 \mu_B$  par paire CoRh, mesurée sur des particules beaucoup plus grosses de 2 nm.

Cette étude théorique de divers systèmes mixtes Co/Rh et Co/Pt nous a permis de déterminer un certain nombre de tendances générales corrélant l'ordre chimique et structural à leurs propriétés magnétiques, inaccessibles simplement par l'expérience. Elle souligne par là l'intérêt d'une approche combinant observations expérimentales et simulation à l'échelle atomique.

Des études complémentaires sont en cours. En particulier, nos calculs *ab initio* contiennent tous les ingrédients nécessaires pour élaborer un modèle semi-empirique de cohésion à  $\mathcal{N}$  corps permettant la simulation de particules beaucoup plus grosses que celles considérées dans ce mémoire, via des techniques classiques comme la dynamique moléculaire ou l'algorithme de Monte Carlo Metropolis. La comparaison de nos calculs *ab initio* avec ou sans prise en compte du spin a en effet donné quelques arguments en faveur de la validité de calculs semi-empiriques où le magnétisme est partiellement pris en compte. Les premiers résultats obtenus dans le cas des systèmes Co-Rh [66] sont très concluants.

Par ailleurs, les considérations portant sur le magnétisme dans ce mémoire ont concerné le magnétisme de spin. Si celui-ci constitue la contribution majeure du moment magnétique des agrégats, l'étape suivante pour affiner la description des propriétés magnétiques des nanoparticules est maintenant la prise en compte dans les calculs du couplage spin-orbite : ceci permettra notamment d'accéder aux moments magnétiques orbitaux, que des études de type liaisons fortes ont déjà montrés être particulièrement importants dans les nano-objets magnétiques [76, 138]. D'autre part, il sera bien sûr intéressant d'estimer dans quelle mesure la présence d'atomes  $4d$  ou  $5d$  au sein des particules entraîne le développement d'anisotropies magnétiques accrues, comme l'ont montré les résultats expérimentaux. Ces investigations théoriques constitueront, à n'en pas douter, une source d'informations précieuse pour améliorer notre compréhension des mécanismes régissant le comportement des systèmes mixtes  $3d/4d$  et  $3d/5d$ .





## Annexe A

# Méthode des liaisons fortes

Il est maintenant communément admis que les propriétés de cohésion des métaux de transition et de leurs alliages résultent essentiellement de leur bande d'électrons  $d$  ( $\ell = 5$ ). Les électrons  $s$  sont complètement délocalisés et se comportent donc comme des électrons libres, mais la densité d'états correspondante est extrêmement faible : aussi ont-ils peu d'importance. C'est pourquoi nous nous concentrerons uniquement sur la bande  $d$  dans cette partie. Notre but est ici de déterminer dans un modèle simple l'énergie totale par atome, notamment la contribution attractive de l'énergie de bande  $E_{\text{bande}}^i$  définie pour chaque atome  $i$  par :

$$E_{\text{bande}}^i = \int_{-\infty}^{E_F} E n_i(E) dE \quad (\text{A.1})$$

où  $E_F$  est le niveau de Fermi déterminé par le remplissage de la bande et  $n_i(E)$  la densité d'états locale au site atomique  $i$ . Les considérations qui suivent ont pour objet de montrer comment il est possible d'obtenir une approximation, plus ou moins précise, de ce terme énergétique.

L'*approximation des liaisons fortes*, connue aussi sous le nom de *combinaison linéaire d'orbitales atomiques* (CLOA), consiste à écrire la fonction d'onde des électrons dans le solide comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées sur les atomes. Cette hypothèse ne devrait pas généralement permettre de décrire un métal, dans lequel les électrons de valence et de conduction sont délocalisés. Cependant, elle peut être raisonnablement utilisée dès lors que l'extension spatiale des orbitales est faible par rapport à la distance interatomique dans le solide, c'est-à-dire lorsqu'elles se recouvrent peu : la méthode des liaisons fortes s'applique ainsi avec succès dans le cas des métaux de transition ou des terres rares à bandes  $d$  ou  $f$  étroites (figure A.1).

### A.1 Hamiltonien en liaisons fortes

Nous considérons l'hamiltonien à un électron suivant des  $\mathcal{N}$  atomes, composé d'un terme d'énergie cinétique  $T$  et de la somme des potentiels atomiques  $V_k$  centrés sur les atomes  $k$  :

$$H = T + \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} V_k \quad (\text{A.2})$$

Nous introduisons les orbitales atomiques  $|i\lambda\rangle$  de chacun des sites  $i$  ( $i = 1..\mathcal{N}$ ) ;  $\lambda$  est le nombre quantique orbital ( $\lambda = 1..\ell$ ). Le recouvrement des orbitales étant supposé petit, celles-ci forment une base que nous prenons orthonormée et complète. Compte tenu du fait que chaque orbitale atomique obéit par construction à l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé

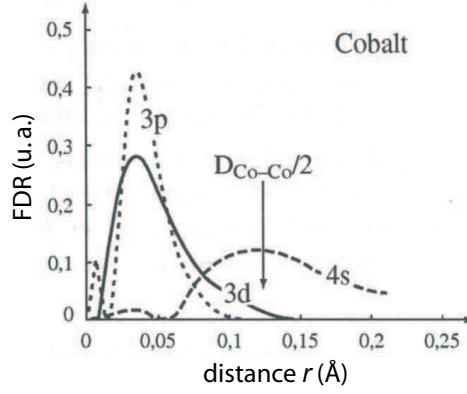


FIG. A.1 – Fonctions de distribution radiales (en unités arbitraires) des couches électroniques externes pour l'atome de cobalt. En trait plein : les électrons 3d, responsables du magnétisme (d'après [56]).

et dans la mesure où  $V_i$  est assimilable au potentiel d'un atome libre, les éléments de matrice de l'hamiltonien peuvent s'écrire :

$$\langle i\lambda|H|j\mu\rangle = \epsilon_{j\mu}\delta_{ij}\delta_{\lambda\mu} + \sum_{k \neq j} \langle i\lambda|V_k|j\mu\rangle \quad (\text{A.3})$$

où  $\epsilon_{j\lambda}$  est l'énergie du niveau électronique de l'atome  $j$  pour l'orbitale  $\mu$ . Le second terme est constitué d'intégrales à deux ou trois centres : ces dernières sont habituellement négligées devant les premières, qui, quant à elles, peuvent se limiter aux plus proches voisins du fait que les orbitales sont essentiellement localisées. Ainsi, parmi les éléments  $\langle i\lambda|V_k|j\mu\rangle$ , on ne conserve que ceux où  $k = i$ . Pour deux atomes  $i$  et  $j$  voisins, les éléments de matrice intra-atomiques sont donnés par :

$$\langle i\lambda|H|i\mu\rangle = \epsilon_{i\mu}\delta_{\lambda\mu} + \langle i\lambda|\sum_{k \neq i} V_k|i\mu\rangle \approx \epsilon_{i\mu}\delta_{\lambda\mu} \quad (\text{A.4})$$

Le second terme déplace simplement l'énergie  $\epsilon_{i\lambda}$  des niveaux atomiques ; il est généralement négligé devant le premier. Les éléments de matrice interatomiques s'expriment comme :

$$\langle i\lambda|H|j\mu\rangle = \langle i\lambda|V_i|j\mu\rangle = \beta_{ij}^{\lambda\mu} \quad (\text{A.5})$$

Ces intégrales, dites *intégrales de saut* ou de *transfert* s'interprètent bien physiquement dans la mesure où elles permettent aux électrons de « sauter » de site en site et d'une orbitale à l'autre dans le solide, responsables ainsi de la formation de la bande à partir des niveaux atomiques discrets. Elles s'expriment en fonction du vecteur  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  et d'un certain nombre d'intégrales indépendantes tabulées par Slater et Koster [178] telles  $dd\sigma$ ,  $dd\pi$  et  $dd\delta$ . La dépendance standard de ces paramètres est fréquemment prise en  $r^{-4}$  ou  $r^{-5}$ , mais une décroissance exponentielle est également largement utilisée.

## A.2 Densité d'états : méthode des moments

Pour déterminer la structure de bandes et en particulier la densité des états  $d$  qui nous intéresse, on peut, selon la méthode usuelle, résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les états propres  $|\phi_k\rangle$  comme combinaisons linéaires des orbitales atomiques  $|i\lambda\rangle$  :

$$H|\phi_k\rangle = E_k|\phi_k\rangle \quad (\text{A.6})$$

$$|\phi_k\rangle = \sum_{i\lambda} c_{i\lambda}^k |i\lambda\rangle \quad (\text{A.7})$$

Pour  $\mathcal{N}$  sites atomiques et  $\ell$  orbitales par atome, il y a  $\mathcal{N}\ell$  états, ce qui nous conduit à diagonaliser une matrice de taille  $\mathcal{N}\ell \times \mathcal{N}\ell$ . Dans le cas d'un cristal, les conditions périodiques permettent de simplifier ce système en un système linéaire de dimension  $\ell \times \ell$  en appliquant le théorème de Bloch. Les solutions pour l'énergie de ce système caractérisent la courbe de dispersion  $E(\mathbf{k})$  et la densité résultante.

Cependant, dans le cas d'un système de taille finie, tel un agrégat, ou comportant une surface, l'application du théorème de Bloch n'est plus possible. L'un des avantages du formalisme des liaisons fortes est de pouvoir caractériser la densité d'états dans l'espace direct, sans avoir à diagonaliser l'hamiltonien. Plusieurs techniques existent : dans la méthode de la fraction continue [191], on écrit  $n(E)$  sous la forme d'une fraction continue et on la définit par la donnée d'un certain nombre de coefficients intervenant dans la fraction continue. Nous présentons ici une méthode équivalente, la méthode des moments, qui donne lieu à une approximation couramment utilisée pour décrire la physique des éléments de transition.

