



Des surfaces aux joints de grains : la ségrégation dans tous ses états

Jérôme Creuze

► To cite this version:

Jérôme Creuze. Des surfaces aux joints de grains : la ségrégation dans tous ses états. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2000. Français. NNT : . tel-00001572

HAL Id: tel-00001572

<https://theses.hal.science/tel-00001572>

Submitted on 20 Aug 2002

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.

ORSAY

N° D'ORDRE : 6278

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

présentée

pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

Spécialité : métallurgie et matériaux

PAR

Jérôme CREUZE

SUJET :

**Des surfaces aux joints de grains :
la ségrégation dans tous ses états**

Soutenue le 13 octobre 2000 devant la Commission d'examen

**MM. Louissette Priester
François Ducastelle
Joseph Morillo
Jean Bernardini
Fabienne Berthier
Bernard Legrand**

**Présidente
rapporteur
rapporteur
examineur
directeur de thèse
directeur de thèse**

Titre : Des surfaces aux joints de grains : la ségrégation dans tous ses états.

Résumé :

Grand nombre des propriétés des alliages dépend de la structure et de la composition chimique des défauts. Dans ce contexte, nous avons étudié la ségrégation interfaciale d'un système présentant une forte démixtion en volume et une tendance à ségréger en surface (*i.e.* Cu/Ag), par simulations Monte Carlo avec déplacements et un modèle d'Ising effectif sur réseau rigide. Les interfaces considérées sont le joint de grains de flexion $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ ainsi que les surfaces (001) et (310).

Les résultats obtenus en Monte Carlo pour le joint de grains montrent l'existence d'un composé ordonné bi-dimensionnel dans le plan du joint... dans un système à tendance à la démixtion ! Pour la surface (001), nous montrons l'apparition d'une surstructure cristallographique illustrant le couplage complexe entre ségrégation et modification structurale. L'analyse par le modèle sur réseau rigide nous a permis de déterminer les forces motrices de ségrégation intergranulaire et superficielle. Le couplage des deux méthodes a mis en évidence le rôle important de l'entropie vibrationnelle dans la ségrégation intergranulaire, alors qu'elle peut être négligée pour la ségrégation superficielle. L'évaluation de ΔS^{seg} doit tenir compte des couplages entre vibreurs premiers voisins (le modèle d'Einstein ne pouvant donc être utilisé) et de la dilatation thermique différentielle à proximité du joint de grains.

Nous avons alors utilisé l'approche analytique pour déterminer les isothermes de ségrégation intergranulaire. Nous avons ainsi mis en évidence une transition de phase du premier ordre à caractère multicouche. Un comportement identique est obtenu pour la surface (310), les interactions inter-plan étant à l'origine de ces transitions.

Cet aspect multicouche de la ségrégation intergranulaire a été confirmé par des simulations Monte Carlo montrant de plus l'apparition d'un phénomène de mouillage, le joint de grains initial se scindant en deux interfaces séparées par une phase métastable.

Mots-clefs : Surface - Joint de grains - Ségrégation - Système Cu/Ag - Simulations Monte Carlo - Modèle d'Ising - Entropie vibrationnelle.

Title : From surfaces to grain boundaries : the segregation in all its states.

Abstract :

Number of alloys properties depends on the structure and the chemical composition of defects. In this context, we have studied interfacial segregation for a system presenting a strong tendency to bulk phase separate (*e.g.* Cu/Ag). This study has been performed by coupling Monte Carlo simulations with displacements and an effective Ising model. The considered interfaces are the $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ symmetrical tilt grain boundary as well as the (001) and (310) surfaces.

For the grain boundary, Monte Carlo simulations show the existence of a 2-D compound in the grain boundary plane for an alloy with a strong tendency to phase separation in the bulk! For the (001) surface, we show the appearance of a crystallographical superstructure illustrating the complex coupling between segregation and structural change. A detailed matching of the Monte Carlo results on the rigid lattice model allows us to determine the interfacial segregation driving forces. The coupling of both methods highlights a significant contribution of the vibrational entropy to intergranular segregation, whereas it can be neglected for superficial segregation. A satisfactory evaluation of this entropic term must take into account for the vibrational coupling between nearest neighbors (thus the Einstein model cannot be used) and the differential thermal expansion near the interface.

We then use the analytical approach to determine the segregation isotherms for the grain boundary. Thus, we show the existence of a first order multilayer phase transition. A rather similar behavior is obtained for the (310) surface, the interlayer interactions between open (310) planes being at the origin of these transitions both for the surface and the grain boundary.

This multilayer aspect of intergranular segregation is then confirmed by Monte Carlo simulations. Moreover, these simulations show a wetting phenomenon, the initial grain boundary being split up into two interfaces separated by a metastable monocrystalline phase.

Keywords : Surface - Grain boundary - Segregation - Cu/Ag system- Monte Carlo simulations- Ising Model- Vibrational entropy.

**Maturité de l'homme :
retrouver le sérieux qu'il mettait au jeu,
étant enfant.**

Par-delà le bien et le mal, F. Nietzsche

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Marc Condat, directeur du Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre à l'Université Paris Sud-Orsay, pour l'accueil qu'il m'a réservé. Merci de donner à un doctorant l'occasion de participer activement au fonctionnement d'un laboratoire, tout en ayant cependant à modérer parfois son ardente jeunesse!

Ce travail a été encadré conjointement par Fabienne Berthier, Robert Tétot et Bernard Legrand dans une ambiance plus que chaleureuse. Je crois que je ne les remercierai jamais assez pour leur grande disponibilité et leur enthousiasme dont ils ont fait preuve durant ces trois années. De Fabienne, je retiendrai particulièrement sa constante bonne humeur, son éternel désir de perfection, la joie qu'elle m'a donnée à venir au laboratoire chaque jour, et le plaisir procuré par les nombreuses discussions (tant scientifiques qu'extra-scientifiques) que nous avons eues durant ces trois années. Un grand merci à Robert pour ses continuels encouragements et les très bons moments que nous avons passés ensemble. J'ai eu le loisir de profiter pleinement de sa grande expérience en simulations numériques et de sa bonne humeur. Parmi les innombrables remerciements que j'aimerais faire à Bernard, je souhaite avant tout lui voler son expression : "Merci!". Merci pour ces trois années passées ensemble, merci pour sa constante gaité, merci pour sa curiosité scientifique sans limite, merci pour les séances de "brain-storming" épuisantes et toutes plus enrichissantes les unes que les autres.

Enfin, je tiens à les remercier très chaleureusement, tous les trois, pour le soutien qu'ils m'ont apporté et la confiance qu'ils ont mise en moi sans commune mesure tout au long de ces trois années.

Les résultats présentés dans ce mémoire sont aussi le fruit d'une étroite collaboration avec Guy Trégia qui, malgré la distance nous séparant (Paris-Marseille), a suivi avec beaucoup d'attention et d'enthousiasme l'ensemble de ce travail. Merci pour ses nombreux conseils, toujours précieux, et pour sa lecture critique du mémoire.

Louissette Priester a accepté de présider le jury. Qu'elle en soit, ici, remerciée. Je tiens aussi à lui exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour l'enthousiasme dont elle a fait preuve lors des diverses discussions que nous avons eues ensemble.

Je suis très reconnaissant à François Ducastelle et à Joseph Morillo d'avoir accepté la lourde charge de rapporteur et d'avoir montré, à cette occasion, un vif intérêt au travail présenté. Qu'ils trouvent, ici, toute ma gratitude pour les différentes critiques, toujours constructives, qu'ils ont pu faire au gré de leurs lectures de ce mémoire.

Jean Bernardini m'a fait l'immense plaisir de participer au jury. Je tiens à le remercier très sincèrement pour l'intérêt et le regard très lucide qu'il a porté à ce travail. Merci aussi pour son enthousiasme non dissimulé.

Mes sincères remerciements vont à Juan Benitez pour sa générosité, sa constante disponibilité et son flamenco. Muchas gracias y hasta la victoria para siempre !

Je tiens aussi à exprimer mon immense reconnaissance à Françoise Nicol pour sa gentillesse et sa patience, sans qui les méandres de l'administration auraient pu avoir raison de moi !

Je remercie très chaleureusement l'ensemble du Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre pour les agréables contacts que nous avons eus durant ces trois années.

Mes sincères remerciements vont aussi aux personnes de la SRMP au CEA Saclay pour l'intérêt et l'enthousiasme qu'ils ont portés à ce travail. Plus particulièrement, je remercie Georges Martin, Jean-Louis Bocquet, Maylise Nastar, Frédéric Soisson et François Willaime.

Je tiens à remercier très sincèrement Philippe Duval d'avoir accepté d'être mon tuteur de monitorat à l'Université Paris Sud-Orsay et pour ses encouragements. J'en profite aussi pour remercier les enseignants avec qui j'ai eu l'occasion de travailler pour la confiance qu'ils m'ont accordée ainsi que les personnes de l'antenne du CIES à Orsay. Merci plus particulièrement à Arnaud Haudrechy et à Christiane Pernot pour leur amitié.

Pour finir, je tiens à remercier ma femme pour sa patience et son soutien quotidiens, ma famille et, plus particulièrement, mes parents et ma soeur qui m'ont accompagné et soutenu tout au long de ces trois années. Merci aussi à mes amis : Bertrand, Samuel, Laurence, Olivier, Stéphane, Jérôme, Anne, Bertrand, Anne-Laure, Céline, Christophe... et tous les autres, pour les bons moments que nous passons ensemble et qui m'ont permis de penser ponctuellement (et très souvent) à autre chose qu'à la thèse.

Merci à toutes et à tous !

Table des matières

1	Introduction	5
2	Modèles et méthodes statistiques appliqués à la ségrégation interfaciale	11
2.1	Modèles sur réseau rigide traités dans l'approximation de champ moyen . .	12
2.1.1	Description énergétique empirique	14
2.1.2	Principaux résultats du modèle d'Ising en liaisons fortes	17
2.1.3	Prise en compte des relaxations	20
2.1.4	Détermination de l'entropie vibrationnelle de ségrégation	23
2.2	Principes généraux des simulations numériques	27
2.3	Détermination d'un potentiel interatomique pour le système Cu-Ag	31
2.3.1	Modèle énergétique	31
2.3.2	Obtention des paramètres	32
2.3.3	Propriétés du potentiel	42
2.4	Présentation des interfaces	46
2.4.1	Le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$	46
2.4.2	La surface (001)	47
2.4.3	Grandeurs d'excès liées aux interfaces	47
3	Structure et ségrégation interfaciales: étude par simulations Monte Carlo	50
3.1	Structures du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$	50
3.1.1	Mise en oeuvre des simulations	50
3.1.2	Détermination des structures à $T=0$ K	52
3.1.3	Relaxation du joint de grains à $T>0$ K	55
3.2	Ségrégation intergranulaire dans la solution solide Cu(Ag)	64

3.3	Structure de la surface (001)	70
3.3.1	Mise en oeuvre des simulations	70
3.3.2	Relaxation de la surface (001) à $T=0$ K	71
3.3.3	Relaxation de la surface à $T>0$ K	72
3.4	Ségrégation superficielle dans la solution solide Cu(Ag)	77
4	La ségrégation interfaciale dans l'approche sur réseau rigide	86
4.1	Forces motrices de la ségrégation interfaciale	87
4.1.1	Le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$	88
4.1.2	La surface (001)	90
4.1.3	Comparaison joint de grains - surface	91
4.1.4	Influence de l'entropie vibrationnelle de ségrégation	92
4.2	Analyse des résultats Monte Carlo par le modèle sur réseau rigide	100
4.2.1	Le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$	100
4.2.2	La surface (001)	110
4.3	Etude de la ségrégation interfaciale dans l'approche sur réseau rigide	118
4.3.1	Le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$	119
4.3.2	La surface (310)	131
4.3.3	Application d'un modèle bicouche aux transitions multicouches	136
5	Pré-précipitation au joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ par simulations Monte Carlo	144
5.1	Mise en oeuvre des simulations	147
5.1.1	Introduction d'un germe intergranulaire d'argent	148
5.1.2	Suivi " <i>in situ</i> " de l'évolution structurale du joint de grains	149
5.2	Pré-précipitation intergranulaire à $T=600$ K	151
5.2.1	A la recherche d'un état ségrégré multicouche	151
5.2.2	Grandeur et décadence du modèle sur réseau rigide	159
6	Conclusion et perspectives	165
A	Calcul des grandeurs vibrationnelles par les méthodes locales	174
A.1	La méthode de récursion	175
A.1.1	Détermination de la densité locale d'états vibrationnels	175

A.1.2	Prolongement de la fraction continue	178
A.2	De la récursion au modèle d'Einstein	179
A.3	Précautions à prendre	180
A.3.1	Optimisation du volume d'excès pour le calcul de l'entropie vibrationnelle d'excès	180
A.3.2	Détermination du parcours quadratique moyen par simulations Monte Carlo	181
B	Histoire de potentiel chimique	184
B.1	Qu'est-ce que le potentiel chimique?	185
B.2	D'où provient le décalage entre approche sur réseau rigide et simulations Monte Carlo avec déplacements?	186
B.3	Morale de l'histoire	189
C	Modèle sur réseau rigide et surstructure	190
C.1	Prise en compte de la surstructure dans les isothermes de ségrégation . . .	190
C.2	Détermination des grandeurs thermodynamiques	192
C.2.1	Enthalpies de ségrégation	193
C.2.2	Interactions de paire effectives	194
D	De la ségrégation en mode "couche par couche" aux transitions multicouches	196
D.1	La ségrégation interfaciale en mode "couche par couche"	197
D.1.1	Isothermes de ségrégation pour la surface (001)	197
D.1.2	Analyse par le modèle monocouche	199
D.2	Du modèle monocouche au modèle bicouche	202

Chapitre 1

Introduction

Grand nombre de propriétés macroscopiques des alliages dépendent des défauts qu'ils contiennent, les plus courants étant les lacunes et les interstitiels, les dislocations et les fautes d'empilement, les joints de grains et les surfaces. A l'échelle atomique, ces défauts se caractérisent par des liaisons coupées et des liaisons distordues. Lacunes et surfaces font principalement intervenir des ruptures de liaison, même si les relaxations peuvent ne pas être négligeables, alors que les interstitiels, les dislocations, les fautes d'empilement et les joints de grains sont surtout le lieu de fortes distorsions, les coordinences locales ne s'éloignant guère de celle de volume.