Le moment d'ordre  $p$  de la densité d'états est défini par :

$$m^{(p)} = \int_{-\infty}^{+\infty} E^p n(E) dE \quad (\text{A.8})$$

Les moments contiennent toute l'information sur l'allure de  $n(E)$ , de son allure grossière pour les moments d'ordre les plus bas jusqu'à un niveau de détail de plus en plus précis pour les moments d'ordre supérieur :  $m^{(0)}$  est ainsi l'intégrale de la densité d'états sur toute la bande et représente à ce titre le nombre total d'états qu'elle contient,  $m^{(1)}$  est le centre de gravité de la bande par rapport à l'origine des énergies,  $m^{(2)}$  est son moment d'inertie et est donc relié à sa largeur,  $m^{(3)}$  renseigne sur son asymétrie,  $m^{(4)}$  sur son étalement, etc... La donnée de tous les moments définit entièrement la densité d'états grâce à la fonction caractéristique  $f(t)$  qui n'est autre que la transformée de Fourier de  $n(E)$ , comme le montre :

$$f(t) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-it)^p}{p!} m^{(p)} = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) e^{-itE} dE \quad (\text{A.9})$$

Pour utiliser pleinement l'avantage de ce formalisme pour décrire facilement l'environnement local dans l'espace direct, nous travaillons désormais sur la densité d'états locale projetée sur chaque site atomique  $i$ ,  $n_i(E)$ . Celle-ci s'écrit comme une somme de fonctions de Dirac centrées sur les énergies  $E_k$  des états électroniques, pondérées par la contribution correspondant à l'atome  $i$  :

$$n_i(E) = \sum_k \delta(E - E_k) \sum_{\lambda} \langle i\lambda | \phi_k \rangle \langle \phi_k | i\lambda \rangle \quad (\text{A.10})$$

Son moment d'ordre  $p$  s'écrit :

$$m_i^{(p)} = \int_{\text{bande}} E^p n_i(E) dE \quad (\text{A.11})$$

soit, en injectant l'expression de  $n_i(E)$  :

$$m_i^{(p)} = \int_{\text{bande}} \sum_k E^p \delta(E - E_k) \sum_{\lambda} \langle i\lambda | \phi_k \rangle \langle \phi_k | i\lambda \rangle dE \quad (\text{A.12})$$

ce qui, en utilisant la propriété de la fonction de Dirac, mène à :

$$m_i^{(p)} = \sum_k \sum_{\lambda} \langle i\lambda | \phi_k \rangle E_k^p \langle \phi_k | i\lambda \rangle \quad (\text{A.13})$$

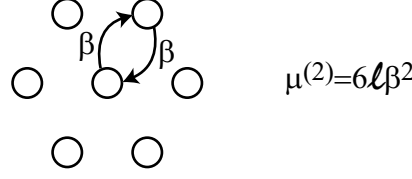


FIG. A.2 – Calcul du moment d'ordre 2 dans le cas de la monocouche (111).

Compte tenu de l'autre expression de l'hamiltonien :

$$H = \sum_k |\phi_k\rangle E_k \langle \phi_k| \quad (\text{A.14})$$

nous obtenons alors :

$$m_i^{(p)} = \sum_{\lambda} \langle i\lambda | H^p | i\lambda \rangle \quad (\text{A.15})$$

Ainsi,  $m_i^{(0)} = \ell$  représente le nombre d'états pour l'atome  $i$ ,  $m_i^{(1)} = \sum_{\lambda} \langle i\lambda | H | i\lambda \rangle = \sum_{\lambda} \epsilon_{i\lambda}$  est le centre de gravité de la bande que nous prendrons comme référence des énergies par la suite. Pour calculer les moments d'ordre supérieur, nous utilisons le fait que les  $|i\lambda\rangle$  forment une base complète et introduisons  $p$  relations de fermeture. Ainsi, nous arrivons à :

$$m_i^{(p)} = \sum_{\lambda} \sum_{j\mu, k\alpha, \dots} \langle i\lambda | H | j\mu \rangle \langle j\mu | H | k\alpha \rangle \langle k\alpha | H | \dots H | i\lambda \rangle \quad (\text{A.16})$$

Comme dans notre modèle aux premiers voisins, seuls les atomes  $j$  premiers voisins de l'atome  $i$  ont des éléments de matrice  $\langle i\lambda | H | j\mu \rangle$  non nuls, cette somme fait apparaître  $m_i^{(p)}$  comme une *somme sur tous les chemins fermés de  $p$  sauts partant de chacun des sites  $i$  et orbitales  $\lambda$  et y revenant*, y compris les sauts sur le même site mais entre deux orbitales atomiques. Par conséquent, si on dispose d'une expression de l'énergie de bande en fonction des premiers moments de la densité d'états, on pourra essentiellement utiliser les mêmes algorithmes que ceux utilisés pour le calcul de sommes interatomiques. Cette expression constitue le *théorème des moments* [44] qui relie la densité d'états locale à la topologie de l'environnement atomique local.

En utilisant la forme explicite de l'hamiltonien en liaisons fortes, cette expression fournit en outre une relation simple entre le moment d'ordre  $p$ , les niveaux d'énergie atomiques et les intégrales de saut. En particulier, notons l'expression de  $m_i^{(2)}$  qui s'écrit :

$$m_i^{(2)} = \sum_{\lambda, j \neq i, \mu \neq \lambda} (\beta_{ij}^{\lambda\mu})^2 \quad (\text{A.17})$$

Pour des structures simples telles que celles envisagées dans le début de ce mémoire, comme celui de la monocouche (111) illustré sur la figure A.2, cette relation devient :

$$m_i^{(2)} = z\ell\beta^2 \quad (\text{A.18})$$

où  $z$  est la coordinence de chaque site atomique et  $\beta$  représente l'intégrale de saut moyenne entre les états  $d$ , définie par :

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{z\ell} \sum_{\lambda, j \neq i, \mu \neq \lambda} (\beta_{ij}^{\lambda\mu})^2} \quad (\text{A.19})$$

Ayant ainsi relié les différents moments de la densité d'états à l'environnement local dans l'espace direct, il est alors possible de calculer directement  $n_i(E)$  via l'équation A.9.

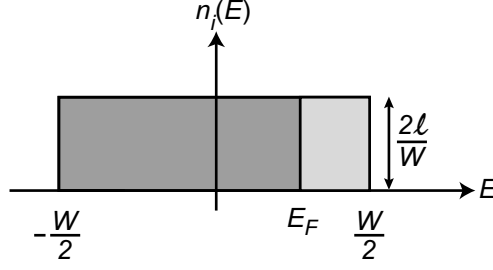


FIG. A.3 – Forme rectangulaire utilisée pour modéliser la densité d'états dans l'approximation au second moment.

### A.3 Approximation au second moment

Or, il a été montré que nombre de quantités structurales et thermodynamiques sont uniquement reliées à des propriétés simples de la densité d'états électroniques  $n(E)$  [57], notamment sa largeur  $W$ . C'est le cas par exemple des énergies de cohésion expérimentales des métaux de transition qui apparaissent approximativement proportionnelles à  $W$  [2].

Puisque les quantités d'intérêt ici ne dépendent pas de la structure détaillée de la densité d'états, on peut se contenter de modéliser son allure grossière par la donnée de quelques moments d'ordre faible seulement : l'*approximation au second moment* consiste à caractériser  $n_i(E)$  en se limitant aux moments  $m_p$  d'ordre inférieur ou égal à 2. Physiquement, cela revient à l'assimiler à une fonction simple centrée sur la même énergie et possédant la même largeur  $W$ . Un choix communément effectué est de prendre une fonction rectangulaire illustrée sur la figure A.3, et de prendre l'origine des énergies au milieu de bande. La bande  $d$  devant contenir  $2\ell$  états  $d$  pour  $n_d$  électrons par atome (le facteur 2 tient compte de la dégénérescence en spin<sup>1</sup>), la hauteur du rectangle est  $2\ell/W$  ( $\ell = 5$ ). Dans ces conditions, l'énergie attractive de bande s'écrit :

$$E_{\text{bande}}^i = \int_{-W/2}^{E_F} E \frac{2\ell}{W} dE = -\frac{W}{4\ell} n_d (2\ell - n_d) \quad (\text{A.20})$$

où le niveau de Fermi  $E_F$  est défini par le remplissage de la bande :

$$n_d = \int_{-W/2}^{E_F} \frac{2\ell}{W} dE = -\frac{2\ell}{W} (E_F + \frac{W}{2}) \quad (\text{A.21})$$

Pour relier l'expression de  $E_{\text{bande}}^i$ , notamment  $W$ , à l'environnement local — et en particulier à la coordinence — nous calculons le second moment de  $n_i(E)$  qui, dans l'approximation rectangulaire, s'écrit :

$$m^{(2)} = \frac{\ell}{12} W^2 \quad (\text{A.22})$$

Compte tenu de l'équation A.17 reliant par ailleurs  $m^{(2)}$  à l'environnement local, nous obtenons l'expression de la largeur de bande  $W$  :

$$W = \sqrt{\frac{12}{\ell} \sum_{\lambda, j \neq i, \mu \neq \lambda} (\beta_{ij}^{\lambda\mu})^2} \quad (\text{A.23})$$

Il nous faut maintenant introduire une expression fonctionnelle de  $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$  en fonction de la distance interatomique. Une décroissance exponentielle est couramment utilisée, et nous posons

<sup>1</sup>nous supposons ici le matériau non magnétique.

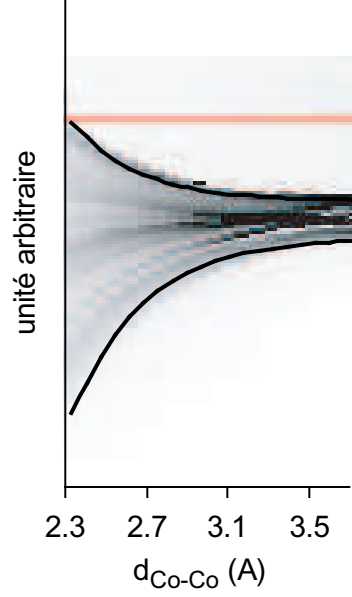


FIG. A.4 – Ajustement de la largeur de bande  $W$  de Co cfc en fonction de la distance interatomique  $d_{\text{Co-Co}}$ . La figure en niveaux de gris représente l'évolution de la densité d'états totale de Co cfc en fonction de  $d_{\text{Co-Co}}$  et est tirée de la figure 3.5. Un bon ajustement est obtenu avec une fonction de type exponentiel  $W_\ell = W_\ell^0 e^{-r/r_\ell}$ , avec une longueur caractéristique  $r_\ell \approx 0.49 \text{ \AA}$ .

alors, avec la notation de Cleri et Rosato [35] :

$$\beta_{ij}^{\lambda\mu}(r) = \beta_0^{\lambda\mu} e^{-q(\frac{r_{ij}}{d_0}-1)} \quad (\text{A.24})$$

où  $\beta_0^{\lambda\mu}$ ,  $q$  sont deux paramètres à ajuster, et  $d_0$  est usuellement prise égale à la distance interatomique d'équilibre du cristal massif. La figure A.4 montre que le modèle de décroissance exponentielle est satisfaisant ; la faible longueur caractéristique observée (environ  $0.5 \text{ \AA}$ ) montre que la décroissance est très rapide, légitimant ainsi le modèle d'interaction aux premiers voisins que nous avons considéré.