Ces changements de structure s'accompagnent, pour un alliage, de variations locales des concentrations des différents constituants. Ce phénomène de ségrégation a reçu différents noms selon les défauts où il apparaît : interaction lacune-métal et interstitiel-métal pour les défauts ponctuels, atmosphère de Cottrell pour les dislocations, effet Suzuki pour les fautes d'empilement et, de façon plus transparente, ségrégation superficielle et intergranulaire pour les défauts bi-dimensionnels correspondants. En fait cette variété d'appellation reflète la diversité des moyens mis en oeuvre pour observer, quantifier et analyser le phénomène de ségrégation. Alors que la spectroscopie Auger a longtemps été le moyen essentiel d'investigation pour l'enrichissement interfacial (*i.e.* pour les joints de grains et les surfaces), elle est inopérante pour les défauts ponctuels et pour les dislocations. Dans ce cas, l'enrichissement local est accessible plutôt par ses conséquences, par exemple sur la diffusion en ce qui concerne les lacunes, ou les propriétés plastiques pour les dislocations.

D'un point de vue théorique, c'est pour la ségrégation superficielle que la modélisation

a été la plus développée. A ceci une raison simple : les liaisons coupées se prêtent beaucoup mieux à une modélisation sur réseau que les liaisons distordues. Du coup, la ségrégation superficielle a fait l'objet d'approches analytiques, qui ont mis en évidence les principales forces motrices du phénomène. Il n'en va pas de même pour la ségrégation intergranulaire, qui a surtout suscité des études par simulations numériques de type Monte Carlo. Or, si celles-ci, véritables expériences numériques, permettent des études au cas par cas, elles sont loin de conduire à une compréhension de la ségrégation intergranulaire aussi développée que celle de la ségrégation superficielle.

Le but du présent travail a donc été de développer une modélisation qui permette de traiter sur un même plan les différentes ségrégations interfaciales. Cette thèse s'inscrit en fait dans un effort de recherche à long terme, mené conjointement au L.E.M.H.E. à l'université d'Orsay et à la S.R.M.P. au C.E.A. Saclay, sur les caractéristiques de l'émergence des joints de grains en surface et sur les conséquences électrochimiques de tels défauts. De façon préalable, une telle étude nécessite, dans les alliages, une caractérisation fine (*i.e.* à l'échelle atomique) des joints de grains, des surfaces puis de leur intersection. Cette thèse est certes très loin d'avoir fourni une connaissance exhaustive des ségrégations intergranulaires et superficielles, mais tant les résultats obtenus que les méthodes développées devraient guider les études ultérieures sur l'émergence d'un joint de grains à la surface.

Dans ce travail, nous nous sommes constamment attachés à transférer autant que possible les méthodes développées pour la ségrégation superficielle au cas de la ségrégation intergranulaire. De plus, nous avons essayé d'utiliser au mieux la complémentarité entre l'approche sur réseau rigide, analytique mais approchée, et les simulations numériques, "exactes" dans le cadre où elles sont définies mais toujours susceptibles d'artefacts liés au fait qu'on ne les conduit jamais de façon totalement exhaustive (choix des conditions initiales, de différents paramètres physiques comme la température ou la concentration volumique, ...). Nous verrons que cette complémentarité s'est révélée très fructueuse, permettant en particulier de mettre en évidence une contribution vibrationnelle non négligeable à la ségrégation intergranulaire ainsi qu'une évolution complexe couplant mouillage et transition structurale en cas de forte ségrégation.

Ce travail s'articule autour des quatre chapitres suivants :

Après cette introduction, le chapitre 2 décrit les deux principales méthodes employées, à savoir les simulations Monte Carlo dans lesquelles la chimie et la structure de l'inter-

face sont optimisées et l'approche analytique obtenue par le traitement en champ moyen d'un modèle d'Ising effectif sur réseau rigide (*i.e.* à structure cristallographique fixée). La principale particularité de cette approche est de dériver les paramètres énergétiques du modèle d'Ising effectif à partir de configurations particulières obtenues après relaxation des positions atomiques. Tant les relaxations que les paramètres énergétiques sont obtenus à l'aide du même potentiel interatomique que celui utilisé dans les simulations Monte Carlo. C'est le point-clé qui nous permettra de comparer et d'analyser les résultats obtenus par simulations Monte Carlo avec ceux issus du modèle d'Ising effectif. Nous décrirons également dans ce chapitre la mise au point du potentiel interatomique utilisé. Il s'agit d'un potentiel semi-empirique à N -corps issu de l'approximation au second moment des liaisons fortes et adapté pour reproduire les principales caractéristiques du système Cu-Ag. Le choix de ce système vient de l'existence d'un grand nombre d'études antérieures, tant expérimentales que théoriques, portant sur la ségrégation superficielle. Nous rappellerons également comment obtenir la partie vibrationnelle de l'entropie de ségrégation à l'aide d'un tel potentiel, cette quantité pouvant se révéler fort importante... malgré le peu d'intérêt qu'elle a suscité jusqu'à présent !

Dans le chapitre 3, nous présentons les résultats obtenus par simulations Monte Carlo pour le joint de grains et la surface étudiés. Il s'agit du joint de grains symétrique de flexion $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$, choisi en raison de sa petite maille (ce qui permet de maintenir les boîtes de simulation à une taille raisonnable !) et du grand nombre d'études antérieures portant principalement sur sa structure dans les métaux purs, et de la surface (001), celle-ci ayant déjà été largement explorée tant dans ses aspects chimiques que structuraux. Avant de s'intéresser à la ségrégation interfaciale, nous avons précisé pour les deux interfaces leur structure à température nulle, ainsi qu'à température finie. Dans ce dernier cas, nous avons caractérisé les propriétés vibrationnelles de ces interfaces, qui interviendront dans les moteurs de la ségrégation interfaciale. Nous présentons alors les résultats obtenus pour la ségrégation intergranulaire avec, en particulier, l'existence d'un composé ordonné bi-dimensionnel dans le plan du joint de grains... dans un système ayant pourtant une très forte tendance à la démixtion en volume ! Pour la surface (001), nous avons détaillé l'apparition d'une surstructure cristallographique au-delà d'un certain seuil de ségrégation pour illustrer le couplage complexe entre ségrégation et modification structurale.

Le chapitre 4 illustre la richesse de l'approche couplée simulations Monte Carlo -

modèle d'Ising effectif en champ moyen. Nous détaillons tout d'abord les forces motrices des ségrégations intergranulaire et superficielle, avant de les comparer. Nous montrons ensuite que les profils de concentration obtenus par simulations Monte Carlo peuvent s'interpréter quantitativement à l'aide du modèle sur réseau rigide. Ceci était prévisible pour le cas d'une surface sans distorsion importante mais représente un résultat original pour les joints de grains ou pour les surfaces avec surstructure cristallographique. De plus l'approche couplée adoptée a permis de mettre en évidence le rôle important de l'entropie vibrationnelle dans la ségrégation intergranulaire, alors qu'elle peut être négligée pour la ségrégation superficielle.

D'un point de vue méthodologique, nous présentons les résultats des différentes approximations des calculs de dynamique de réseau. En particulier, nous montrons que les approximations harmonique et quasi-harmonique homogène sont insuffisantes pour obtenir quantitativement l'entropie vibrationnelle de ségrégation sur les sites en forte tension du joint de grains. L'approximation quasi-harmonique inhomogène, tenant compte de la dilatation thermique différentielle au niveau du joint de grains, conduit en revanche à un accord remarquable entre les enthalpies libres de ségrégation estimées d'une part à partir des simulations Monte Carlo et d'autre part à partir du modèle sur réseau rigide en y intégrant cette contribution vibrationnelle. Nous avons par ailleurs testé la validité de l'approximation d'oscillateurs indépendants (modèle d'Einstein, ou approximation au second moment de la densité locale d'états vibrationnels) et nous montrons qu'elle conduit à des résultats qualitativement incorrects, en particulier à un signe erroné de la contribution vibrationnelle à l'enthalpie libre de ségrégation !

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des isothermes de ségrégation (*i.e.* la variation des concentrations sur les différents sites de l'interface en fonction de la concentration volumique à une température fixée) à l'aide du modèle d'Ising effectif. Mentionnons qu'une telle étude, peu gourmande en temps de calcul par cette méthode, représenterait un travail redoutable, même avec les ordinateurs actuels, par simulations Monte Carlo ! Le résultat essentiel est la mise en évidence d'une transition de phase intergranulaire du premier ordre à caractère multicouche, affectant simultanément la concentration des premiers plans adjacents au plan du joint de grains. Pour tester l'explication que nous apportons à l'existence d'une telle transition, qui n'avait pas été mentionnée jusqu'à présent, du moins à notre connaissance, nous avons également étudié le cas de la

surface de même orientation que le plan du joint de grains, *i.e.* la surface (310). L'existence d'une transition multicouche très similaire pour cette surface montre que ce phénomène n'est pas propre au type d'interface (joint de grains ou surface) mais est attaché à l'orientation cristallographique de l'interface, en l'occurrence au caractère peu dense ou ouvert des plans {310} par opposition aux plans denses {111} ou {100} de la structure c.f.c.

Le chapitre 5 a été motivé par le désaccord apparent entre l'isotherme de ségrégation intergranulaire obtenue par simulations Monte Carlo et celle issue du modèle sur réseau rigide. Alors que cette dernière présente la transition de phase multicouche mentionnée ci-dessus, l'isotherme obtenue par simulations numériques en est... cruellement dépourvue ! Ceci nous a paru d'autant plus étonnant que nous avons trouvé un remarquable accord quantitatif entre ces deux isothermes pour les concentrations volumiques inférieures à la concentration critique de transition. Nous aidant alors des résultats obtenus par le formalisme sur réseau rigide, nous avons effectué de nouvelles simulations Monte Carlo en prenant comme état initial celui correspondant à la ségrégation multicouche obtenue sur réseau rigide.

Ces simulations ont conduit au résultat très spectaculaire suivant : pour des concentrations volumiques suffisamment élevées mais appartenant toujours au domaine de la solution solide, les simulations Monte Carlo convergent effectivement vers une ségrégation intergranulaire multicouche, mais la structure atomique du joint de grains initial disparaît totalement ! Si les deux grains de cuivre conservent bien leur désorientation initiale, la région du joint de grains, qui est quasiment pure en argent sur quelques dizaines de plans atomiques, devient monocristalline ! Ainsi, l'interface initiale (joint de grains avec sa structure cristallographique spécifique) est remplacée par deux interfaces planes Cu/Ag, pour lesquelles nous avons déterminé les relations d'épitaxie.

Ce résultat, certes préliminaire, ouvre des perspectives intéressantes sur le couplage entre phénomène de mouillage et transition structurale intergranulaires. Il constitue de plus une belle illustration de la complémentarité des études sur réseau rigide, qui ont permis de mettre en évidence l'aspect multicouche de la ségrégation intergranulaire sans toutefois pouvoir incorporer les conséquences structurales d'un tel phénomène, et des simulations Monte Carlo qui permettent d'étudier ce couplage ségrégation-structure... pour autant qu'elles soient convenablement guidées. Les résultats du formalisme sur réseau rigide peuvent alors représenter un soutien plus efficace qu'une intuition pas forcément

clairvoyante !

Ce mémoire se termine par un bref rappel des résultats principaux et cite les perspectives offertes par ce travail dans le domaine des joints de grains et des surfaces et pour les aspects méthodologiques.

Chapitre 2

Modèles et méthodes statistiques appliqués à la ségrégation interfaciale

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la concentration près d'un défaut (tel qu'une surface ou un joint de grains) dans un alliage $A_{1-c}B_c$ diffère généralement de celle du volume. Ce phénomène, connu sous le terme de ségrégation superficielle ou intergranulaire, a fait l'objet, du moins pour les surfaces, de nombreuses études tant expérimentales que théoriques montrant une grande variété de comportement suivant les alliages étudiés [BT79] - [C90] - [FS92] - [B94] - [G97] (phénomènes de pré-précipitation, apparition de composés n'existant pas en volume...). Afin de bien comprendre les moteurs énergétiques pilotant ce phénomène, il est nécessaire de le décrire à l'échelle atomique. Pour cela, nous utilisons un modèle analytique sur réseau rigide (Ising Model ou I.M.) traité dans l'approximation de champ moyen (Mean Field ou M.F.) dont les grandeurs énergétiques sont issues de l'approximation au second moment des liaisons fortes (Tight Binding Second Moment Approximation ou T.B.S.M.A.). Cette démarche, présentée dans le §2.1, sera couplée à des simulations numériques de type Monte Carlo avec déplacements, présentées dans le §2.2. L'objectif est d'obtenir des isothermes de ségrégation, représentant l'évolution des concentrations dans la région du défaut en fonction de la concentration de volume, à une température donnée. Soulignons que les paramètres énergétiques introduits dans notre modèle analytique sont obtenus à l'aide du même modèle énergétique que celui utilisé dans les simulations numériques. Ce modèle énergétique, fondé sur l'approximation au second moment des liaisons fortes, a été ajusté pour reproduire les principales caractéristiques du système Cu-Ag (§2.3). Enfin nous présentons dans le §2.4 les interfaces d'un

point de vue strictement géométrique.