Regroupant toutes les constantes dans un unique paramètre  $\xi$ , nous obtenons in fine l'expression de l'énergie de bande au site  $i$ , qui est bien un terme attractif :

$$E_{\text{bande}}^i = -\xi \sqrt{\sum_j e^{-2q(\frac{r_{ij}}{d_0}-1)}} \quad (\text{A.25})$$

Finalement, l'énergie totale par atome est obtenue en ajoutant au terme attractif de bande un terme répulsif provenant de la répulsion des nuages électroniques et des électrons de cœur, et qui assure la stabilité du réseau. Comme il s'agit là d'une interaction locale de courte portée, nous la prendrons sous forme d'interactions de paires, forme qui a en outre l'avantage de la simplicité. Une forme courante est le potentiel de Born-Mayer, de paramètres  $A$  et  $p$  :

$$E_{\text{rep}}^i = A \sum_j e^{-p(\frac{r_{ij}}{d_0}-1)} \quad (\text{A.26})$$

En conclusion, l'énergie totale au site  $i$  est donnée par l'expression suivante :

$$E_{\text{tot}}^i = -\xi \sqrt{\sum_j e^{-2q(\frac{r_{ij}}{d_0}-1)}} + A \sum_j e^{-p(\frac{r_{ij}}{d_0}-1)} \quad (\text{A.27})$$

avec les quatre paramètres suivants :  $A$  et  $\xi$  (en eV),  $p$  et  $q$  (sans dimension). Cette expression permet l'élaboration d'un potentiel d'interaction semi-empirique en ajustant ces paramètres à un certain nombre de grandeurs mesurées ou calculées par ailleurs (par exemple en *ab initio*), comme par exemple l'énergie de cohésion du cristal massif, ses constantes élastiques, l'énergie de surface, etc...

L'approximation au second moment contient une grosse part de la physique sous-tendant les propriétés des métaux de transition, notamment ce qui concerne l'évolution de la distance interatomique d'équilibre avec la dimensionalité. A ce propos, nous reportons le lecteur à notre analyse présentée au chapitre 3. En particulier, la non-linéarité du terme attractif faisant intervenir une racine carrée est à l'origine des effets à  $\mathcal{N}$  corps impossibles à reproduire avec un simple modèle d'interaction de paires.

Cette approximation semble cependant inadaptée à une description énergétique satisfaisante des métaux nobles ou de transition, pour laquelle l'inclusion de moments d'ordre supérieur apparaît a priori nécessaire. Cette approximation appliquée telle quelle (c'est-à-dire dans un modèle restreint aux premiers voisins) échoue en général à reproduire les stabilités relatives des phases cfc/hcp/bcc. En fait, il faut aller jusqu'à l'inclusion de  $m^{(5)}$  pour résoudre ce problème.

Cleri et Rosato ont cependant montré [35] qu'une simple extension de ce modèle au delà des premiers voisins offre un accord très satisfaisant avec les grandeurs énergétiques expérimentales, sans qu'il y ait besoin de prendre en compte plus de moments dans le calcul de la densité d'états, ou de permettre plus de degrés de liberté lors de l'ajustement. L'extension proposée consiste à considérer davantage de couches de voisins dans les sommations des exponentielles apparaissant dans  $E_{\text{tot}}^i$  ; nos tests [51] ont montré qu'une portée des interactions limitée à 5 couches de voisins représente un bon compromis entre précision des résultats et temps de calcul.





## Annexe B

# Entropie de configuration d'un alliage désordonné

DANS cet annexe, nous dérivons le terme d'entropie de configuration  $S_c$  apparaissant à température finie dans l'expression de l'énergie libre  $F$  d'un alliage  $A_{x_A}B_{1-x_A}$  complètement désordonné :

$$F(T, V, N, x_A) = E(T, V, N, x_A) - TS_c(V, N, x_A) \quad (B.1)$$

La prise en compte de la seule entropie de configuration  $S_c$  dans l'énergie libre revient à supposer notamment que la contribution vibrationnelle à l'entropie est indépendante de la composition.

La valeur de  $S_c$  est donnée par la formule de Boltzmann :

$$S_c = k_B \ln \Omega(\mathcal{N}_A, \mathcal{N}_B) \quad (B.2)$$

où  $\Omega(\mathcal{N}_A, \mathcal{N}_B)$  est le nombre de configurations pouvant être formées par les  $\mathcal{N}_A$  atomes A et  $\mathcal{N}_B$  atomes B constituant le système. En supposant pour la solution désordonnée que les différents états de composition  $x_A$  donnée sont équiprobables,  $\Omega(\mathcal{N}_A, \mathcal{N}_B)$  est simplement donné par le nombre de façons de choisir  $\mathcal{N}_A$  atomes parmi  $\mathcal{N} = \mathcal{N}_A + \mathcal{N}_B$  atomes au total, soit :

$$\Omega(\mathcal{N}_A, \mathcal{N}_B) = \frac{(\mathcal{N}_A + \mathcal{N}_B)!}{\mathcal{N}_A! \mathcal{N}_B!} \quad (B.3)$$

En appliquant la formule de Stirling  $\ln N! \approx N \ln N - N$  valable pour  $N$  grand, il vient :

$$\frac{S_c}{k_B} = \ln [(\mathcal{N}_A + \mathcal{N}_B)!] - \ln [\mathcal{N}_A!] - \ln [\mathcal{N}_B!] \quad (B.4)$$

$$\approx (\mathcal{N}_A + \mathcal{N}_B) \ln (\mathcal{N}_A + \mathcal{N}_B) - \mathcal{N}_A \ln \mathcal{N}_A - \mathcal{N}_B \ln \mathcal{N}_B \quad (B.5)$$

$$\approx - \left[ \mathcal{N}_A \ln \frac{\mathcal{N}_A}{\mathcal{N}_A + \mathcal{N}_B} + \mathcal{N}_B \ln \frac{\mathcal{N}_B}{\mathcal{N}_A + \mathcal{N}_B} \right] \quad (B.6)$$

En divisant par le nombre total d'atomes  $\mathcal{N} = \mathcal{N}_A + \mathcal{N}_B$ , et en introduisant les concentrations atomiques, nous obtenons alors l'expression de l'entropie de configuration par atome  $s_c$  :

$$s_c = -k_B [x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln (1 - x_A)] \quad (B.7)$$

Dans l'énergie de cohésion (que nous avons prise par convention positive dans ce travail), ceci se traduit par un terme stabilisant positif par atome égal à :

$$E_{S_c}(x_A, T) = k_B T s_c = -k_B T [x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln (1 - x_A)] \quad (B.8)$$

Son évolution avec la composition est représentée sur la figure B.1 pour quelques températures ; nul pour les compositions pures (pour lesquelles un seul état existe), il présente un maximum absolu pour la composition équiatomique.

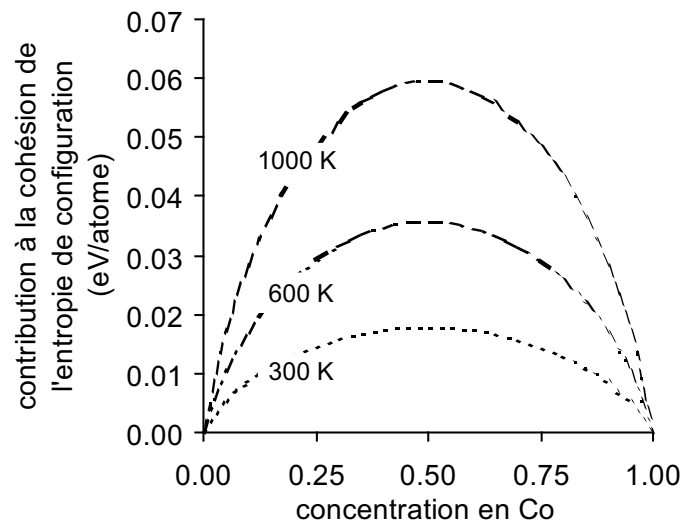


FIG. B.1 – Contribution de l'entropie de configuration  $E_{S_c}(x_A, T)$  à l'énergie de cohésion pour un alliage  $A_{x_A}B_{1-x_A}$  complètement désordonné, en fonction de la composition et pour différentes températures.