2.1 Modèles sur réseau rigide traités dans l'approximation de champ moyen

Les premiers travaux concernant l'enrichissement de la surface en l'un des composants d'un alliage sont dus à J. W. Gibbs [G48], qui en formula la première description théorique dans le cadre d'une approche thermodynamique. Le développement de cette approche a donné lieu à une modélisation sur réseau rigide qui adopte une description énergétique empirique sous forme d'interactions de paire [WN74] - [WK77], connue sous le sigle de I.M. (Ising Model ou Modèle d'Ising). Le traitement statistique exact de ce modèle ne pouvant être obtenu que par simulations numériques de type Monte Carlo, une approximation statistique souvent faite est alors l'approximation de champ moyen à un site ou méthode de Bragg-Williams [BW34] (§2.1.1). D'un autre côté, une deuxième approche privilégie la description énergétique en la dérivant de la structure électronique au détriment de tout traitement ultérieur de physique statistique. Cette approche ne permet que le calcul des enthalpies de ségrégation d'un soluté isolé (encore appelé calcul d'impureté ou de dilution infinie) [M82] - [RD83] - [DR83] - [M85] - [DS87].

Depuis quelques années, des modélisations couplant ces deux approches ont été développées. L'une d'entre elles, connue sous le sigle de T.B.I.M (Tight-Binding Ising Model ou Modèle d'Ising en Liaisons Fortes), a été développée dans le cadre de la ségrégation superficielle [TLD88] (§2.1.2). La principale différence entre le T.B.I.M. et le modèle d'Ising empirique cité précédemment [WN74] - [WK77] réside dans la prise en compte de la structure électronique, qui a permis d'améliorer de manière significative la description énergétique, celle-ci se mettant alors sous la forme d'interactions de paire effectives. Cependant la détermination de ces quantités en liaisons fortes est longue et fastidieuse, même sur réseau rigide.

La description énergétique des deux modèles précédents (I.M. et T.B.I.M.) souffre de la restriction liée au réseau rigide, qui ne permet pas la prise en compte des relaxations dues soit à la différence de taille entre les deux constituants de l'alliage, soit à la présence d'une interface. Pour aller au-delà de cette limitation, les paramètres énergétiques introduits dans le modèle sur réseau rigide doivent donc contenir cette information. La

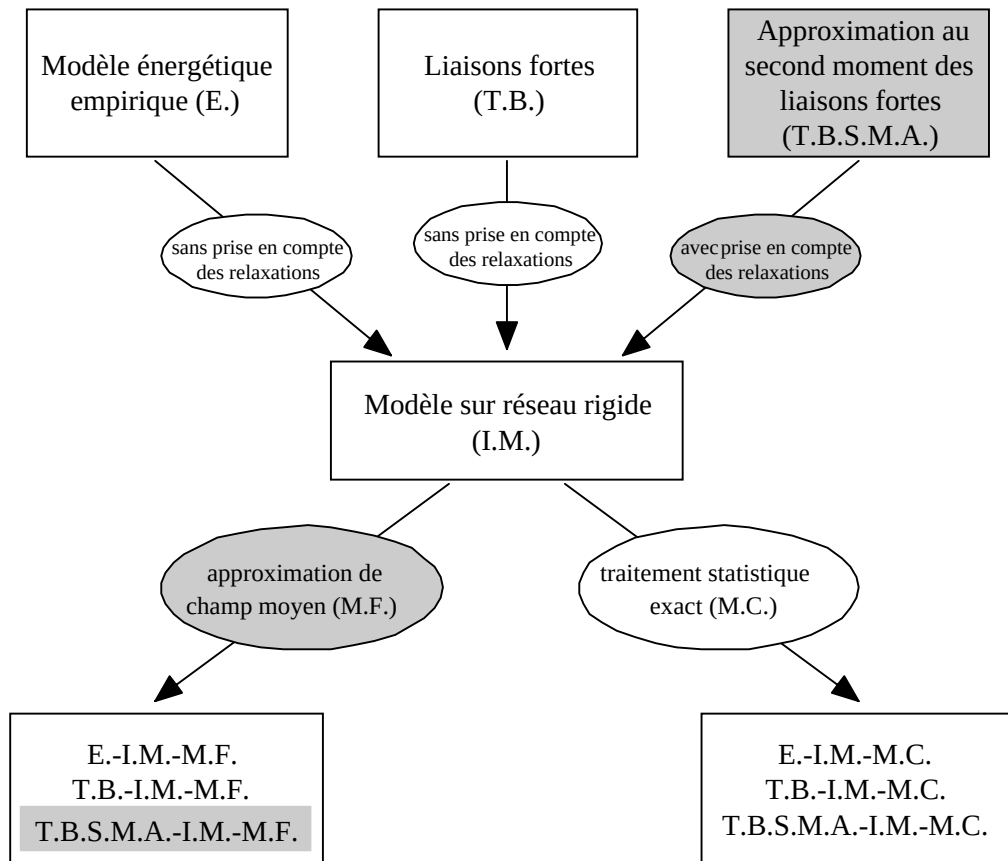


Figure 2-1: Schéma récapitulatif des différents modèles présentés dans lequel les parties énergétique (en haut du schéma) et statistique (en bas du schéma) sont distinguées. L'approche que nous utiliserons dans ce travail est surlignée en gris.

méthode que nous avons choisie consiste alors à utiliser l'approximation au second moment des liaisons fortes, les paramètres énergétiques pouvant être déterminés de manière relativement simple en tenant compte des relaxations (§2.1.3). Ce modèle peut être perçu comme une extension du T.B.I.M. et sera dénommé par la suite T.B.S.M.A. - I.M.

Afin de bien mettre en évidence les différences essentielles de ces modèles, nous présentons sur la figure (2-1) un schéma récapitulatif séparant les parties énergétique et statistique. On voit ainsi que le modèle que nous utilisons devrait être dénommé en toute rigueur T.B.S.M.A. - I.M. - M.F. mais dans un souci de lisibilité, nous avons préféré omettre la partie du sigle concernant le traitement statistique. Dans la suite du manuscrit, l'approximation de champ moyen sera donc systématiquement sous-entendue dans les différents sigles se référant aux modèles.

2.1.1 Description énergétique empirique

Si l'on considère que l'énergie totale d'un alliage $A_{1-c}B_c$ peut être décomposée en interactions de paire, l'alliage peut alors être décrit, dans le cadre du modèle d'Ising, par l'Hamiltonien :

$$H(\{p_n^i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=A,B} \sum_{n,m \neq n} p_n^i p_m^j \epsilon_{nm}^{ij}, \quad (2.1)$$

où ϵ_{nm}^{ij} est l'énergie d'interaction entre un atome de type i sur le site n et un atome de type j sur le site m , et $\{p_n^i\}$ est l'ensemble des facteurs d'occupation de site tel que :

- $p_n^i=1$, si le site n est occupé par l'atome de type i ($i=A, B$)
- $p_n^i=0$, sinon.

Pour un alliage binaire $A_{1-c}B_c$ sans défaut ponctuel, nous pouvons écrire : $p_n^B=1-p_n^A=p_n$ et l'équation (2.1) se ramène alors à :

$$H = H_0 + \sum_n p_n \sum_{m \neq n} (\tau_{nm} - \epsilon_{nm}) + \sum_{n,m \neq n} p_n p_m \epsilon_{nm}, \quad (2.2)$$

avec

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{n,m \neq n} \epsilon_{nm}^{AA}, \quad \tau_{nm} = \frac{1}{2} (\epsilon_{nm}^{BB} - \epsilon_{nm}^{AA}) \quad \text{et} \quad \epsilon_{nm} = \frac{1}{2} (\epsilon_{nm}^{AA} + \epsilon_{nm}^{BB} - 2\epsilon_{nm}^{AB}). \quad (2.3)$$

L'approximation de Bragg-Williams (champ moyen à un site) consiste à négliger l'ordre à courte distance. Ainsi, les occupations moyennes des sites n et m sont découplées :

$$\langle p_n p_m \rangle = \langle p_n \rangle \langle p_m \rangle \quad (2.4)$$

et l'énergie interne, obtenue en évaluant la moyenne de l'Hamiltonien (2.2), s'écrit alors :

$$\langle H \rangle = H_0 + \sum_{n,m \neq n} \langle p_n \rangle (\tau_{nm} - \epsilon_{nm}) + \sum_{n,m \neq n} \langle p_n \rangle \langle p_m \rangle \epsilon_{nm}. \quad (2.5)$$

Nous allons supposer par la suite que le cristal peut être décrit comme un empilement de plans atomiques p parallèles à la surface (le plan de surface correspondant à l'indice 0), supposés de composition homogène, c_p , telle que $\langle p_n \rangle = c_p$ pour tout n appartenant au

plan p . De plus, si l'on ne considère que des interactions limitées aux premiers voisins sur réseau rigide et inchangées en surface, on peut poser :

- $\epsilon_{nm}=\epsilon$ et $\tau_{nm}=\tau$ si les sites n et m sont premiers voisins,
- $\epsilon_{nm}=\tau_{nm}=0$ sinon.

L'équation (2.5) s'écrit alors :

$$\langle H \rangle = H_0 + (\tau - \epsilon) \sum_p N_p Z_p c_p + \epsilon \sum_{p,q} N_p Z_{pq} c_p c_q, \quad (2.6)$$

où Z_{pq} est le nombre d'atomes du plan q premiers voisins d'un atome du plan p et $Z_p \left(= \sum_q Z_{pq} \right)$ est la coordinence d'un atome du plan p . N_p est le nombre d'atomes par plan que nous supposons, par la suite, constant quel que soit p : $N_p=N$, sauf dans le cas d'une reconstruction de surface qui peut entraîner une variation du nombre de sites à la surface (cf §4.2.2).

En négligeant l'entropie vibrationnelle d'excès, l'énergie libre, dans l'ensemble grand canonique, s'exprime alors de la manière suivante [DLT90] :

$$F = \langle H \rangle - TS - \sum_p N c_p \Delta\mu, \quad (2.7)$$

T désignant la température, $\Delta\mu=\mu_B-\mu_A$ correspondant au potentiel chimique d'alliage et S étant l'entropie de configuration qui s'écrit dans l'approximation de Bragg-Williams [DLT90] :

$$S = -k_B \sum_p N [c_p \ln c_p + (1 - c_p) \ln (1 - c_p)], \quad (2.8)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

La minimisation de l'énergie libre ($\frac{\partial F}{\partial c_p}=0$) conduit alors au profil de concentration $\{c_p\}$ en fonction de c , concentration en atome B du volume :

$$\frac{c_p}{1 - c_p} = \frac{c}{1 - c} \exp \left(- \frac{\Delta H_p^{seg}}{k_B T} \right), \quad (2.9)$$

où ΔH_p^{seg} est l'enthalpie de ségrégation du plan p qui représente le bilan d'énergie mis en jeu lors de l'échange :

$$A_{plan\ p} + B_{volume} \rightarrow A_{volume} + B_{plan\ p}, \quad (2.10)$$

en l'occurrence,

$$\begin{aligned}\Delta H_0^{seg} &= -Z'(\tau - \epsilon) + 2\epsilon[Z(c_0 - c) + Z'(c_1 - 2c)] \\ \Delta H_p^{seg} &= 2\epsilon[Z(c_p - c) + Z'(c_{p+1} + c_{p-1} - 2c)] \quad \forall p \neq 0,\end{aligned}\tag{2.11}$$

où Z et Z' sont respectivement, pour un site du plan p , les nombres de premiers voisins situés dans le plan p et dans les plans adjacents au plan p . Dans ce développement, nous avons considéré une orientation cristallographique telle que les premiers voisins d'un atome situé dans le plan p sont tous situés dans le plan p et les deux premiers plans adjacents $p-1$ et $p+1$.

L'enthalpie de ségrégation en surface, ΔH_0^{seg} , met en jeu les moteurs énergétiques suivants :

- La différence des énergies de surface par atome des métaux purs,

$$\Delta\gamma = -\frac{Z'}{2}(\epsilon^{BB} - \epsilon^{AA}) = -Z'\tau = \gamma^B - \gamma^A,\tag{2.12}$$

s'il n'y a des liaisons coupées que dans le plan de surface. Le terme $\gamma^B - \gamma^A$, appelé "effet de tension superficielle", entraîne la ségrégation en surface de l'élément de plus faible énergie de surface.

- $2\epsilon = (\epsilon^{AA} + \epsilon^{BB} - 2\epsilon^{AB})$ représente l'énergie mise en jeu lors du processus de formation d'une paire AA et d'une paire BB à partir de deux paires AB : $2AB \rightarrow AA + BB$. Le signe de cette quantité caractérise la tendance à l'ordre (formation de paires hétéroatomiques, $\epsilon > 0$) ou la tendance à la démixtion (formation de paires homoatomiques, $\epsilon < 0$). Nous appelons "effet d'alliage" la partie de l'enthalpie de ségrégation proportionnelle à ϵ . Dans le cas d'un alliage à tendance à l'ordre (resp. à tendance à la démixtion), l'effet d'alliage favorise la ségrégation du majoritaire (resp. du minoritaire) [WN74].