# Liste des figures

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1  | Les nanostructures, systèmes intermédiaires entre atome et solide. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                      | 10 |
| 1.2  | Proportion d'atomes de surface en fonction du nombre total d'atomes d'une particule. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                    | 10 |
| 1.3  | Série des cuboctaèdres de 2 à 5 couches (13 à 309 atomes). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                              | 11 |
| 1.4  | Série des icosaèdres de 2 à 4 couches (13 à 147 atomes). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                | 11 |
| 1.5  | Substrat pour l'enregistrement magnétique longitudinal conventionnel. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                   | 12 |
| 1.6  | Evolution des densités de stockage des disques durs. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 13 |
| 1.7  | Illustration schématique d'un disque magnétique quantique. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                              | 15 |
| 1.8  | Image de microscopie électronique à balayage d'un réseau de grains métalliques atteignant une densité surfacique de 0.25 Tbit/in <sup>2</sup> . . . . .                                                                                                                                                                                         | 15 |
| 1.9  | Moment magnétique effectif mesuré par atome $\mu_N^{\text{eff}}$ en fonction du champ magnétique appliqué, pour différentes tailles d'agrégats de Co (d'après [26]). . . . .                                                                                                                                                                    | 17 |
| 1.10 | Moment magnétique moyen par atome mesuré pour de petits agrégats de nickel, cobalt et fer en fonction de leur taille, à basse température (d'après [17]). . . . .                                                                                                                                                                               | 18 |
| 1.11 | Moment magnétique moyen par atome mesuré pour de petits agrégats Rh <sub>N</sub> en fonction de leur taille $N$ , à basse température (d'après [36]). . . . .                                                                                                                                                                                   | 19 |
| 1.12 | Energie d'anisotropie magnétique par atome $K_u \propto k_B T_B / N$ en $\mu\text{eV}/\text{atome}$ et rapport $\mu_L/\mu_S$ des moments orbital $\mu_L$ et de spin $\mu_S$ en fonction du nombre d'atomes $N$ ou du taux de couverture en Co, pour des îlots de Co hauts de deux couches atomiques déposés sur Au(111) (d'après [55]). . . . . | 20 |
| 1.13 | Moment magnétique moyen par atome pour les nanoparticules Co/Rh, mesuré à 5 T (losanges noirs) et à 32 T (triangles noirs). . . . .                                                                                                                                                                                                             | 22 |
| 1.14 | Différents outils théoriques utilisés en simulation à l'échelle atomique. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                               | 24 |
| 2.1  | Deux représentations de la densité électronique de l'agrégat Rh-Rh-Co linéaire dans son état fondamental. . . . .                                                                                                                                                                                                                               | 29 |
| 2.2  | Schéma de résolution autocohérente du cycle de calcul électronique. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                     | 31 |
| 2.3  | Utilisation de conditions aux limites périodiques pour modéliser un cristal infini. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                     | 38 |
| 2.4  | Convergence en points $\mathbf{k}$ pour une maille primitive de Rh fcc, à $E_{\text{cut}}$ fixé. . . . .                                                                                                                                                                                                                                        | 40 |
| 2.5  | Illustration d'une mauvaise convergence du cycle autocohérent électronique. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                             | 41 |
| 2.6  | Convergence en $\sigma$ dans le cas d'un <i>smearing</i> gaussien. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                      | 41 |
| 2.7  | Influence de l'énergie de cut-off $E_{\text{cut}}$ et de la taille de la cellule de simulation sur le nombre d'ondes planes utilisées. . . . .                                                                                                                                                                                                  | 42 |
| 2.8  | Convergence en $E_{\text{cut}}$ pour une maille primitive de Rh fcc. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                    | 43 |
| 2.9  | Illustration schématique de la notion de pseudopotentiel. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                               | 45 |
| 2.10 | Utilisation de conditions aux limites périodiques pour la modélisation de divers systèmes non périodiques. . . . .                                                                                                                                                                                                                              | 46 |
| 2.11 | Etudes de convergence pour Rh <sub>2</sub> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 47 |
| 2.12 | Potentiel électrostatique moyen dans la direction $z$ autour d'un agrégat Co <sub>13</sub> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                            | 48 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.13 | Potentiel électrostatique moyen dans la direction $z$ normale à un slab de 6 couches de Rh fcc (111). . . . .                                                                                                                         | 49  |
| 2.14 | Optimisation géométrique de Rh fcc par ajustement de la courbe $E = f(a)$ . . . . .                                                                                                                                                   | 50  |
| 2.15 | Optimisation géométrique de Rh <sub>2</sub> par l'algorithme du gradient conjugué. . . . .                                                                                                                                            | 51  |
| 2.16 | Optimisation géométrique et base d'ondes planes inadaptée. . . . .                                                                                                                                                                    | 52  |
| 3.1  | Structure électronique calculée de l'atome Co isolé. . . . .                                                                                                                                                                          | 55  |
| 3.2  | Structure électronique calculée des atomes Rh et Pt isolés. . . . .                                                                                                                                                                   | 56  |
| 3.3  | Convergence $\sigma \rightarrow 0$ pour l'atome Co isolé. . . . .                                                                                                                                                                     | 57  |
| 3.4  | Influence de la variation de distance interatomique sur l'énergie totale et le moment magnétique local, pour divers systèmes à base de Co de différentes dimensionalités. . . . .                                                     | 59  |
| 3.5  | Formation des bandes électroniques lors de la formation du cristal Co massif (calculs <i>ab initio</i> ). . . . .                                                                                                                     | 60  |
| 3.6  | Influence de la variation de distance interatomique sur l'énergie totale et le moment magnétique local, pour divers systèmes à base de Co et Rh de différentes dimensionalités, avec ou sans prise en compte du magnétisme. . . . .   | 61  |
| 3.7  | Formation des bandes électroniques lors de la formation du cristal Rh massif (calculs <i>ab initio</i> ). . . . .                                                                                                                     | 63  |
| 3.8  | Evolution du moment magnétique local $\mu_M$ , de la distance interatomique $d_{M-M}$ et de l'énergie de cohésion $E_{coh}$ en fonction de la coordinence locale $z$ , pour quelques systèmes simples à base de Co, Rh et Pt. . . . . | 64  |
| 3.9  | Illustration du critère de Stoner. . . . .                                                                                                                                                                                            | 67  |
| 3.10 | Principe de la détermination de l'énergie de surface de Rh fcc (111). . . . .                                                                                                                                                         | 74  |
| 3.11 | Densités d'états locales des surfaces de Co fcc (111) et (100), en fonction de la profondeur dans la surface. . . . .                                                                                                                 | 78  |
| 3.12 | Profil des moments magnétiques locaux pour les surfaces de Co fcc (111) et (100). . . . .                                                                                                                                             | 79  |
| 3.13 | Géométries d'agrégats utilisées dans notre travail. . . . .                                                                                                                                                                           | 81  |
| 3.14 | Evolution schématique de l'énergie de cohésion en fonction du moment magnétique total de spin . . . . .                                                                                                                               | 84  |
| 3.15 | Energie de cohésion de quelques agrégats purs Co <sub>N</sub> et Rh <sub>N</sub> en fonction du moment magnétique de spin imposé lors de la relaxation géométrique. . . . .                                                           | 85  |
| 3.16 | Energie de cohésion de Co <sub>13</sub> et Rh <sub>13</sub> en fonction du moment magnétique de spin imposé lors de la relaxation géométrique. . . . .                                                                                | 86  |
| 3.17 | Propriétés calculées de petits agrégats Co <sub>N</sub> ( $2 \leq N \leq 13$ ) les plus stables. . . . .                                                                                                                              | 87  |
| 3.18 | Géométries optimales des agrégats Co <sub>N</sub> déterminées par Rodríguez-López <i>et al.</i> [164]. . . . .                                                                                                                        | 90  |
| 3.19 | Propriétés calculées de petits agrégats Rh <sub>N</sub> ( $2 \leq N \leq 13$ ) les plus stables. . . . .                                                                                                                              | 93  |
| 3.20 | Géométrie relaxée de l'agrégat Rh <sub>38</sub> et coordinences atomiques locales. . . . .                                                                                                                                            | 95  |
| 3.21 | Propriétés calculées des petits agrégats Pt <sub>N</sub> ( $N \leq 13$ ) les plus stables. . . . .                                                                                                                                    | 96  |
| 3.22 | Récapitulatif de nos résultats pour les trois types d'agrégats purs Co <sub>N</sub> , Rh <sub>N</sub> et Pt <sub>N</sub> . . . . .                                                                                                    | 98  |
| 3.23 | Coordinence moyenne au sein des structures d'équilibre en fonction de la taille de l'agrégat. . . . .                                                                                                                                 | 98  |
| 3.24 | Modèle utilisé pour le calcul de la coordinence moyenne et proportions calculées des atomes de surface et de cœur. . . . .                                                                                                            | 100 |
| 3.25 | Changement de structure électronique entraîné par la distorsion de Jahn-Teller Co <sub>4</sub> carré parfait $\rightarrow$ Co <sub>4</sub> losange. . . . .                                                                           | 101 |
| 4.1  | Diagrammes de phase des composés CoRh et CoPt selon [106] et [116]. . . . .                                                                                                                                                           | 104 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2  | Les différentes structures dérivées de la structure cubique utilisées dans notre étude des alliages massifs ordonnés. . . . .                                                                                                     | 104 |
| 4.3  | Moment magnétique moyen $\bar{\mu}$ de saturation et local $\bar{\mu}_{\text{Pt}}$ mesurés dans les alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc ordonnés et désordonnés, en fonction de la composition $x$ (d'après [169]). . . . . | 105 |
| 4.4  | Expérience de spectroscopie par photoémission sur des tricouches $\text{Co}/\text{Rh}/\text{Co}(0001)$ élaborés par MBE (d'après [159]). . . . .                                                                                  | 106 |
| 4.5  | Moments magnétiques de Co et Rh déterminés par XMCD sur des multicouches $\text{Co}/\text{Rh}(001)$ (d'après [187]). . . . .                                                                                                      | 108 |
| 4.6  | Comparaison entre le moment magnétique des atomes Pt mesuré par XMCD par Geissler <i>et al.</i> [72] et calculé dans le formalisme LMTO-LDA par Ederer <i>et al.</i> [59] pour le système $\text{Co}_2\text{Pt}_{13}$ . . . . .   | 108 |
| 4.7  | Les deux structures cfc désordonnées utilisées dans notre étude des alliages massifs. . . . .                                                                                                                                     | 110 |
| 4.8  | Exemple de supercellules $1 \times 1 \times 12$ utilisées pour la description de multicouches $\text{Co}_1\text{Rh}_n$ de différentes périodicités ( $n = 5, 3, 2$ ). . . . .                                                     | 111 |
| 4.9  | Influence de diverses approximations sur les propriétés calculées des alliages $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ ordonnés. . . . .                                                                                                     | 113 |
| 4.10 | Energie de cohésion des alliages $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ en fonction de la composition. . . . .                                                                                                                              | 115 |
| 4.11 | Prise en compte de l'entropie de configuration dans l'énergie libre de cohésion des alliages multicouches magnétiques $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ . . . . .                                                                      | 116 |
| 4.12 | Distances interplanaires $d_{111}$ dans l'alliage multicouche $\text{Co}_1\text{Rh}_{14}$ cfc. . . . .                                                                                                                            | 117 |
| 4.13 | Influence de la prise en compte du magnétisme sur les propriétés énergétiques des alliages $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ cfc ordonnés. . . . .                                                                                     | 118 |
| 4.14 | Moment magnétique moyen des alliages $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ en fonction de la composition. . . . .                                                                                                                          | 119 |
| 4.15 | Moments magnétiques locaux des alliages $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ en fonction de la composition. . . . .                                                                                                                       | 120 |
| 4.16 | Influence du désordre sur les moments magnétiques locaux dans les alliages cfc $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ . . . . .                                                                                                             | 121 |
| 4.17 | Influence de la coordinence locale sur les moments magnétiques locaux dans les alliages cfc $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ . . . . .                                                                                                | 122 |
| 4.18 | Ajustement analytique du moment magnétique moyen dérivé de l'analyse locale. . . . .                                                                                                                                              | 123 |
| 4.19 | Influence de la distance aux impuretés Co sur les moments magnétiques locaux induits sur Rh. . . . .                                                                                                                              | 124 |
| 4.20 | Profil des moments magnétiques induits sur les atomes de Rh en fonction de leur distance à la monocouche de $\text{Co}(111)$ , dans le cas des multicouches $\text{Co}_1\text{Rh}_n$ (111) ( $n = 1 - 5, 8, 14$ ). . . . .        | 126 |
| 4.21 | Propriétés magnétiques des multicouches $\text{Co}_1\text{Rh}_n$ cfc riches en Rh ( $n = 1 - 5, 8, 14$ ) en fonction de la concentration en Co. . . . .                                                                           | 127 |
| 4.22 | Propriétés des alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ordonnés les plus stables, calculées dans diverses approximations. . . . .                                                                                                   | 128 |
| 4.23 | Comparaison des alliages magnétiques $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ordonnés les plus stables à différentes concentrations. . . . .                                                                 | 129 |
| 4.24 | Influence de la distance aux impuretés Co sur les moments magnétiques locaux induits sur Pt. . . . .                                                                                                                              | 131 |
| 4.25 | Comparaison du profil des moments magnétiques induits sur les atomes Rh et Pt en fonction de leur distance à la monocouche de Co. . . . .                                                                                         | 132 |
| 5.1  | Transfert de densité électronique engendré lors de la formation du dimère Co-Rh à partir des atomes isolés. . . . .                                                                                                               | 134 |
| 5.2  | Energie de cohésion et moment magnétique moyen par atome des petits agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ avec $M + N = 3, 4$ les plus stables, en fonction de la concentration en Co. . . . .                                        | 136 |

|      |                                                                                                                                                                                                                            |     |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3  | Propriétés magnétiques et structurales des tétramères $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ mixtes les plus stables. . . . .                                                                                                            | 137 |
| 5.4  | Propriétés magnétiques et structurales des tétramères $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ mixtes non magnétiques. . . . .                                                                                                             | 137 |
| 5.5  | Distribution des moments magnétiques locaux et distances interatomiques pour les agrégats $\text{Rh}_3$ et $\text{Rh}_2\text{Co}$ linéaires optimisés ou contraints. . . . .                                               | 139 |
| 5.6  | Niveaux électroniques de Kohn-Sham de spins $\uparrow$ et $\downarrow$ pour $\text{Rh}_3$ and $\text{CoRh}_2$ dans différentes configurations. . . . .                                                                     | 139 |
| 5.7  | Energie de cohésion et moment magnétique moyen par atome des petits agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ avec $M + N = 5, 6$ en fonction de la concentration en Co. . . . .                                                   | 140 |
| 5.8  | Géométrie, énergie de cohésion, moments magnétiques totaux et locaux pour les isomères $\text{Co}_M\text{Rh}_{6-M}$ les plus stables. . . . .                                                                              | 141 |
| 5.9  | Energie de cohésion et moment magnétique moyen des agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_{7-M}$ en fonction du nombre $M$ d'atomes Co, pour toutes les structures envisagées. . . . .                                             | 142 |
| 5.10 | Energie de cohésion et moment magnétique moyen par atome des petits agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ avec $M + N = 7$ les plus stables, en fonction de la concentration en Co. . . . .                                    | 142 |
| 5.11 | Géométrie, énergie de cohésion, moments magnétiques totaux et locaux pour les différents isomères décaédriques optimisés $\text{Co}_M\text{Rh}_{7-M}$ . . . . .                                                            | 144 |
| 5.12 | Distances interatomiques au sien des agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_{7-M}$ décaédriques optimisés. . . . .                                                                                                                 | 145 |
| 5.13 | Moments magnétiques locaux $\bar{\mu}_{\text{Co}}$ et $\bar{\mu}_{\text{Rh}}$ en fonction de la concentration en Co, dans le cas des agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_{7-M}$ des séries décaédrique et octaédrique. . . . .  | 146 |
| 5.14 | Moments magnétiques locaux $\bar{\mu}_{\text{Co}}$ et $\bar{\mu}_{\text{Rh}}$ en fonction de la coordinence en Co, dans le cas des agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_{7-M}$ les plus stables de la série décaédrique. . . . . | 146 |
| 5.15 | Energie de cohésion et moment magnétique moyen par atome des petits agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ icosaédriques avec $M + N = 13$ en fonction de la concentration en Co. . . . .                                       | 147 |
| 5.16 | Géométrie, énergie de cohésion, moments magnétiques totaux et locaux pour les isomères icosaédriques riches en Rh optimisés $\text{Co}_M\text{Rh}_{13-M}$ ( $M = 1 - 4$ ). . . . .                                         | 149 |
| 5.17 | Géométrie, énergie de cohésion, moments magnétiques totaux et locaux pour les isomères icosaédriques optimisés proches de la composition équiatomique $\text{Co}_M\text{Rh}_{13-M}$ ( $M = 6, 7$ ). . . . .                | 150 |
| 5.18 | Géométrie, énergie de cohésion, moments magnétiques totaux et locaux pour les isomères icosaédriques riches en Co optimisés $\text{Co}_M\text{Rh}_{13-M}$ ( $M = 10 - 13$ ). . . . .                                       | 151 |
| 5.19 | Dopage des agrégats icosaédriques : passage $\text{Rh}_{13} \rightarrow \text{CoRh}_{12}$ et $\text{Co}_{13} \rightarrow \text{Co}_{12}\text{Rh}$ . . . . .                                                                | 152 |
| 5.20 | Moments magnétiques locaux $\bar{\mu}_{\text{Co}}$ et $\bar{\mu}_{\text{Rh}}$ en fonction de la coordinence en Co, dans le cas des agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_{13-M}$ icosaédriques les plus stables. . . . .          | 154 |
| 5.21 | Energie de cohésion et moment magnétique moyen par atome des petits agrégats $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ avec $M + N = 3, 4$ les plus stables, en fonction de la concentration en Co. . . . .                                 | 155 |
| 5.22 | Propriétés magnétiques et structurales des tétramères mixtes $\text{Co}_M\text{Rh}_{4-M}$ et $\text{Co}_M\text{Pt}_{4-M}$ les plus stables. . . . .                                                                        | 156 |
| 5.23 | Energie de cohésion et moment magnétique moyen par atome des petits agrégats $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ avec $M + N = 5, 6, 7$ en fonction de la concentration en Co. . . . .                                                | 158 |
| 5.24 | Géométrie, énergie de cohésion, moments magnétiques totaux et locaux pour les isomères $\text{Co}_M\text{Pt}_{6-M}$ les plus stables. . . . .                                                                              | 159 |
| 5.25 | Evolution comparée des distances interatomiques moyennes au sein des agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ et $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ en fonction de la taille. . . . .                                                       | 160 |
| 5.26 | Evolution comparée de l'énergie de cohésion des agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ et $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ en fonction de la composition, pour les différentes tailles considérées. . . . .                             | 160 |
| 5.27 | Energie d'excès des agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ et $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ en fonction de la composition, pour les différentes tailles envisagées. . . . .                                                          | 161 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.28 | Evolution comparée du moment magnétique moyen des agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ et $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ en fonction de la composition, pour les différentes tailles considérées. . . . .                                           | 163 |
| 5.29 | Evolution comparée du moment magnétique moyen des agrégats $\text{Co}_M\text{Rh}_N$ et $\text{Co}_M\text{Pt}_N$ en fonction de la taille, pour les particules pures et pour les compositions extrapolées à $x_{\text{Co}} = 0.5$ . . . . . | 164 |
| 6.1  | Illustration schématique de la géométrie de slab utilisée. . . . .                                                                                                                                                                         | 169 |
| 6.2  | Transfert de densité électronique totale $\Delta\rho$ et contributions par spin lors de l'adsorption de la monocouche de Co sur la surface de Rh cfc (111). . . . .                                                                        | 171 |
| 6.3  | Energie d'adsorption de la monocouche de Co pour différentes profondeurs au sein de la surface de Rh. . . . .                                                                                                                              | 173 |
| 6.4  | Distances interplanaires pour différentes positions de la monocouche de Co au sein de la surface de Rh. . . . .                                                                                                                            | 173 |
| 6.5  | Moment magnétique par atome Co dans la monocouche en fonction de sa position dans la surface de Rh. . . . .                                                                                                                                | 174 |
| 6.6  | Profil des moments magnétiques locaux au sein de la surface Rh(111) dopée, en fonction de la position de la monocouche de Co. . . . .                                                                                                      | 175 |
| 6.7  | Moment magnétique induit sur les atomes Rh en fonction de leur distance à la monocouche de Co. . . . .                                                                                                                                     | 176 |
| 6.8  | Moment magnétique effectif par atome Co en fonction de la position de la monocouche de Co. . . . .                                                                                                                                         | 177 |
| 6.9  | Energie de formation des alliages Co-Rh de surface en fonction de la composition intracouche et de la position de la couche dopée. . . . .                                                                                                 | 179 |
| 6.10 | Géométrie des alliages de surface relaxés de symétrie $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ possédant une concentration intracouche en Co $x_{\text{Co}} = 1/7$ . . . . .                                                                             | 181 |
| 6.11 | Géométrie des alliages de surface relaxés de symétrie $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ possédant une concentration intracouche en Co $x_{\text{Co}} = 1/3$ . . . . .                                                                             | 182 |
| 6.12 | Moment magnétique local des impuretés de Co dans la surface de Rh cfc (111), en fonction de la concentration de Co et pour diverses profondeurs dans la surface. . . . .                                                                   | 183 |
| 6.13 | Moments magnétiques locaux au sein des alliages de surface de symétrie $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ ( $x_{\text{Co}} = 1/7$ ), pour différentes positions des impuretés de Co dans le slab. . . . .                                          | 185 |
| 6.14 | Moment magnétique local des atomes Rh en fonction du nombre de premiers voisins Co, selon leur position dans la surface. . . . .                                                                                                           | 186 |
| 6.15 | Moment magnétique local et effectif des impuretés Co en fonction de la concentration en Co dans la couche dopée et de la position de cette dernière dans la surface de Rh. . . . .                                                         | 186 |
| 6.16 | Décalage d'échange local des bandes $3d$ de Co et Rh en fonction du moment magnétique local. . . . .                                                                                                                                       | 187 |
| 6.17 | Energie d'adsorption de la monocouche de Co à différentes profondeurs dans le slab de Rh ou Pt . . . . .                                                                                                                                   | 188 |
| 6.18 | Distances interplanaires au sein du slab Pt(111) relaxé, pour les différentes positions de la monocouche de Co. . . . .                                                                                                                    | 189 |
| 6.19 | Moment magnétique dans la monocouche de Co en fonction de sa position dans le slab de Rh et Pt. . . . .                                                                                                                                    | 190 |
| 6.20 | Profil des moments magnétiques locaux au sein de la surface Pt(111) dopée, en fonction de la position de la monocouche de Co. . . . .                                                                                                      | 191 |
| 6.21 | Moment magnétique induit sur les atomes Pt en fonction de leur distance à la monocouche de Co. . . . .                                                                                                                                     | 192 |