Remarquons que ΔH_0^{seg} peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\Delta H_0^{seg} = \Delta H_0^{impureté} + \Delta H_0^{interaction},\tag{2.13}$$

où $\Delta H_0^{impureté}$ est l'enthalpie de ségrégation d'un atome de soluté B dans le solvant A (c_p et c tendent vers 0) et $\Delta H_0^{interaction}$ vient de l'interaction entre les atomes ségrégeants : $\Delta H_0^{impureté} = -Z'(\tau - \epsilon)$ et $\Delta H_0^{interaction} = 2\epsilon [Z(c_0 - c) + Z'(c_1 - 2c)]$. Cette décomposition se révélera utile par la suite, du fait que l'enthalpie de ségrégation d'impureté peut être facilement déterminée par un calcul spécifique en simulation numérique.

Notons enfin que l'expression de l'enthalpie de ségrégation ne prend pas en compte la différence de taille entre les constituants de l'alliage. Dans les modèles phénoménologiques, cet effet de taille est pris en compte par l'ajout d'une contribution d'origine élastique. En utilisant l'élasticité linéaire, ce terme est donné, dans la limite infiniment diluée, par [F54] - [E56] - [WK77] :

$$|\Delta H_{elast}^{seg}| = \frac{24\pi B G r_A r_B (r_B - r_A)^2}{3B r_B + 4G r_A}, \quad (2.14)$$

où B est le module de compressibilité du soluté (de rayon atomique r_B) et G est le module de cisaillement de la matrice (de rayon atomique r_A). Précisons que, dans ce type d'approche, 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.

2.1.2 Principaux résultats du modèle d'Ising en liaisons fortes

Le modèle énergétique présenté ci-dessus souffre d'un inconvénient majeur dans le cas des alliages de métaux de transition : l'énergie totale d'un système métallique ne peut pas être reconstruite uniquement à l'aide d'interactions de paire [F69]. En revanche, F. Ducastelle *et al.* ont montré, dans le cadre du Modèle de Perturbation Généralisée [DG76] - [DT80] - [BG+81] - [D89], que la partie de l'énergie totale qui dépend de la configuration de l'alliage peut s'écrire sous forme d'interactions de paire effectives dérivées d'un développement en perturbation à partir du milieu moyen désordonné. L'extension de ce modèle au cas des surfaces a donné naissance au T.B.I.M. [TLD88] qui, partant d'un Hamiltonien d'Ising effectif

$$H^{eff}(\{p_n^i\}) = \sum_{n,i} p_n^i h_n^i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=A,B} \sum_{n,m \neq n} p_n^i p_m^j V_{nm}^{ij} \quad (2.15)$$

où h_n^i est un terme de champ de local relié aux énergies de surface des métaux purs [TLD88] et V_{nm}^{ij} est l'interaction de paire effective entre un atome de type i au site n et

un atome de type j au site m , permet de réécrire l'équation (2.2) :

$$H^{eff}(\{p_n\}) = \sum_n p_n \left(h_n^{eff} - \sum_{m \neq n} V_{nm} \right) + \sum_{n, m \neq n} p_n p_m V_{nm}, \quad (2.16)$$

avec

$$h_n^{eff} = h_n^B - h_n^A + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} (V_{nm}^{BB} - V_{nm}^{AA}) \quad (2.17)$$

et

$$V_{nm} = \frac{1}{2} (V_{nm}^{AA} + V_{nm}^{BB} - 2V_{nm}^{AB}). \quad (2.18)$$

En ne considérant encore que des interactions de paire effectives V_{nm} limitées aux premiers voisins, l'enthalpie de ségrégation se met alors sous une forme très similaire à l'équation (2.11) :

$$\begin{aligned} \Delta H_0^{seg} &= \Delta h_0^{eff} + (Z + 2Z')V - (ZV^{00} + Z'V^{01}) \\ &\quad + 2[Z(V^{00}c_0 - Vc) + Z'(V^{01}c_1 - 2Vc)] \\ \Delta H_p^{seg} &= 2[Z(V^{pp}c_p - Vc) + Z'(V^{p(p+1)}c_{p+1} + V^{p(p-1)}c_{p-1} - 2Vc)] \quad \forall p \neq 0, \end{aligned} \quad (2.19)$$

avec

$$\Delta h_p^{eff} = h_p^{eff} - h_{volume}^{eff}. \quad (2.20)$$

Outre sa très forte analogie avec l'Hamiltonien d'Ising empirique (2.2), le T.B.I.M. possède les propriétés suivantes :

- l'interaction de paire effective V_{nm} (2.18) qui caractérise la tendance à l'ordre ($V_{nm} > 0$) ou à la démixtion ($V_{nm} < 0$) du système joue exactement le rôle de l'interaction de paire d'alliage ϵ_{nm} (2.3). Cependant, le T.B.I.M. conduit à un renforcement des V_{nm} à la surface, même en absence de relaxation et d'effet de taille, en raison des réarrangements des densités électroniques au voisinage de la surface [TLD88]. On définit ainsi V^{00} comme l'interaction de paire effective entre deux atomes de soluté ségrégés dans le plan de surface (interaction intra-plan) et V^{01} comme celle entre deux atomes de soluté, l'un dans le plan de surface et l'autre dans le plan sous-jacent (interaction inter-plan).
- Le terme $\Delta h_p^{site} = \Delta h_p^{eff}$ (2.20) est pratiquement la différence des énergies d'excès du

plan p entre les deux constituants, l'énergie d'excès d'un site dans le métal pur étant définie comme la différence d'énergie de ce site et d'un site de volume. Il a de plus été montré numériquement [TLD88] que Δh_0^{eff} est alors très proche de $\Delta\gamma=\gamma_B-\gamma_A$ pour les sites du plan de surface, établissant ainsi une très étroite correspondance entre le T.B.I.M. et les modèles d'Ising empiriques.

- Enfin, il faut noter que la dérivation du T.B.I.M. ne prend pas en compte l'effet de taille. Pour tenir compte d'une éventuelle différence de rayons atomiques entre les constituants de l'alliage, la simulation numérique, couplée à une approximation simple des liaisons fortes, permet d'isoler la contribution de l'effet de taille, Δh_p^{taille} , à l'énergie de ségrégation et d'aller plus loin que l'approche élastique des modèles phénoménologiques (*cf* §2.1.3 et chapitre 4).

Comme dans l'approche empirique, l'enthalpie de ségrégation se met sous la forme :

$$\Delta H_0^{seg} = \Delta H_0^{impureté} + \Delta H_0^{interaction}, \quad (2.21)$$

avec

$$\begin{aligned} \Delta H_0^{impureté} &= \Delta h_0^{site} + \Delta h_0^{taille} + \Delta h_0^{chimique} \\ \Delta H_0^{interaction} &= 2 \left[Z (V^{00}c_0 - Vc) + Z' (V^{01}c_1 - 2Vc) \right]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Δh_0^{site} représente la différence des énergies de surface des métaux purs, Δh_0^{taille} caractérise l'effet de taille, $\Delta h_0^{chimique} = (Z + 2Z')V - (ZV^{00} + Z'V^{01})$ tient compte de la variation du nombre de liaisons et des interactions de paire effectives à la surface et $\Delta H_0^{interaction}$, qui dépend des concentrations par plan et des interactions de paire effectives, tient compte des couplages chimiques entre plans lorsque les concentrations locales varient. La décomposition de l'enthalpie de ségrégation selon l'équation (2.22) correspond à la règle dite des "trois effets" [WK79]. Ajoutons que les études réalisées jusqu'à présent à l'aide de ce modèle énergétique négligent dans leur ensemble l'effet de l'entropie vibrationnelle de ségrégation.

2.1.3 Prise en compte des relaxations

L'effet de taille entre les deux constituants de l'alliage et les distorsions du réseau au voisinage des interfaces ne sont pris en compte que de manière très approximative dans les deux modèles précédents. Le but de ce paragraphe est de montrer comment améliorer le traitement des relaxations atomiques, ce qui est essentiel pour la modélisation de la ségrégation intergranulaire, d'autant plus que le système considéré dans cette étude (Cu-Ag) est caractérisé par une différence de taille des rayons atomiques entre ses constituants importante ($\Delta r/r=13\%$).

Formulation du modèle d'Ising dans l'approximation au second moment des liaisons fortes

Récemment, F. Berthier *et al.* [BLT99] - [CB+99] - [CB++99] - [CB+00] - [CB++00] ont montré que l'emploi de potentiels semi-empiriques (*cf* §2.3.1) issus de l'approximation au second moment des liaisons fortes (T.B.S.M.A.) pour évaluer les paramètres énergétiques du modèle d'Ising permet de tenir compte à la fois des relaxations atomiques et de la variation de la largeur de la densité locale d'états électroniques pour les sites proches du défaut. Ainsi, les paramètres énergétiques de l'Hamiltonien effectif sont différents pour chaque site de l'interface. De plus, il devient possible d'évaluer les grandeurs thermodynamiques issues du spectre de vibration, permettant de ne plus négliger *a priori* l'entropie vibrationnelle d'excès. Enfin, les interactions de paire effectives prennent en compte les effets de relaxation dus aux défauts et à la différence de taille des constituants. Ceci peut conduire à de fortes variations de ces interactions près des interfaces et à une portée plus grande que celle considérée jusqu'à présent dans le T.B.I.M. (premiers voisins). La formulation du T.B.S.M.A. - I.M. est donc la suivante.

Partant de l'Hamiltonien effectif traité dans l'approximation de champ moyen (2.16) et après minimisation de l'enthalpie libre du système bi-métallique $A_{1-c}B_c$ par rapport aux c_p , on obtient les profils de concentration

$$\frac{c_p}{1 - c_p} = \frac{c}{1 - c} \exp \left[-\frac{\Delta G_p^{seg}(c, c_p, c_{p+p'})}{k_B T} \right], \quad (2.23)$$

où $\Delta G_p^{seg} = \Delta H_p^{seg} - T \Delta S_p^{seg}$ est l'enthalpie libre de ségrégation d'un site appartenant au plan p , ΔH_p^{seg} et ΔS_p^{seg} étant respectivement l'enthalpie de ségrégation et la partie vi-

brationnelle de l'entropie de ségrégation du plan p . Chaque grandeur thermodynamique ΔX_p^{seg} , avec $X=(G, H, S)$, correspond à la variation de X lorsqu'un atome B dans le volume est échangé avec un atome A dans le plan p parallèle à l'interface. Par analogie avec le T.B.I.M. (§2.1.2), l'enthalpie de ségrégation s'écrit comme la somme de trois termes :

$$\Delta H_p^{seg} = \Delta h_p^{site} + \Delta h_p^{taille} + \sum_{R=1}^{R=n} \Delta H_{p,R}^{alliage}(c, c_p, c_{p+p'}), \quad (2.24)$$

avec

$$\begin{aligned} \Delta H_{p,R}^{alliage}(c, c_p, c_{p+p'}) &= 2 \left(\sum_{p'=-q}^{p'=+q} Z_R^{p,p+p'} V_R^{p,p+p'} c_{p+p'} - Z_R^{tot} V_R c \right) \\ &+ V_R \left(Z_R^{tot} - \sum_{p'=-q}^{p'=+q} Z_R^{p,p+p'} \right), \end{aligned} \quad (2.25)$$

où $V_R = \frac{1}{2} (V_R^{AA} + V_R^{BB} - 2V_R^{AB})$ sont les interactions de paire effectives d'alliage entre R -ièmes voisins, Z_R^{tot} est le nombre de R -ièmes voisins en volume alors que $Z_R^{p,p+p'}$ est le nombre de R -ièmes voisins entre les plans p et $p+p'$. L'indice q relie le nombre de plans qu'il faut considérer ($2q+1$ dans le volume), compte tenu de la portée de V_R . Comme les interactions de paire effectives peuvent varier pour les plans proches de l'interface, nous devons les distinguer de celles du volume et nous les notons $V_R^{p,p+p'}$. Enfin, le dernier terme de l'équation (2.25) nécessite une précision. On serait en effet tenté de l'écrire $Z_R^{tot} V_R - \sum_{p'=-q}^{p'=+q} Z_R^{p,p+p'} V_R^{p,p+p'}$, comme cela a été fait lors d'une première formulation [BLT99]. Mais ce terme apparaît déjà dans la limite infiniment diluée (*i.e.* pour un atome de soluté isolé) et ne doit donc pas prendre en compte la modification de l'interaction de paire effective due à l'interaction des relaxations de deux atomes de soluté près de l'interface. Nous verrons au chapitre 4 que cet argument est pleinement confirmé par les résultats numériques, du moins lorsque les distorsions de liaisons ne sont pas trop importantes.

L'enthalpie de ségrégation, ΔH_p^{seg} , peut alors s'écrire plus simplement :

$$\Delta H_p^{seg} = \Delta H_p^{impureté} + \Delta H_p^{interaction}, \quad (2.26)$$

avec

$$\Delta H_p^{impureté} = \Delta h_p^{site} + \Delta h_p^{taille} + \sum_{R=1}^{R=n} V_R \left(Z_R^{tot} - \sum_{p'=-q}^{p'=+q} Z_R^{p,p+p'} \right), \quad (2.27)$$

$$\Delta H_p^{interaction} = 2 \left(\sum_{p'=-q}^{p'=+q} Z_R^{p,p'} V_R^{p,p'} c_{p+p'} - Z_R^{tot} V_R^C \right). \quad (2.28)$$

$\Delta H_p^{impureté}$ regroupe ainsi les termes indépendants des concentrations volumique et locales et correspond au calcul dans la limite infiniment diluée alors que $\Delta H_p^{interaction}$ permet de tenir compte de l'influence des concentrations locales et de la concentration volumique.