|      |                                                                                                                                                                                    |     |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.22 | Moment magnétique local et effectif des impuretés Co en fonction de la concentration en Co dans la couche dopée et de la position de cette dernière dans la surface de Pt. . . . . | 193 |
| 6.23 | Distribution des moments magnétiques locaux pour les agrégats $\text{Rh}_{38}$ de $S_z = 2 \mu_B$ et $\text{Rh}_{37}\text{Co}$ de $S_z = 18 \mu_B$ . . . . .                       | 194 |
| A.1  | Fonctions de distribution radiales des couches électroniques externes pour l'atome Co. . . . .                                                                                     | 202 |
| A.2  | Calcul du moment d'ordre 2 dans le cas de la monocouche (111). . . . .                                                                                                             | 204 |
| A.3  | Forme rectangulaire utilisée pour modéliser la densité d'états dans l'approximation au second moment. . . . .                                                                      | 205 |
| A.4  | Ajustement de la largeur de bande $W$ de Co cfc en fonction de la distance interatomique $d_{\text{Co-Co}}$ . . . . .                                                              | 206 |
| B.1  | Contribution de l'entropie de configuration $E_{S_c}(x_A, T)$ à l'énergie de cohésion pour un alliage $\text{A}_{x_A}\text{B}_{1-x_A}$ complètement désordonné. . . . .            | 210 |

# Liste des tableaux

|      |                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.1  | Données magnétiques expérimentales sur les particules Co/Rh (environ 150 à 200 atomes) stabilisées dans une matrice polymère (d'après [214]). . . . .                                                                              | 21  |
| 1.2  | Données magnétiques expérimentales sur les particules Co/Pt (environ 100 à 200 atomes) stabilisées dans une matrice polymère (d'après [60]). . . . .                                                                               | 23  |
| 2.1  | Influence du maillage de la zone de Brillouin sur le temps de calcul. . . . .                                                                                                                                                      | 43  |
| 2.2  | Taille des cellules cubiques utilisées dans nos simulations en fonction de la taille des agrégats. . . . .                                                                                                                         | 46  |
| 3.1  | Quelques données expérimentales sur les éléments étudiés [101]. . . . .                                                                                                                                                            | 54  |
| 3.2  | Paramètres de l'ajustement de la courbe d'énergie totale de Co et Rh cfc en fonction de la distance interatomique, dans un modèle de liaisons fortes dans l'approximation au second moment restreint aux premiers voisins. . . . . | 65  |
| 3.3  | Paramètres de différentes phases cristallines de cobalt calculés dans différentes approximations. . . . .                                                                                                                          | 70  |
| 3.4  | Paramètres de différentes phases cristallines de rhodium calculés dans différentes approximations. . . . .                                                                                                                         | 71  |
| 3.5  | Paramètres de différentes phases cristallines de platine calculés dans différentes approximations. . . . .                                                                                                                         | 72  |
| 3.6  | Energies totales et énergies de surface calculées pour Rh cfc (111). . . . .                                                                                                                                                       | 74  |
| 3.7  | Energies de surface pour les différentes surfaces considérées. . . . .                                                                                                                                                             | 75  |
| 3.8  | Validité du modèle des liaisons coupées et du modèle de liaisons fortes en $\sqrt{z}$ pour les surfaces (111) et (100) de Rh, Pt et Co cfc. . . . .                                                                                | 76  |
| 3.9  | Paramètres structuraux calculés pour les différentes surfaces considérées. . . . .                                                                                                                                                 | 77  |
| 3.10 | Propriétés calculées de petits agrégats $\text{Co}_N$ ( $2 \leq N \leq 6$ ) les plus stables. . . . .                                                                                                                              | 83  |
| 3.11 | Propriétés calculées de petits agrégats $\text{Co}_N$ ( $N = 7, 13$ ) les plus stables (suite). . . . .                                                                                                                            | 84  |
| 3.12 | Propriétés calculées de petits agrégats $\text{Rh}_N$ ( $2 \leq N \leq 4$ ) les plus stables. . . . .                                                                                                                              | 91  |
| 3.13 | Propriétés calculées de petits agrégats $\text{Rh}_N$ ( $N = 5 - 7, 13, 38$ ) les plus stables (suite). . . . .                                                                                                                    | 92  |
| 3.14 | Propriétés calculées des petits agrégats $\text{Pt}_N$ ( $N \leq 13$ ) les plus stables. . . . .                                                                                                                                   | 97  |
| 4.1  | Influence de diverses approximations sur les propriétés calculées des alliages $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ ordonnés. . . . .                                                                                                      | 112 |
| 4.2  | Energies de cohésion $E_{coh}$ calculées des différents systèmes $\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ . . . . .                                                                                                                        | 114 |
| 4.3  | Paramètres structuraux des différentes structures $\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ cfc considérées. . . . .                                                                                                                        | 117 |
| 4.4  | Résultats de l'ajustement des moments induits sur les atomes de Rh au sein de $\text{Co}_1\text{Rh}_{14}$ par une fonction oscillante de type RKKY. . . . .                                                                        | 125 |
| 4.5  | Energie d'excès $E_{xs}$ de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ par rapport à la solution idéale désordonnée en fonction de la concentration $x_{\text{Co}}$ en Co. . . . .                                                     | 126 |

|     |                                                                                                                                                                                                                  |     |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.6 | Résultats de l'ajustement des moments induits sur les atomes de Pt par la monocouche de Co dans $\text{Co}_1\text{Pt}_{17}$ par une fonction oscillante de type RKKY. . . . .                                    | 130 |
| 5.1 | Des dimères aux cristaux massifs. . . . .                                                                                                                                                                        | 134 |
| 6.1 | Paramètres énergétiques et structuraux de Co, Rh et Pt pilotant la ségrégation de surface. . . . .                                                                                                               | 167 |
| 6.2 | Influence de la coordinence et de la distance interatomique sur le moment magnétique par atome de Co. . . . .                                                                                                    | 170 |
| 6.3 | Coût énergétique du transfert de la monocouche de Co de l'intérieur du massif au voisinage de la surface de Rh. . . . .                                                                                          | 173 |
| 6.4 | Supercellules et maillage de Monkhorst-Pack de la première zone de Brillouin utilisés pour l'étude des alliages de surface. . . . .                                                                              | 178 |
| 6.5 | Energie de ségrégation de surface $E_{seg}(\text{Co/Rh}(111))$ d'une impureté de Co dans une matrice de Rh, en fonction de sa position précise au voisinage de la surface. .                                     | 183 |
| 6.6 | Energie de ségrégation de surface $E_{seg}(\text{Co/M}(111))$ (M=Rh, Pt) d'une monocouche de Co dans une matrice d'élément $4d$ ou $5d$ , en fonction de sa position précise au voisinage de la surface. . . . . | 189 |

# Bibliographie

- [1] F. Aguilera-Granja, J. Rodríguez-López, K. Michaelian, E. Berlanga-Ramírez et A. Vega. *Phys. Rev. B* **66**, 224410, 2002.
- [2] G. Allan et M. Lannoo. *Surf. Sci.* **89**, 142, 1979.
- [3] P. Andreazza et al. *communication privée* 2004.
- [4] A. N. Andriotis et M. Menon. *Phys. Rev. B* **57**, 10069, 1998.
- [5] A. Ankudinov, J. Rehr, J. Low et S. Bare. *J. Chem. Phys.* **116**, 1911, 2002.
- [6] E. Aprà et A. Fortunelli. *J. Mol. Struct. : THEOCHEM* **501-502**, 251, 2000.
- [7] S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. Deng, et L. A. Bloomfield. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1441, 1996.
- [8] M. Asato, A. Settels, T. Hoshino, T. Asada, S. Blügel, R. Zeller et P. Dederichs. *Phys. Rev. B* **60**, 5202, 1999.
- [9] K. Balasubramanian et D. Liao. *J. Phys. Chem.* **93**, 3989, 1989.
- [10] W. Baltensberger et J. Helman. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2954, 1990.
- [11] C. J. Barden, J. C. Rienstra-Kiracofe et H. F. Schaefer. *J. Chem. Phys.* **113**(2), 690, 2000.
- [12] R. Baudoing-Savois, P. Dolle, Y. Gauthier, M. Saint-Lager, M. D. Santis et V. Jahns. *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, 8355, 1999.
- [13] A. Becke. *J. Chem. Phys.* **84**, 8524, 1986.
- [14] A. Becke. *Phys. Rev. A* **38**, 3098, 1988.
- [15] A. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 1372, 1993.
- [16] C. Becker et J. Hafner. *Phys. Rev. B* **50**, 3913, 1994.
- [17] I. Billas, A. Châtelain et W. de Heer. *Science* **265**, 1682, 1994.
- [18] I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Châtelain et W. A. de Heer. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4067, 1993.
- [19] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach et W. Zinn. *Phys. Rev. B* **39**, 4828, 1989.
- [20] P. Bloechl. *Phys. Rev. B* **50**, 17953, 1994.
- [21] J. Boettger. *Phys. Rev. B* **49**, 16798, 1994.
- [22] J. Brice. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 105, 1985.
- [23] W. Brown. *Phys. Rev. B* **130**, 1677, 1963.
- [24] P. Bruno et C. Chappert. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1602, 1991.
- [25] P. Bruno et C. Chappert. *Phys. Rev. B* **46**, 261, 1992.
- [26] J. P. Bucher, D. C. Douglass et L. A. Bloomfield. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3052, 1991.
- [27] J. Bugnard, Y. Gauthier et R. Baudoing-Savois. *Surf. Sci.* **344**, 42, 1995.
- [28] M. Castro, C. Jamorski et D. R. Salahub. *Chem. Phys. Lett.* **271**, 133, 1997.
- [29] D. Ceperley et B. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 466, 1980.