Détermination des grandeurs énergétiques dans la limite infiniment diluée

La puissance de l'approche développée ci-dessus réside dans sa capacité à tenir compte des effets de relaxation atomique dus aux interfaces et à la différence de taille entre les constituants de l'alliage. En pratique, les grandeurs énergétiques ($\Delta H_p^{impureté}$, Δh_p^{site} , Δh_p^{taille} , V_R et $V_R^{p,p'}$) sont obtenues par simulations numériques (de type relaxation en dynamique moléculaire trempée à $T=0$ K) en utilisant des potentiels interatomiques à N -corps issus de l'approximation au second moment des liaisons fortes [RGL89]. Le détail pour obtenir chacune de ces quantités est décrit ci-dessous.

- $\Delta H_p^{impureté}$ peut être obtenue dans les deux limites infiniment diluées. Cette quantité est égale à la différence d'énergie, après relaxation, lorsqu'un atome de soluté isolé, initialement situé dans le volume, est placé dans un plan p proche de l'interface.
- $\Delta h_p^{site} = \Delta h_p^B - \Delta h_p^A$ où Δh_p^A (resp. Δh_p^B) représente l'énergie d'excès du plan p proche de l'interface dans le métal A (resp. B). Ces grandeurs sont obtenues en faisant la différence d'énergie, après relaxation, entre un site du plan p et un site de volume, pour chacun des métaux purs, pour autant que le défaut considéré conserve la même structure dans les deux métaux.
- Δh_p^{taille} caractérise la différence de taille entre les deux constituants de l'alliage. Cette énergie résulte du même bilan que $\Delta H_p^{impureté}$ mais, cette fois-ci, le soluté ne se différencie de la matrice que par son rayon atomique (*i.e.* les interactions A-A, B-B et A-B sont toutes identiques d'un point de vue chimique). Une estimation plus grossière de cet effet peut être obtenue par la quantité $P_p \delta \Omega$, où P_p est la pression locale sur le plan p et $\delta \Omega = \Omega_B - \Omega_A$ est la différence des volumes atomiques entre atomes du solvant et du soluté [SM+81].

- V_R est obtenue, dans la limite infiniment diluée, en considérant la différence d'énergie après relaxation, ΔH_R , d'un système contenant, en volume, deux atomes de soluté éloignés (état initial) et ces mêmes solutés en R -ièmes voisins (état final). On montre que V_R est reliée à ΔH_R par $V_R = \frac{\Delta H_R}{2}$ [CB+00].
- $V_R^{p,p+p'}$ est obtenue, toujours dans la limite infiniment diluée, en considérant la différence d'énergie après relaxation, $\Delta H_R^{p,p+p'}$, d'un système contenant deux atomes de soluté éloignés, l'un étant dans le plan p et l'autre dans le plan $p+p'$ (état initial) et ces mêmes atomes de soluté en R -ièmes voisins (quand cela est possible du point de vue cristallographique), situés toujours l'un dans le plan p et l'autre dans le plan $p+p'$ (état final). On a, comme précédemment, $V_R^{p,p+p'} = \frac{\Delta H_R^{p,p+p'}}{2}$.

La décomposition de $\Delta H_p^{impureté}$ en ces trois termes a déjà été validée numériquement [BLT99] - [CB+00] et nous y reviendrons plus en détail au chapitre 4. Mentionnons dès maintenant que cette décomposition permet de déterminer les forces motrices des ségrégations interfaciales. Ainsi, F. Berthier *et al.* [BLT99] ont montré que, dans le cas de l'alliage $\text{Cu}_{1-c}\text{Ag}_c$ où la différence de rayons atomiques entre les deux constituants est très importante (environ 13%), l'effet de taille est la force motrice prédominante, tant pour la ségrégation superficielle qu'intergranulaire.

Il convient cependant de noter dès à présent que nous n'avons pas considéré une éventuelle variation des interactions de paire effectives avec les concentrations tant volumiques que locales. La validité de cette approximation sera discutée par la suite lors de la comparaison entre calculs T.B.S.M.A. - I.M. et simulations Monte Carlo avec déplacements, non assujetties à cette approximation.

2.1.4 Détermination de l'entropie vibrationnelle de ségrégation

Dans les approches thermodynamiques sur réseau rigide (§2.1) développées jusqu'à présent pour l'étude de la ségrégation superficielle principalement, seule la partie configurationnelle de l'entropie d'alliage est considérée. La partie vibrationnelle d'excès est supposée négligeable et n'intervient donc pas dans le calcul des isothermes de ségrégation. Cependant, des études récentes ont mis en évidence un rôle possible de l'entropie vibrationnelle pour la ségrégation intergranulaire [CB+00] - [CB++00]. L'objectif est donc, dans un premier temps, de pouvoir évaluer son importance comme force motrice de la ségrégation

interfaciale, puis de l'injecter dans le formalisme sur réseau rigide. Pour cela, le calcul doit être réalisé sur chaque site perturbé par l'interface et de façon cohérente avec l'approche T.B.S.M.A. - I.M. Plusieurs méthodes sont alors à notre disposition pour obtenir ces résultats : les méthodes numériques qui intègrent les fonctions thermodynamiques lors de simulations Monte Carlo [F94] - [RFS94] et celles fondées sur l'évaluation du spectre de vibration du système. Pour ces dernières, le spectre peut être évalué dans son ensemble [MM+71] (diagonalisation) ou localement (méthode de récursion [K80] et modèle d'Einstein [K72]). Comme nous le verrons par la suite, la ségrégation étant localisée près du défaut, nous avons choisi d'évaluer l'entropie de vibration par les méthodes locales conduisant ainsi à une compréhension et à une analyse plus fines du phénomène. De plus, le modèle d'Einstein a beaucoup été utilisé dans la mise au point d'une technique astucieuse de minimisation d'énergie libre sur réseau [LNS89] - [RS93] - [NS95], l'emploi de ce modèle étant justifié par sa mise en oeuvre très simple. Tout au long de ce travail, nous confronterons donc le modèle d'Einstein et la méthode de récursion qui converge vers la solution exacte. Ceci nous permettra d'établir les limites d'application de la technique de minimisation d'énergie libre proposée par Srolovitz *et al.* [LNS89] - [RS93] - [NS95].

Nous nous proposons dans cette partie de présenter les points essentiels du calcul des grandeurs vibrationnelles dans l'approximation harmonique (entropie et déplacements quadratiques moyens) [MM+71], les aspects plus techniques étant rassemblés dans l'annexe A.

La structure cristallographique étant relaxée à $T=0$ K, l'énergie potentielle, U , est développée, dans l'approximation harmonique, au deuxième ordre par rapport aux déplacements :

$$U = U^0 + \frac{1}{2} \sum_{n,\alpha} \sum_{m,\beta} \Phi_{n\alpha m\beta}^0 u_{n\alpha} u_{m\beta}, \quad (2.29)$$

où U^0 est l'énergie potentielle de la structure relaxée à $T=0$ K, $u_{n\alpha}$ est le déplacement de l'atome n dans la direction $\alpha=(x, y \text{ ou } z)$ et Φ^0 est la matrice des constantes de force :

$$\Phi_{n\alpha m\beta}^0 = \frac{\partial^2 U^0}{\partial u_{n\alpha} \partial u_{m\beta}}. \quad (2.30)$$

L'énergie libre, F , est obtenue à partir de la densité d'états vibrationnels, $n(\nu)$, où ν

est la fréquence, par [MM+71] :

$$F = U^0 + k_B T \int_0^{\nu_{\max}} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{h\nu}{2k_B T} \right) \right] n(\nu) d\nu, \quad (2.31)$$

où $n(\nu)d\nu$ est le nombre d'états vibrationnels compris entre ν et $\nu+d\nu$, et h est la constante de Planck. Rappelons que les positions atomiques d'équilibre sont supposées indépendantes de la température dans l'approximation harmonique. Partant de (2.31), l'entropie de vibration, S , et les déplacements quadratiques moyens, $\langle u^2 \rangle$, pour des atomes de masse M , sont donnés par les expressions suivantes [MM+71] :

$$S = k_B \int_0^{\nu_{\max}} \left[\frac{h\nu}{2k_B T} \coth \left(\frac{h\nu}{2k_B T} \right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{h\nu}{2k_B T} \right) \right) \right] n(\nu) d\nu, \quad (2.32)$$

$$\langle u^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2 M} \int_0^{\nu_{\max}} \coth \left(\frac{h\nu}{2k_B T} \right) \frac{n(\nu)}{\nu} d\nu. \quad (2.33)$$

La densité d'états vibrationnels est déterminée par l'équation du mouvement :

$$M_n \ddot{u}_{n\alpha} = F_{n\alpha} = - \frac{\partial U}{\partial u_{n\alpha}} = - \sum_{m,\beta} \Phi_{n\alpha m\beta}^0 u_{m\beta}, \quad (2.34)$$

où M_n est la masse de l'atome n . Cherchant les solutions de la forme $u_{n\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_n}} \tilde{u}_{n\alpha} \exp(2i\pi\nu t)$, (2.34) devient :

$$\nu^2 \tilde{u}_{n\alpha} = \sum_{m,\beta} D_{n\alpha m\beta}^0 \tilde{u}_{m\beta}. \quad (2.35)$$

$D_{n\alpha m\beta}^0 = \frac{\Phi_{n\alpha m\beta}^0}{4\pi^2 \sqrt{M_n M_m}}$ est la matrice dynamique ($3N \times 3N$), si N est le nombre total d'atomes. Les détails techniques de l'obtention de la densité d'états vibrationnels par les méthodes locales sont donnés dans l'annexe A. On peut cependant faire dès à présent les remarques suivantes :

- les interfaces induisant des distorsions et des coupures de liaison, elles entraînent une modification des fréquences locales de vibration par l'intermédiaire des constantes de force. Dans un métal pur, un site en tension (resp. en compression) déplace le spectre de vibration vers les basses fréquences (resp. les hautes fréquences).
- Les différences de rayons et de masses atomiques des deux constituants de l'alliage influent aussi sur le spectre de vibration. Par exemple, la mise en solution d'un

atome de soluté B plus gros et plus lourd que les atomes A de la matrice entraîne localement une augmentation de la densité des basses fréquences (effet de masse) et des hautes fréquences (effet de taille).

Ainsi l'entropie vibrationnelle de ségrégation est très sensible d'une part aux effets de taille et de masse provenant des constituants de l'alliage, et d'autre part aux distorsions et coupures de liaison présentes aux interfaces. Cependant, il est intéressant de remarquer que l'entropie vibrationnelle de ségrégation dans le modèle d'Einstein ne dépend pas des masses des différents constituants (*cf* annexe A).

Notons enfin que la description du calcul des grandeurs vibrationnelles a été réalisée jusqu'à présent dans l'approximation harmonique, *i.e.* en utilisant les positions atomiques d'équilibre à $T=0$ K. Cependant, les positions moyennes peuvent être modifiées en fonction de la température, aussi bien dans le volume (dilatation thermique volumique) qu'au voisinage d'une interface (dilatation thermique différentielle). Différents types d'approximation quasi-harmonique sont alors susceptibles d'être utilisés suivant la manière dont la relaxation atomique est effectuée à température finie. Quelle que soit la méthode employée, l'énergie potentielle est toujours développée au deuxième ordre par rapport aux positions atomiques, supposées être les positions d'équilibre [BK74]. Ceci implique que le premier terme du développement, lié aux forces exercées sur les atomes, est nul. Le calcul le plus exact est donc celui obtenu lorsque l'on considère les positions moyennes déterminées par simulations Monte Carlo. Ce calcul prend en effet en compte la possible différence de dilatation thermique en volume et à proximité d'une interface : c'est l'approximation quasi-harmonique inhomogène (A.Q.I.). Cependant, cette approche nécessite de réaliser des simulations numériques la rendant très coûteuse en temps de calcul. On peut alors la comparer à une approximation quasi-harmonique homogène (A.Q.H.), où toutes les distances interatomiques sont dilatées en appliquant le coefficient de dilatation thermique linéaire de volume [RN+92].

Dans le présent travail, nous ajouterons ainsi la comparaison des différentes approximations (harmonique, quasi-harmonique homogène et quasi-harmonique inhomogène) à celle des deux techniques de calcul du spectre local de vibration (modèle d'Einstein et méthode de récursion).

2.2 Principes généraux des simulations numériques

La simulation numérique à l'échelle atomique permet d'évaluer les propriétés physiques d'un système de particules en interaction. Les deux principales méthodes sont la dynamique moléculaire et la simulation Monte Carlo. Ces méthodes, parfois lourdes à mettre en oeuvre et relativement coûteuses en temps de calcul, ont l'avantage de conduire à des résultats exacts dans le cadre d'une description donnée du système (nature et propriétés des particules, modèle énergétique...). C'est pourquoi on parle souvent d'expériences numériques, auxquelles peuvent être confrontés des modèles plus simples mais approchés, tels que le T.B.S.M.A. - I.M. que nous venons de présenter.

Il n'entre pas dans le cadre de cette étude de détailler ces techniques, auxquelles un très grand nombre d'ouvrages ont été consacrés, et nous renvoyons le lecteur à trois d'entre eux pour leur grand intérêt pratique [AT94] - [B95] - [FS96]. Dans ce qui suit, nous allons donner uniquement quelques grandes lignes concernant la mise en oeuvre des méthodes telles que nous les avons employées.

La dynamique moléculaire et la simulation Monte Carlo sont fondées sur des principes différents : la première est une méthode déterministe (*i.e.* elle décrit la trajectoire réelle des particules en intégrant les équations du mouvement) alors que la seconde est une méthode stochastique (*i.e.* elle décrit l'évolution du système de manière aléatoire). Elles conduisent pourtant théoriquement aux mêmes résultats. Cependant, une de ces méthodes est généralement mieux adaptées que l'autre à l'étude d'un problème particulier. Aussi, pour ce qui concerne la majeure partie de notre travail, l'étude de la ségrégation interfaciale dans un alliage $A_{1-c}B_c$, la simulation Monte Carlo s'impose de manière évidente. En effet, il est impossible de décrire un désordre chimique tel que l'enrichissement en l'un des constituants d'une partie de l'échantillon en dynamique moléculaire. Cela demanderait la diffusion d'un grand nombre d'atomes sur de grandes distances, ce qui est irréalisable en un temps raisonnable. En revanche, la simulation Monte Carlo permet de travailler naturellement dans l'ensemble grand canonique réduit (ou pseudo-grand canonique) dont la principale caractéristique est de pouvoir modifier la composition d'un alliage en jouant sur la différence de potentiel chimique entre les deux constituants. Nous utiliserons cependant la dynamique moléculaire d'une façon un peu particulière dans le but de minimiser l'énergie interne du système à $T=0$ K dans une configuration donnée, technique dénommée dynamique moléculaire trempée.

Quelle que soit la méthode, une grandeur physique à laquelle est associée l'observable $Q(q^N, p^N)$, où $q^N = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est la coordonnée de position généralisée et $p^N = (M_1 \vec{v}_1, M_2 \vec{v}_2, \dots, M_N \vec{v}_N)$ la quantité de mouvement conjuguée, est évaluée en faisant la moyenne de $Q(q^N, p^N)$ sur un "espace échantillon". Ce dernier est l'espace de tous les états en Monte Carlo ou la trajectoire des particules en dynamique moléculaire. En thermodynamique statistique, une valeur moyenne, dite moyenne d'ensemble, s'écrit :

$$\langle Q(q^N, p^N) \rangle = \frac{\text{Tr} Q(q^N, p^N) \exp[-\beta H(q^N, p^N)]}{\text{Tr} \exp[-\beta H(q^N, p^N)]}. \quad (2.36)$$

Le symbole Tr (trace) signifie que l'on somme sur tous les états accessibles du système et $\beta = 1/k_B T$. Le dénominateur est la fonction de partition et $H(q^N, p^N)$ l'Hamiltonien du système. Une autre valeur moyenne, dite moyenne temporelle, peut être calculée le long d'une trajectoire de l'espace des états pendant un laps de temps $(t - t_0)$ significatif par rapport à la dynamique du système :

$$\overline{Q}_t = (t - t_0)^{-1} \int_{t_0}^t Q(q^N, p^N) dt. \quad (2.37)$$

Le principe ergodique stipule que ces deux moyennes sont équivalentes :

$$\langle Q(q^N, p^N) \rangle = \overline{Q}_{t \rightarrow \infty}. \quad (2.38)$$

En dynamique moléculaire, le système se propage dans l'espace des états grâce à sa dynamique intrinsèque. Concrètement, on intègre dans le temps les équations du mouvement classique de Newton appliquées aux atomes du système à l'aide d'un algorithme approprié. Dans notre cas, la position $\vec{r}_n$ de l'atome n à l'instant t est obtenue par l'algorithme de Verlet [V67] :

$$\vec{r}_n(t + dt) = 2\vec{r}_n(t) - \vec{r}_n(t - dt) + \frac{\vec{F}_n}{M_n} dt^2 + \varepsilon(dt^4), \quad (2.39)$$

la vitesse, $\vec{v}_n$, de l'atome n étant alors obtenue par :

$$\vec{v}_n = \frac{\vec{r}_n(t + dt) - \vec{r}_n(t - dt)}{2dt} + \varepsilon(dt^3). \quad (2.40)$$

La procédure de "trempe", permettant d'atteindre les positions d'équilibre de chaque

atome à $T=0$ K, consiste à "refroidir" le système en annulant les composantes de vitesse v_n^α de tout atome n lorsque :

$$F_n^\alpha \cdot v_n^\alpha < 0, \quad (2.41)$$

où F_n^α est la composante de la force exercée sur l'atome n dans la direction α .

Cette procédure conduit ainsi à la minimisation de l'énergie potentielle à $T=0$ K [B75]. Les conditions initiales n'ont, dans une certaine mesure, pas d'influence sur l'état d'équilibre, mais elles sont généralement choisies de manière à ce que le système soit dès le départ aussi près que possible de l'état d'équilibre. Si le système possède plusieurs minima locaux, ils pourraient être explorés en partant d'une grille, aussi systématique que possible, d'états initiaux.

Dans les simulations Monte Carlo, il n'est pas nécessaire de connaître la dynamique intrinsèque du système ; l'espace des états est parcouru au moyen d'un processus aléatoire. Cependant, rappelons qu'il s'agit d'évaluer numériquement, et le plus précisément possible, des moyennes données par l'expression (2.36). En général, l'Hamiltonien $H(q^N, p^N)$ varie fortement avec les coordonnées et de ce fait, le facteur de Boltzmann $\exp[-\beta H(q^N, p^N)]$ a un caractère très contrasté. En conséquence, seule une partie limitée des états contribue de façon significative à l'expression (2.36) et, le nombre d'états étant colossalement grand, il est illusoire de vouloir explorer la totalité de cet ensemble. Il faut donc avoir recours à une méthode permettant d'échantillonner l'espace des états autour de la région où les intégrands de (2.36) ont un poids substantiel. Les états importants vont être générés par ce que l'on appelle une chaîne de Markov stationnaire ergodique, ce qui signifie que tous les états possibles peuvent être atteints avec une probabilité non nulle. L'algorithme le plus usité et conduisant à un échantillonnage efficace pour le type de problème qui nous intéresse ici a été proposé par Metropolis *et al.* [MM+53] (pour plus de détail, voir Allen *et al.* [AT94]). La probabilité de transition entre un état i et un état j est alors donnée par :

$$a_{ij} = \text{Min} [1, \exp(-\beta \Delta \Phi_{ij})], \quad (2.42)$$

où $\Delta \Phi_{ij}$ est la variation d'énergie entre l'état final j et l'état initial i . Il reste ensuite à définir l'ensemble thermodynamique dans lequel on souhaite travailler. Pour ce qui nous concerne, le plus naturel est l'ensemble pseudo-grand canonique $(N, \Delta\mu, P, T)$ où les contraintes extérieures sont :

- le nombre total d'atomes N ,
- la différence de potentiel chimique, $\Delta\mu=\mu_B-\mu_A$, entre les deux constituants de l'alliage,
- la pression P ,
- la température T .

La composition de l'alliage (c dans $A_{1-c}B_c$) est déterminée en calculant la moyenne du nombre d'atomes B, $\langle N_B \rangle$. Précisons que le nombre de sites total $N=N_A+N_B$ est constant. Le volume de la boîte de simulation, et par là-même le paramètre cristallin, doit fluctuer autour d'une valeur d'équilibre compatible avec la pression et la température imposées. P sera fixée à 0, la pression atmosphérique n'ayant que très peu d'effet sur un solide.

Ainsi, l'espace des états est parcouru en proposant un des trois types d'évènement élémentaire :

- le changement de nature chimique d'un atome, ce qui correspond à

$$\Delta\Phi_{ij} = - (N_B^j - N_B^i) \left[\Delta\mu + \frac{3}{2}k_B T \ln \left(\frac{M_B}{M_A} \right) \right] + \Delta E_c,$$

où N_B^i (resp. N_B^j) est le nombre d'atomes B de l'état i (resp. j), M_A (resp. M_B) est la masse de l'atome A (resp. B) et ΔE_c est la variation d'énergie d'interaction due au changement de nature chimique de l'atome. Le deuxième terme de la somme entre crochets est relié à la variation d'énergie cinétique lors du changement de nature chimique de l'atome.

- Le déplacement aléatoire d'un atome par rapport à sa position précédente, ce qui correspond à $\Delta\Phi_{ij}=\Delta E_d$, où ΔE_d est la variation d'énergie d'interaction associée au déplacement. Généralement, l'amplitude de ce déplacement est de l'ordre de grandeur de $\sqrt{\langle u^2 \rangle_T}$, $\langle u^2 \rangle_T$ étant le déplacement quadratique moyen à la température T .
- La variation du volume total par déplacement collectif de tous les atomes (*i.e.* en opérant une homothétie de réseau), ce qui correspond à

$$\Delta\Phi_{ij} = -Nk_B T \ln \left(\frac{V_j}{V_i} \right) + \Delta E_V,$$

où V_i (resp. V_j) est le volume de la boîte dans l'état i (resp. j) et ΔE_V est la variation d'énergie due au changement de volume.

Dans la pratique, on propose successivement n_c changements de nature chimique puis n_d déplacements aux N atomes de la boîte, puis enfin n_v variations de volume total. L'ensemble de ces $N(n_c+n_d)+n_v$ évènements représente ce que l'on appelle un "macropas" Monte Carlo. Dans la grande majorité des cas, $n_c=n_d=n_v=1$, une simulation comprenant un grand nombre de macropas (quelques dizaines de milliers). On peut alors montrer que la moyenne donnée par l'expression (2.36) peut se réécrire sous la forme d'une moyenne arithmétique

$$\langle Q(q^N, p^N) \rangle = \frac{1}{\Lambda} \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} Q_{\lambda}(q^N, p^N). \quad (2.43)$$

L'état de départ étant en général relativement loin de l'état d'équilibre, on laisse le système relaxer pendant un certain nombre N_R de macropas. Λ est alors égal à $N_T - N_R$, N_T étant le nombre total de macropas. Enfin, la convergence des grandeurs thermodynamiques recherchées est caractérisée par une fluctuation de ces quantités autour d'une valeur moyenne, signifiant que l'équilibre thermodynamique est atteint.

2.3 Détermination d'un potentiel interatomique pour le système Cu-Ag

Les deux approches que nous venons de présenter (T.B.S.M.A. - I.M. et simulations numériques) reposent sur la détermination de grandeurs énergétiques. Nous avons choisi de décrire les interactions atomiques de nos systèmes à l'aide d'un potentiel semi-empirique (§2.3.1), dit "à N -corps", pour lequel nous donnons les résultats de l'ajustement pour les métaux purs cuivre et argent et pour l'alliage Cu-Ag (§2.3.2). Enfin, nous présentons (§2.3.3) quelques propriétés des métaux purs et de l'alliage, obtenues à l'aide de ce potentiel.

2.3.1 Modèle énergétique

La forme analytique du potentiel interatomique que nous utilisons pour décrire l'énergie de notre système dérive de l'approximation au second moment des liaisons fortes (Tight

Binding Second Moment Approximation ou T.B.S.M.A.). L'expression générale de ce potentiel est de la forme :

$$E_n = E_n^r + E_n^b, \quad (2.44)$$

où E_n est l'énergie d'un atome n . Elle est la somme d'un terme répulsif, E_n^r , et d'un terme attractif dit "de bande", E_n^b . L'énergie totale du système étudié est donc $E = \sum_n E_n$.

La partie répulsive de l'énergie est obtenue à partir d'un potentiel de type Born-Mayer [D70] - [D72], dont l'expression est

$$E_n^r = \sum_{m \neq n} A_{ij} \exp \left[-p_{ij} \left(\frac{r_{nm}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right], \quad (2.45)$$

où $i, j = \text{Cu ou Ag}$ précise la nature chimique des atomes sur les sites n et m , r_{ii}^0 (resp. r_{jj}^0) correspond à la distance d'équilibre entre premiers voisins dans le métal pur i (resp. j), $r_{ij}^0 = \frac{r_{ii}^0 + r_{jj}^0}{2}$ et r_{nm} est la distance entre les sites n et m .

L'énergie de bande, E_n^b , exprimée à partir de la structure électronique, constitue le terme attractif du potentiel T.B.S.M.A. [RGL89] et son expression est donnée par

$$E_n^b = - \sqrt{\sum_{m \neq n} \xi_{ij}^2 \exp \left[-2q_{ij} \left(\frac{r_{nm}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right]}, \quad (2.46)$$

avec ξ_{ij} définie comme une intégrale de saut effective.

La détermination du potentiel T.B.S.M.A. consiste donc à optimiser le jeu de paramètres (A_{ij} , p_{ij} , q_{ij} , ξ_{ij}) de manière à rendre compte au mieux des grandeurs physiques caractéristiques des systèmes métalliques étudiés.

2.3.2 Obtention des paramètres

Les expressions (2.45) et (2.46) montrent que l'énergie d'un atome n fait intervenir les interactions de cet atome avec l'ensemble des atomes du cristal. Dans nos calculs, nous ne pouvons pas considérer la totalité de ces interactions. Il nous faut donc restreindre le champ d'action du potentiel, ceci s'obtenant en introduisant un rayon de coupure, r_c . L'expression de l'énergie devient alors

$$E_n(r_{nm} \leq r_c) = E_n^r(r_{nm} \leq r_c) + E_n^b(r_{nm} \leq r_c). \quad (2.47)$$

Au-delà du rayon de coupure, on considère que la contribution des atomes m à l'énergie de l'atome n est nulle. Pour réaliser cette condition, une méthode consiste à tronquer les fonctions exponentielles à r_t (rayon de troncature), puis à raccorder les termes attractif et répulsif à zéro en r_c par un polynôme deux fois dérivables en r_t et r_c . Ceci permet d'éviter d'éventuelles discontinuités dans le calcul de l'énergie et de toutes les grandeurs qui s'expriment en fonction de ses dérivées premières et secondes (forces, constantes de forces, constantes élastiques...).