- [30] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin et F. Sette. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152, 1995.
- [31] C. Chien, E. Blaisten-Barojas et M. Pederson. *Phys. Rev. A* **58**, 2196, 1998.
- [32] J. Cho et M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1299, 1997.
- [33] S. Chou, P. Krauss et L. Kong. *J. Appl. Phys.* **79**, 6101, 1996.
- [34] X. Chuanyun, Y. Jinlong, D. Kaiming et W. Kelin. *Phys. Rev. B* **55**, 3677, 1997.
- [35] F. Cleri et V. Rosato. *Phys. Rev. B* **48**, 22, 1993.
- [36] A. Cox, J. Louderback, S. Apsel et L. Bloomfield. *Phys. Rev. B* **49**, 12295, 1994.
- [37] A. J. Cox, J. G. Louderback et L. A. Bloomfield. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 923, 1993.
- [38] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfen et A. Kaldor. *Phys. Rev. B* **32**, 7290, 1985.
- [39] J. Crangle. *Philos. Mag.* **46**, 499, 1955.
- [40] Z. Crljen, P. Lazić, D. Sokcević et R. Brako. *Phys. Rev. B* **68**, 195411, 2003.
- [41] L. Curtiss, K. Raghavachari, G. Trucks et J. Pople. *J. Chem. Phys.* **94**, 7221, 1991.
- [42] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. Redfern et J. Pople. *J. Chem. Phys.* **106**, 1063, 1997.
- [43] L. A. Curtiss, P. Redfern, K. Raghavachari et J. Pople. *J. Chem. Phys.* **109**, 42, 1998.
- [44] F. Cyrot-Lackmann. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1235, 1968.
- [45] D. Dai et K. Balasubramanian. *Chem. Phys. Lett.* **195**, 207, 1992.
- [46] D. Dai et K. Balasubramanian. *J. Chem. Phys.* **103**, 648, 1995.
- [47] K. Das et K. Balasubramanian. *J. Chem. Phys.* **93**, 625, 1990.
- [48] F. Dassenoy et al. *J. Chem. Phys.* **112**, 8137, 2000.
- [49] W. A. de Heer, P. Milani et A. Chatelain. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 488, 1990.
- [50] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans et D. Everett. *Surface Tension and Adsorption* (Wiley, New York, 1966).
- [51] S. Dennler. *Etude par simulation numérique de nanoparticules de cobalt*. Stage de fin d'études, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Paris, 2000.
- [52] A. Dinia, S. Zoll, M. Gester, D. Stoeffler, J. Jay, K. Ounadjela, H. van den Berg et H. Rakoto. *Eur. Phys. J. B* **5**, 203, 1998.
- [53] D. Douglass, J. Bucher et L. Bloomfield. *Phys. Rev. B* **45**, 6341, 1992.
- [54] D. C. Douglass, A. J. Cox, J. P. Bucher et L. A. Bloomfield. *Phys. Rev. B* **47**, 12874, 1993.
- [55] H. Dürr et al. *Phys. Rev. B* **59**, R701, 1999.
- [56] E. du Trémolet de Lacheisserie (Presses Universitaires de Grenoble, 2001).
- [57] F. Ducastelle. *J. Phys. (Paris)* **31**, 1055, 1978.
- [58] V. Dupuis, L. Favre, S. Stanescu, J. Tuillon-Combes, E. Bernstein et A. Perez. *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, S2231, 2004.
- [59] C. Ederer, M. Komelj, M. Fähnle et G. Schütz. *Phys. Rev. B* **66**, 094413, 2002.
- [60] T. O. Ely, C. Pan, C. Amiens, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M. Casanove, A. Mosset, M. Respaud et J. Broto. *J. Phys. Chem. B* **104**, 695, 2000.
- [61] M. Filatov et W. Thiel. *Phys. Rev. A* **57**, 189, 1998.
- [62] R. Félix-Medina, J. Dorantes-Dávila et G. Pastor. *Phys. Rev. B* **67**, 094430, 2003.
- [63] A. Fortunelli. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **493**, 233, 1999.

- [64] S. Fox et H. Jansen. *Phys. Rev. B* **60**, 4397, 1999.
- [65] J. Friedel. *Advan. Phys.* **3**, 446, 1954.
- [66] M. Fromen. *Etude expérimentale et modélisation de la structure de nanoparticules magnétiques : des particules isolées aux assemblages*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2003.
- [67] I. Galanakis, N. Papanikolaou et P. Dederichs. *Surf. Sci.* **511**, 1, 2002.
- [68] R. Galicia. *Rev. Mex. Fis.* **32**, 51, 1985.
- [69] Y. Gauthier et R. Baudoing. *Segregation and Related Phenomena*, p. 169 (1990).
- [70] F. Gautier, F. Ducastelle et J. Giner. *Philos. Mag.* **31**, 1373, 1975.
- [71] E. Gebhardt et W. Koster. *Z. Metallkunde* **32**, 253, 1940.
- [72] J. Geissler, E. Goering, M. Justen, F. Weigand, G. Schütz, J. Langer, D. Schmitz, H. Malletta et R. Mattheis. *Phys. Rev. B* **65**, 020405, 2001.
- [73] K. Gingerich et D. Cocke. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1**, 536, 1972.
- [74] A. Goldoni, A. Baraldi, G. Comelli, S. Lizzit et G. Paolucci. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3156, 1999.
- [75] J. Guevara, F. Parisi, A. Llois et M. Weissmann. *Phys. Rev. B* **55**, 13283, 1997.
- [76] R. Guirado-López, J. Dorantes-Dávila et G. Pastor. *Eur. Phys. J. D* 2003.
- [77] O. Gunnarsson et B. Lundqvist. *Phys. Rev. B* **13**, 4274, 1976.
- [78] J. Hafner. *Acta Mater.* **48**, 71, 2000.
- [79] D. Hales, C. Su, L. Lian et P. Armentrout. *J. Chem. Phys.* **100**, 1049, 1994.
- [80] M. Hansen. *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill Book Company Inc., New-York Toronto London, 1958).
- [81] M. Harada et H. Dexpert. *J. Phys. Chem.* **100**, 565, 1996.
- [82] G. Harp, S. Parkin, W. O'Brien et B. Tanner. *Phys. Rev. B* **51**, 12037, 1995.
- [83] S. Hengrasmee, K. Mitchell, P. Watson et J. White. *Can. J. Phys.* **58**, 200, 1980.
- [84] F. Herman, J. P. van Dyke et I. B. Ortenburger. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 807, 1969.
- [85] F. J. Himpsel. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2363, 1991.
- [86] R. Hirschl, Y. Jeanvoine, G. Kresse et J. Hafner. *Surf. Sci.* **482-485**, 712, 2001.
- [87] P. Hohenberg et W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864, 1964.
- [88] F. Illas, J. Rubio, J. Canellas et J. Ricart. *J. Phys. Chem.* **93**, 2603, 1990.
- [89] H. Jamieson. *J. Phys. F : Met. Phys.* **5**, 1021, 1975.
- [90] C. Jamorski, A. Martinez, M. Castro et D. R. Salahub. *Phys. Rev. B* **55**, 10905, 1997.
- [91] J. Jellinek et E. Krissinel. *Theory of Atomic and Molecular Clusters* (1999).
- [92] P. Jemmer et P. Knowles. *Phys. Rev. A* **51**, 3571, 1995.
- [93] P. Jensen, S. Mukherjee et K. Bennemann. *Z. Phys. D* **21**, 349, 1991.
- [94] Y. Jinlong, X. Chuanyun, X. Shangda et W. Kelin. *Phys. Rev. B* **48**, 12155, 1993.
- [95] Y. Jinlong, F. Toigo et W. Kelin. *Phys. Rev. B* **50**(11), 7915, 1994.
- [96] Y. Jinlong, F. Toigo, W. Kelin et Z. Manhong. *Phys. Rev. B* **50**(10), 7173, 1994.
- [97] R. Jones et O. Gunnarsson. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689, 1989.
- [98] A. Kant et B. Strauss. *J. Chem. Phys.* **41**, 3806, 1964.
- [99] T. Kasuya. *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)* **16**, 45, 1956.

- [100] S. N. Khanna et S. Linderoth. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 742, 1991.
- [101] C. Kittel. *Physique de l'état solide* (7ème édition, Dunod, Paris, 1998).
- [102] R. Kodama. *J. Mag. Mag. Mater.* **200**, 359, 1999.
- [103] W. Kohn. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253, 1999.
- [104] W. Kohn, A. Becke et R. Parr. *J. Phys. Chem.* **100**, 12974, 1996.
- [105] W. Kohn et L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133, 1965.
- [106] W. Koster et E. Horn. *Z. Metallkunde* **43**, 444, 1952.
- [107] G. Kresse et J. Furthmüller. *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15, 1996.
- [108] G. Kresse et J. Hafner. *J. Phys. Cond. Matt.* **6**, 8245, 1994.
- [109] G. Kresse et D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758, 1999.
- [110] M. Körling et J. Häglund. *Phys. Rev. B* **45**, 13293, 1992.
- [111] S. Kurth, J. Perdew et P. Blaha. *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 889, 1999.
- [112] P. Lecante. *communication privée* 2003.
- [113] C. Lee, W. Yang et R. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785, 1988.
- [114] K. Lee, J. Callaway, K. Kwong, R. Tang et A. Ziegler. *Phys. Rev. B* **31**, 1796, 1985.
- [115] K. Lee, J. Callaway, K. Wong, R. Tang et A. Ziegler. *Phys. Rev. B* **31**, 1796, 1985.
- [116] C. Leroux, M. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden et F. Hinz. *J. Phys. F : Met. Phys.* **18**, 2033, 1988.
- [117] T. Leung *et al.* *Phys. Rev. B* **44**, 2923, 1991.
- [118] L. Lewis. *Chem. Rev.* **93**, 2693, 1993.
- [119] Z. Li et B. Gu. *Phys. Rev. B* **47**, 13611, 1993.
- [120] Z. Li, J. Yu, K. Ohno et Y. Kawazoe. *J. Phys. : Condens. Matt.* **7**, 47, 1995.
- [121] C.-J. Lin et G. Gorman. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1600, 1992.
- [122] J. Lohau, A. Moser, C. Rettner, M. Best et B. Terris. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 990, 2001.
- [123] T. Martin. *Physics Reports* **273**, 199, 1996.
- [124] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M. V. Hove et G. Somorjai. *Surf. Sci.* **325**, 207, 1994.
- [125] M. McHenry et D. Laughlin. *Acta Mater.* **48**, 223, 2000.
- [126] D. McLachlan. *Acta Met.* **5**, 111, 1975.
- [127] M. Methfessel, D. Hennig et M. Scheffler. *Phys. Rev. B* **46**, 4816, 1992.
- [128] F. Mezier et A. Paoletti. *Phys. Rev.* **143**, 365, 1966.
- [129] K. Miura, H. Kimura, et S. Imanaga. *Phys. Rev. B* **50**, 10335, 1994.
- [130] P. Mlynarski, M. Iglesias, M. Pereiro, D. Baldomir et L. Wojtczak. *Vacuum* **54**(1-4), 151, 1999.
- [131] H. Monkhorst et J. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188, 1976.
- [132] J. Moodera, L. Kinder, T. Wong et R. Meservey. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273, 1995.
- [133] M. Morse. *Chem. Rev.* **86**, 1049, 1986.
- [134] S. Nayak, S. Weber, P. Jena, K. Wildberger, R. Zeller, P. Dederichs, V. Stepanyuk et W. Hergert. *Phys. Rev. B* **56**, 8849, 1997.
- [135] L. Néel. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **228**, 664, 1949.
- [136] R. Neumann et N. Handy. *Chem. Phys. Lett.* **266**, 16, 1997.