Métaux purs : cuivre et argent

Le joint de grains est une zone du cristal caractérisée par de fortes distorsions de liaison. Le potentiel utilisé doit donc être capable de traiter ces distorsions, tout en conservant une bonne description du cristal parfait. Ceci est obtenu en imposant le respect de l'équation universelle de Rose *et al.* [RFS81] - [RS+84]. La relation qui donne la variation de l'énergie totale d'un solide en fonction de la distance interatomique peut être décrite par une fonction universelle. Celle-ci fait intervenir deux paramètres ajustables et le volume d'équilibre par atome [RFS81]. L'équation universelle [RS+84], qui n'est autre que l'équation d'état à température nulle des métaux, découle directement de cette première considération et est décrite par des grandeurs d'équilibre à pression nulle telles que l'énergie de cohésion du cristal, E_{coh} , le module de compressibilité, B , le volume atomique, Ω , et la distance entre premiers voisins, r^0 . Son expression analytique est

$$E^*(r^*) = - \left(1 + r^* + 0,05r^{*3} \right) e^{-r^*}, \quad (2.48)$$

où E^* et r^* sont sans dimension et sont reliés respectivement à l'énergie totale du système, $E(r)$, et à la distance interatomique, r , par

$$E^*(r^*) = \frac{E(r)}{|E_{coh}|} \text{ et } r^* = \frac{r - r^0}{\lambda r^0}. \quad (2.49)$$

λ est une longueur caractéristique du métal et est donnée par $\lambda = \sqrt{\frac{|E_{coh}|}{9B\Omega}}$. Le respect de cette loi par un potentiel empirique ou semi-empirique lui assure une bonne anharmonicité, indispensable pour reproduire, à la fois, des distorsions de liaison et les propriétés de volume. Notons de plus que Spanjaard *et al.* [SD84] ont justifié cette loi dans le cadre de l'approximation au second moment des liaisons fortes. L'ajustement proprement dit

consiste alors à déterminer le jeu de paramètres $(A_{ii}, p_{ii}, q_{ii}, \xi_{ii})$ qui vérifie au mieux l'équation universelle. Pour cela, nous avons choisi de reproduire exactement l'énergie de cohésion, le module de compressibilité, le paramètre cristallin, a , et un point de l'équation universelle caractéristique de fortes distorsions de liaison ($r^*=0,5$), qui correspond à une élongation d'environ 10%. *A posteriori*, nous avons vérifié que les valeurs obtenues pour deux constantes élastiques (C_{44} et $C'=C_{11}-C_{12}$) étaient satisfaisantes. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux (2.1) et (2.2) et les potentiels sont représentés sur les figures (2-2) et (2-3).

	A	p	q	ξ	r_t	r_c
Cu	0,1084	10,377	2,6335	1,3434	0,362	0,512
Ag	0,1249	10,3453	3,4236	1,2672	0,409	0,578

Tableau 2.1: Paramètres pour le cuivre et l'argent. A et ξ sont exprimés en eV ; r_t et r_c sont exprimés en nm.

	E_{coh}	a	B	C_{44}	C'
Cu	-3,50 (-3,50)	0,362 (0,362)	10,44 (10,44)	5,95 (6,03)	1,97 (1,91)
Ag	-2,95 (-2,95)	0,409 (0,409)	11,55 (11,55)	4,71 (5,45)	1,66 (1,85)

Tableau 2.2: Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales (entre parenthèses). E_{coh} [K72], B , C_{44} et C' [SW71] sont exprimés en eV.at⁻¹; a est exprimé en nm.

Cependant, il reste un point à préciser concernant le moyen d'obtenir un potentiel capable de traiter de fortes distorsions de liaison. Ceci nécessite un raccord entre r_t et r_c le plus doux possible [N94] - [TL97], ce qui peut s'obtenir de deux manières : soit en prenant r_t grand, soit en augmentant la taille de l'intervalle $[r_t, r_c]$ à r_t fixé. L'inconvénient évident de la première méthode est la longue portée du potentiel qui oblige à considérer une quantité importante d'atomes, augmentant considérablement les temps de calcul. La deuxième solution, au contraire, permet de limiter la portée du potentiel à des distances d'interaction raisonnables. Cependant, des études détaillées sur les potentiels T.B.S.M.A. [T84] - [N94] - [TL97] ont montré que la prise en compte des deuxièmes voisins est cruciale pour reproduire la stabilité relative des structures c.f.c. et c.c. Dès lors, r_t est fixé à la

distance entre deuxièmes voisins dans le c.f.c., soit le paramètre de maille (*cf* tableau 2.1). De manière à limiter au maximum la portée du potentiel, r_c était pris, jusqu'à présent, égal à la distance entre troisièmes voisins dans le c.f.c., conduisant aux potentiels notés Cu 2-3 et Ag 2-3 sur les figures (2-2) et (2-3). Ce type de potentiel est alors justifié pour des études dans lesquelles les atomes ne s'éloignent pas trop de leur position d'équilibre, comme en surface par exemple. En revanche, leur emploi dans un milieu très distordu semble peu conseillé au vu des conclusions de M. Nastar [N94] et D. Tanguy [TL97] qui, en particulier, ont mis en évidence la nécessité de considérer les interactions au moins jusqu'aux quatrièmes voisins pour obtenir la continuité de l'énergie le long du chemin de transition entre les structures c.f.c. et c.c. (chemin de Bain [B24]).

Nous avons donc choisi d'utiliser un raccord compris entre les deuxièmes et quatrièmes voisins, conduisant aux potentiels notés Cu 2-4 et Ag 2-4 sur les figures (2-2) et (2-3). Ainsi, les potentiels obtenus reproduisent bien l'équation universelle. Ceci nous permet d'avoir une relative confiance dans l'évaluation des énergies, même à des distances éloignées de celle de l'équilibre (rappelons qu'une distorsion de liaison de 10% correspond à $r^* \simeq |0, 5|$).

Enfin nous avons vérifié que ces potentiels stabilisent bien la structure c.f.c par rapport à la structure c.c. pour les deux métaux considérés ; comportement qui n'est pas reproduit avec le potentiel Cu 2-3 (mais toutefois obtenu avec le potentiel Ag 2-3). En effet, ce dernier possède une structure proche de la structure c.c. plus stable que la structure c.f.c. (figure 2-4).

Système bi-métallique Cu-Ag

Le système Cu-Ag est caractérisé par une très forte tendance à la démixtion (figure 2-5). Ceci implique l'existence de solubilités très faibles de part et d'autre de la lacune de miscibilité.

Etant donné que la majeure partie de nos travaux concerne l'étude de la ségrégation interfaciale dans la solution solide Cu(Ag), le potentiel interatomique mixte doit reproduire au mieux les limites de solubilité. Citons trois manières de procéder.

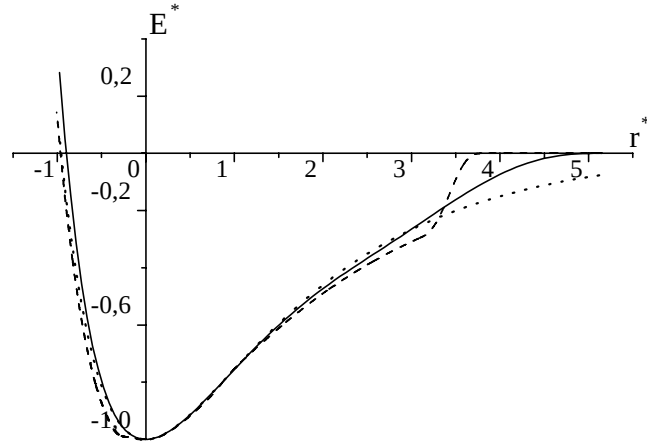


Figure 2-2: Relation $E^*(r^*)$ pour le potentiel T.B.S.M.A. du cuivre pur comparé à l'équation universelle. (—) Cu 2-4, (- - -) Cu 2-3, (···) équation universelle.

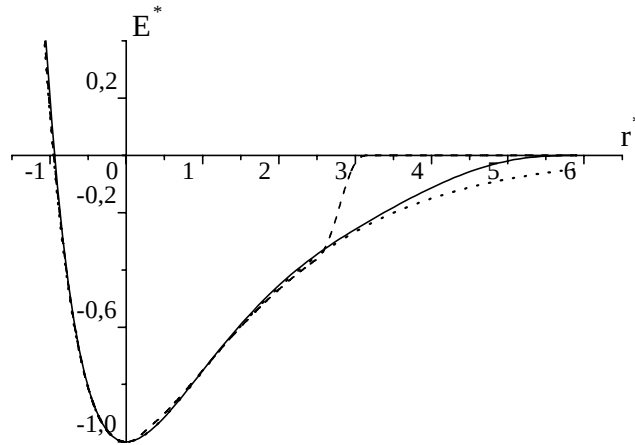


Figure 2-3: Relation $E^*(r^*)$ pour le potentiel T.B.S.M.A. de l'argent pur comparé à l'équation universelle. (—) Ag 2-4, (- - -) Ag 2-3, (···) équation universelle.

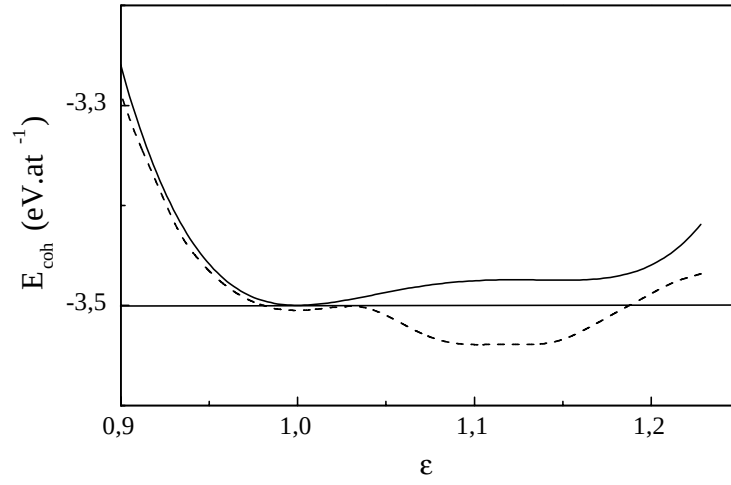


Figure 2-4: Transformation de Bain [B24] pour la transition c.f.c. $\rightarrow$ c.c. dans le cuivre pur. L'énergie de cohésion, E_{coh} , est représentée en fonction de la déformation ε . La structure c.f.c. correspond à $\varepsilon=1$ et la structure c.c. à $\varepsilon=1,155$. (—) Cu 2-4, (- - -) Cu 2-3.

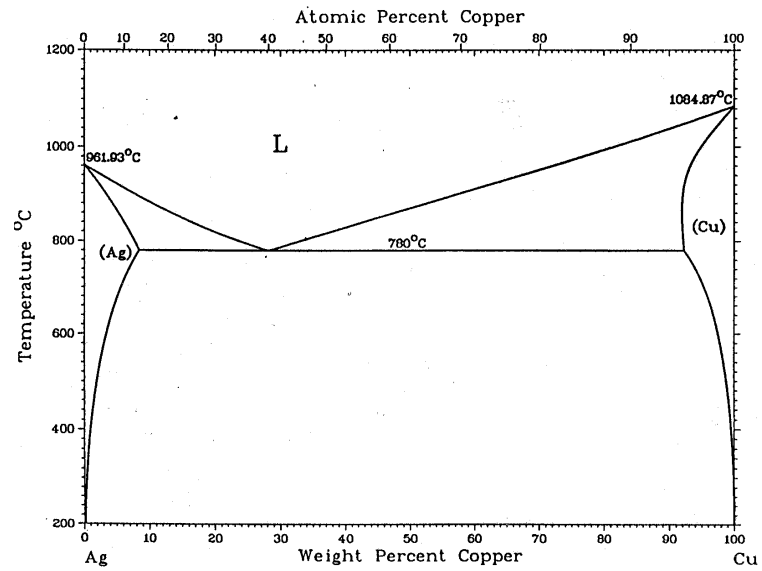


Figure 2-5: Diagramme de phases du système Cu-Ag (source [HA58]).

- La première s'appuie sur un ajustement des paramètres $(A_{ij}, p_{ij}, q_{ij}, \xi_{ij})$ sur les enthalpies de dissolution, ΔH_{dis} , du cuivre dans l'argent et inversement. ΔH_{dis} est le bilan d'énergie mis en jeu lors de la mise en solution dans une matrice A d'un atome de soluté B, initialement à son paramètre d'équilibre, les positions étant relaxées à $T=0$ K.
- La deuxième permet d'obtenir les paramètres $(A_{ij}, p_{ij}, q_{ij}, \xi_{ij})$ en utilisant une méthode d'essai/erreur. Celle-ci consiste à tracer le diagramme de phases en Monte Carlo à une température donnée et à faire varier le jeu de paramètres jusqu'à ce qu'il reproduise au mieux le diagramme de phases expérimental à cette température. Mais cette méthode conduit à des temps de calcul très grands. Enfin, elle ne garantit pas l'accord à toute température.
- La troisième méthode, celle que nous avons employée, est fondée sur une approche thermodynamique sur réseau [TLM90] qui permet d'écrire la limite de solubilité, c_α , d'un alliage $A_{1-c}B_c$ sous la forme :

$$\frac{c_\alpha}{1 - c_\alpha} = \exp \left[\frac{(1 - 2c_\alpha) \sum_R Z_R^{tot} V_R}{k_B T} \right], \quad (2.50)$$

où Z_R^{tot} est le nombre total de R -ièmes voisins et V_R est l'interaction de paire effective de volume entre R -ièmes voisins. Partant du diagramme de phases expérimental (figure 2-5), on peut déterminer le terme $\sum_R Z_R^{tot} V_R$ "expérimental" (figures 2-6 et 2-7) sur lequel les paramètres croisés $(A_{ij}, p_{ij}, q_{ij}, \xi_{ij})$ du potentiel sont ajustés.