- [137] L. Nordström et D. Singh. *J. Appl. Phys.* **79**, 4515, 1996.
- [138] M. M. noz Navia, J. Dorantes-Dávila et G. Pastor. *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, 1, 2004.
- [139] S. Ostanin, V. Popescu et H. Ebert. *J. Phys. : Condens. Matter* **13**, 3895, 2001.
- [140] R. Parr et W. Yang. *Density-Functional theory of atoms and molecules* (Clarendon Press, Oxford, 1989).
- [141] G. Pastor, J. Dorantes-Dávila et K. Bennemann. *Physica B* **149**, 22, 1988.
- [142] G. M. Pastor, J. Dorantes-Dávila et K. H. Bennemann. *Phys. Rev. B* **40**, 7642, 1989.
- [143] D. Paudyal, T. Saha-Dasgupta et A. Mookerjee. *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, 2317, 2004.
- [144] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias et J. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045, 1992.
- [145] J. Perdew. *Phys. Rev. B* **33**, 8822, 1986.
- [146] J. Perdew. *Phys. Rev. B* **34**, 7406, 1986. Erratum.
- [147] J. Perdew. *Electronic structure of solids '91* (Academic Press, Berlin, 1991).
- [148] J. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865, 1996.
- [149] J. Perdew, K. Burke et Y. Wang. *Phys. Rev. B* **54**, 16533, 1996.
- [150] J. Perdew, M. Ernzerhof et K. Burke. *J. Chem. Phys.* **105**, 9982, 1996.
- [151] J. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke et A. Savin. *Int. J. Quantum Chem.* **61**, 197, 1997.
- [152] J. Perdew et *et al.* *Phys. Rev. B* **46**, 6671, 1992.
- [153] J. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et P. Blaha. *Phys. Rev. Lett* **82**, 2544, 1999.
- [154] J. Perdew et Y. Wang. *Phys. Rev. B* **33**, 8800, 1986.
- [155] J. Perdew et Y. Wang. *Phys. Rev. B* **40**, 3399, 1986.
- [156] J. Perdew et A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048, 1981.
- [157] D. Pettifor. *J. Phys. F* **8**, 219, 1978.
- [158] W. Pickett. *Comp. Phys. Rep.* **9**, 115, 1988.
- [159] A. Rampe, D. Hartmann, W. Weber, S. Popovic, M. Reese et G. Güntherodt. *Phys. Rev. B* **51**, 3230, 1995.
- [160] N. Ramsey. *Molecular beams* (Clarendon, Oxford, 1956).
- [161] B. Rao, S. R. de Debiaggi et P. Jena. *Phys. Rev. B* **64**, 024418, 2001.
- [162] B. Reddy, S. Nayak, S. Khanna, B. Rao et P. Jena. *Phys. Rev. B* **59**, 5214, 1999.
- [163] B. V. Reddy, S. N. Khanna et B. I. Dunlap. *Phys. Rev. Lett.* **70**(21), 3323, 1993.
- [164] J. Rodríguez-López, F. Aguilera-Granja, K. Michaelian et A. Vega. *Phys. Rev. B* **67**, 174413, 2003.
- [165] A. Ruban, H. Skriver et J. Nørskov. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1240, 1998.
- [166] A. Ruban, H. Skriver et J. Nørskov. *Phys. Rev. B* **59**, 15990, 1999.
- [167] M. Ruderman et C. Kittel. *Phys. Rev.* **96**, 99, 1954.
- [168] D. Salahub et R. Messmer. *Surf. Sci.* **106**, 415, 1981.
- [169] J. Sanchez, J. Morán-López, C. Leroux et M. Cadeville. *J. Phys. C : Solid State Phys.* **21**, L1091, 1988.
- [170] R. Saniryanov, K. Cho, M. Larsson, W. Nix et B. Clemens. *J. Magn. Magn. Mat.* **258**, 365, 2003.



- [171] G. Schmid, M. Harms, J. Malm, J. Bovin, H. Zandbergen et W. Fu. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2046, 1993.
- [172] G. Schütz, G. Stahler, M. Knülle, P. Fischer, S. Parkin et H. Ebert. *J. Appl. Phys.* **73**, 6430, 1993.
- [173] L. J. Sham. *Computational Methods in Band Theory* (Plenum Press, New York, 1971).
- [174] I. Shim. *Mat. Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk.* **41**, 147, 1985.
- [175] I. Shim et K. Gingerich. *J. Chem. Phys.* **78**, 5693, 1983.
- [176] H. Skriver et N. Rosengaard. *Phys. Rev. B* **46**, 7157, 1992.
- [177] J. Slater. *Phys. Rev.* **51**, 385, 1951.
- [178] J. Slater et G. Koster. *Phys. Rev. B* **94**, 1498, 1954.
- [179] D. Spisák, C. Becker et J. Hafner. *Phys. Rev. B* **51**, 11616, 1995.
- [180] P. Stevens, F. Devlin, C. Chablowski et M. Frisch. *J. Phys. Chem.* **80**, 11623, 1994.
- [181] M. Stiles. *Phys. Rev. B* **48**, 7238, 1993.
- [182] B. Strauss *et al.* *Phys. Rev. B* **54**, 6035, 1996.
- [183] S. Sun, C. Murray, D. Weller, L. Folks et A. Moser. *Science* **287**, 1989, 2000.
- [184] S. Taylor, G. Lemire, Y. Hamrick, A. Fu et M. Morse. *J. Chem. Phys.* **89**, 5517, 1988.
- [185] B. Teo, A. Strizhev, R. Elber et H. Zhang. *Inorg. Chem.* **37**, 2482, 1998.
- [186] L. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542, 1927.
- [187] M. Tomaz, E. Mayo, D. Lederman, E. Hallin, T. Sham, W. O'Brien et G. Harp. *Phys. Rev. B* **58**, 11493, 1998.
- [188] G. Tréglia, F. Ducastelle et F. Gautier. *J. Phys. F : Metal Phys.* **8**, 1437, 1978.
- [189] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Sauúl, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet et A. Senhaji. *Comput. Mat. Sci.* **15**, 196, 1999.
- [190] N. Troullier et J. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 1991, 1993.
- [191] P. Turchi et F. Ducastelle. *The Recursion Method and Its Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [192] I. Turek, C. Becker et J. Hafner. *J. Phys. : Condens. Matter* **4**, 7257, 1992.
- [193] W. Tyson et W. Miller. *Surf. Sci.* **62**, 267, 1977.
- [194] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **41**, 7892, 1990.
- [195] M. Visokay et R. Sinclair. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1692, 1995.
- [196] L. Vitos, A. Ruban, H. Skriver et J. Kollár. *Surf. Sci.* **411**, 186, 1998.
- [197] U. von Barth et L. Hedin. *J. Phys. C* **5**, 1629, 1972.
- [198] B. von Laar. *J. Physique* **25**, 600, 1964.
- [199] S. Vosko, L. Wilk et M. Nusair. *Can. J. Phys.* **58**, 1200, 1980.
- [200] H. Wang, H. Haouari, R. Craig, Y. Liu, J. Lombardi et D. Lindsay. *J. Chem. Phys.* **106**, 6, 1997.
- [201] N. Wataria et S. Ohnishi. *Phys. Rev. B* **58**, 1665, 1998.
- [202] R. White. *J. Mag. Mag. Mater.* **209**, 1, 2000.
- [203] R. Wua et C. Li. *J. Magn. Magn. Mat.* **99**, 71, 1991.
- [204] R. Wyckoff. *Crystal Structures*, t. 1 (John Wiley and sons, New York, London, 1963).
- [205] P. Wynblatt et R. Ku. *Surf. Sci.* **65**, 511, 1977.

- [206] Y. Yafet. *Phys. Rev. B* **36**, 3948, 1987.
- [207] S. Yanagisawa, T. Tsuneda et K. Hirao. *J. Chem. Phys.* **112**, 545, 2000.
- [208] C. Y. Yang, D. R. S. K. H. Johnson, J. Kaspar et R. P. Messmer. *Phys. Rev. B* **24**, 5673, 1981.
- [209] Y. Ydzerda *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2480, 1989.
- [210] K. Yosida. *Phys. Rev.* **106**, 893, 1957.
- [211] R. V. Zee, Y. Hamrick, S. Li et W. Weltner. *Chem. Phys. Lett.* **195**, 214, 1992.
- [212] W. Zeper, F. Greidanus, P. Garcia et C. Fincher. *J. Appl. Phys.* **61**, 4971, 1989.
- [213] Y. Zhang et W. Yang. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890, 1998.
- [214] D. Zitoun. *Synthèse et magnétisme de nanoparticules de cobalt/rhodium et cobalt/ruthénium*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2003.
- [215] D. Zitoun, M. Respaud, A. Serres, M. Fromen, M. Casanove, P. Lecante, C. Amiens et B. Chaudret. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 037203, 2002.
- [216] S. Zoll, A. Dinia, D. Stoeffler, M. Gester, H. van den Berg et K. Ounadjela. *Europhys. Lett.* **39**, 323, 1997.