Rappelons que les V_R sont obtenues en considérant la différence d'énergie, ΔH_R , d'un système contenant deux atomes de soluté éloignés (état initial) et ces mêmes atomes de soluté en R -ièmes voisins (état final). V_R est alors reliée à ΔH_R par $V_R = \frac{\Delta H_R}{2}$. De la même manière que les interactions atomiques sont limitées aux quatrièmes voisins, nous ne considérons que les interactions de paire effectives entre R -ièmes voisins prépondérantes. Nous avons constaté qu'au-delà des deuxièmes voisins ($R=2$), les V_R sont négligeables. Nous ferons donc l'approximation $\sum_R Z_R^{tot} V_R = \sum_{R=1}^{R=2} Z_R^{tot} V_R$. *A posteriori*, on peut évaluer les V_R pour $R>2$ et justifier notre approximation (cf tableau 2.3). Le résultat de l'ajustement, obtenu par une méthode d'essai/erreur, est le suivant :

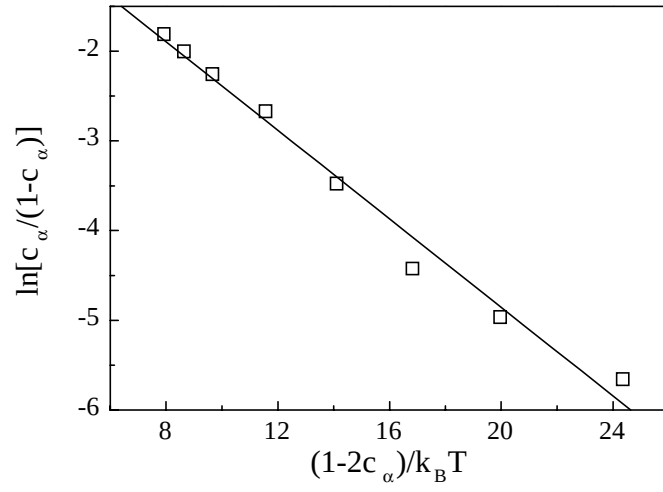


Figure 2-6: Détermination du terme $\sum_R Z_R^{tot} V_R$ "expérimental" pour la limite de solubilité de l'argent dans le cuivre. On en déduit $\sum_R Z_R^{tot} V_R = -0,36$ eV.

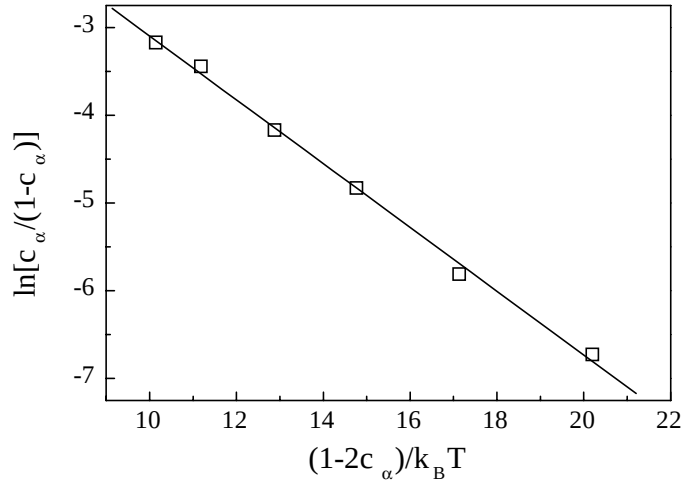


Figure 2-7: Détermination du terme $\sum_R Z_R^{tot} V_R$ "expérimental" pour la limite de solubilité du cuivre dans l'argent. On en déduit $\sum_R Z_R^{tot} V_R = -0,25$ eV.

- p_{ij} et q_{ij} ont été choisis comme les moyennes arithmétiques des paramètres des métaux purs, soit :

$$p_{ij} = \frac{p_{ii} + p_{jj}}{2} = 10,36115 \text{ et } q_{ij} = \frac{q_{ii} + q_{jj}}{2} = 3,02855$$

- A_{ij} et ξ_{ij} ont été ajustés pour reproduire les $\sum_R Z_R^{tot} V_R$ "expérimentaux" :

$$A_{ij} = 0,111 \text{ eV.at}^{-1} \text{ et } \xi_{ij} = 1,245 \text{ eV.at}^{-1}.$$

- r_t (resp. r_c), pour l'interaction mixte, est pris égal à celui de l'argent, plus gros (resp. du cuivre, plus petit).

Les V_R et les enthalpies de mise en solution, ΔH_{dis} , déterminées à l'aide de ce potentiel sont rassemblées dans le tableau 2.3.

	V_1	V_2	V_3	$\sum_{R=1}^{R=2} Z_R^{tot} V_R$	$\sum_{R=1}^{R=6} Z_R^{tot} V_R$	ΔH_{dis}	
N.R.	$2,78.10^{-2}$	$-1,80.10^{-3}$	$9,00.10^{-4}$	0,32	0,35	0,75	Cu(Ag)
R.	$-2,31.10^{-2}$	$-1,62.10^{-2}$	$1,10.10^{-3}$	-0,37	-0,30	0,55 (0,40)	
N.R.	$-1,60.10^{-3}$	$1,95.10^{-3}$	$6,00.10^{-4}$	$-7,5.10^{-3}$	0,01	0,52	Ag(Cu)
R.	$-1,96.10^{-2}$	$-3,25.10^{-3}$	$4,50.10^{-4}$	-0,25	-0,23	0,46 (0,28)	

Tableau 2.3: Interactions de paire effectives, V_R , et enthalpies de mise en solution, ΔH_{dis} , dans les systèmes Cu(Ag) et Ag(Cu). Les valeurs expérimentales de ΔH_{dis} sont indiquées entre parenthèses et sont tirées de [HD+73]. N.R.: valeurs sans prise en compte des relaxations; R.: valeurs après relaxation à $T=0$ K. Les V_R sont exprimées en eV alors que les enthalpies de mise en solution sont exprimées en eV.at⁻¹.

Ces résultats amènent les commentaires suivants :

- les effets de relaxation dans l'alliage Cu-Ag sont très importants puisque la forte tendance à la démixtion au niveau du V_1 (*i.e.* $V_1 < 0$) n'est obtenue qu'après relaxation du système. Ceci est principalement dû à la différence de rayons atomiques entre le cuivre et l'argent ($\frac{r_{Ag}}{r_{Cu}}=1,13$).

- Les valeurs expérimentales des enthalpies de mise en solution sont largement surestimées (d'environ 50%) par notre modèle énergétique. En utilisant le T.B.S.M.A. - I.M. pour détailler le bilan d'énergie mis en jeu dans l'évaluation de ΔH_{dis} , on obtient $\Delta H_{dis} = -\sum_R Z_R^{tot} V_R$ (cf Annexe B). L'accord raisonnable entre $-\sum_R Z_R^{tot} V_R$ (quatrième colonne du tableau 2.3) et les valeurs expérimentales de ΔH_{dis} est cependant fortuit car l'évaluation des V_R ne fait intervenir que des paires de soluté plongées dans une matrice à son paramètre de maille a_M . Or, par définition, l'enthalpie de mise en solution met en jeu le soluté initialement à son paramètre de maille a_S . Ces deux calculs (ΔH_{dis} et $-\sum_R Z_R^{tot} V_R$) n'ont donc pas de raison de conduire au même résultat en présence d'un fort effet de taille.

En retour, au vu des valeurs obtenues pour le calcul direct de ΔH_{dis} (sixième colonne du tableau 2.3), les V_R sont probablement surestimées (en valeur absolue). Une manière de le vérifier est de tracer le diagramme de phases en Monte Carlo à une température donnée (cf §2.3.3, figure 2-9) qui permet de comparer les limites de solubilité cohérentes (obtenues par le T.B.S.M.A. - I.M. et donc sans optimisation du paramètre cristallin) et incohérentes (obtenues par simulations Monte Carlo qui tiennent compte de la variation du paramètre cristallin lorsque le système passe d'une solution solide à l'autre). Dans ce dernier cas, en faisant varier la différence de potentiel chimique entre Cu et Ag, on met en évidence l'hystérésis présente entre les deux solutions solides Cu(Ag) et Ag(Cu), chacune étant à son paramètre d'équilibre. Ceci autorise une détermination précise de la limite de solubilité incohérente qui est obtenue pour le potentiel chimique tel que l'aire contenue entre les deux branches de l'hystérésis soit égale de part et d'autre de ce potentiel chimique. Comme cela était attendu, les solubilités incohérentes sont largement sous-estimées (cf §2.3.3, tableau 2.4), comportement dû à des V_R trop fortes (en valeur absolue). Toutefois, Menhyard *et al.* [MYV94] ont déjà mentionné qu'il est difficile d'ajuster des potentiels à N -corps à la fois sur les enthalpies de mise en solution et les limites de solubilité. Finalement, un ajustement sur les limites de solubilité incohérentes aurait donné un meilleur accord avec les enthalpies de mise en solution mais, comme nous l'avons déjà noté, ce calcul est relativement lourd à mettre en oeuvre. Pour de futurs ajustements, nos résultats conduisent à recommander un ajustement sur les enthalpies de mise en solution et à vérifier que les limites de solubilité incohérentes sont satisfaisantes.

- Pour le présent travail, nous nous contenterons de l'ajustement donné ci-dessus en gardant en mémoire que la tendance à la démixtion a été surestimée par rapport à l'alliage Cu-Ag réel.

2.3.3 Propriétés du potentiel

Nous présentons dans ce paragraphe des résultats obtenus à l'aide des potentiels obtenus précédemment concernant des grandeurs physiques utiles dans la suite de cette étude. Il s'agit des coefficients de dilatation thermique linéaires du cuivre, α_{Cu} , et de l'argent, α_{Ag} , ainsi que du diagramme de phases du système Cu-Ag en volume à $T=600$ K et 900 K, obtenus par simulations Monte Carlo. Pour ces calculs, nous avons utilisé une boîte de simulation contenant $N=1728$ atomes en appliquant des conditions périodiques de Born-Von Karman dans les trois directions de l'espace.

Coefficient de dilatation thermique linéaire des métaux purs

Dans ces simulations, un macropas Monte Carlo consiste en N propositions de déplacements atomiques individuels et une proposition de changement de volume (*i.e.* une homothétie de réseau). 1000 macropas suffisent à équilibrer le système pour chaque température, l'intervalle considéré s'étendant de $T=50$ K à $T=1000$ K. Plus précisément, les 500 premiers macropas ne servent qu'à atteindre l'équilibre et ne sont pas pris en compte dans le calcul des valeurs moyennes. Enfin, la configuration de départ à une température donnée est la dernière configuration obtenue à la température précédente. La figure (2-8) présente la variation du paramètre de maille du cuivre (figure 2-8a) et de l'argent (figure 2-8b) en fonction de la température.

L'évolution du paramètre de maille en fonction de la température suit une relation linéaire jusqu'à une certaine température, $T_c \approx 750$ K pour le cuivre et $T_c \approx 650$ K pour l'argent. Nous avons donc uniquement considéré des températures inférieures à celles-ci pour l'évaluation des coefficients de dilatation thermique linéaires. Nous obtenons ainsi $\alpha_{Cu}^{MC}=22,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{Ag}^{MC}=27,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ces valeurs sont supérieures respectivement d'environ 30% et 45% par rapport aux coefficients de dilatation thermique linéaires expérimentaux du cuivre et de l'argent [P58], $\alpha_{Cu}=17,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{Ag}=18,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

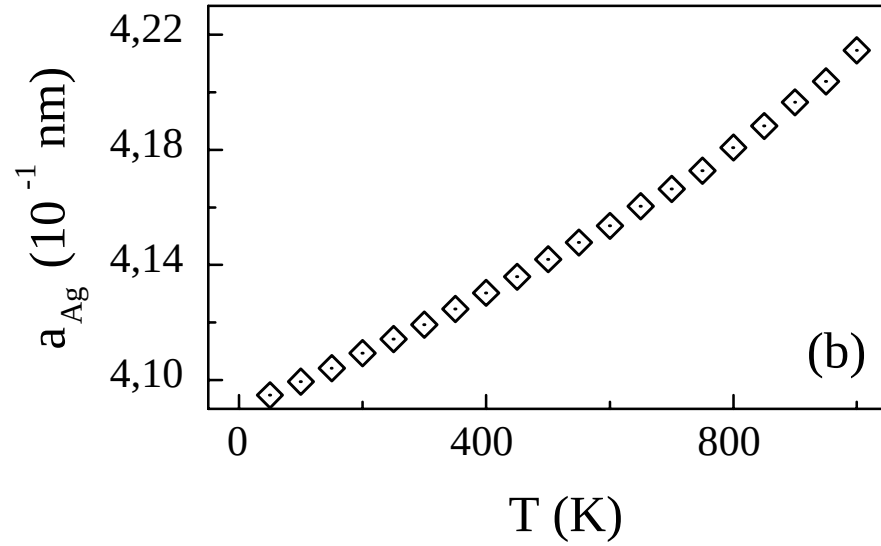
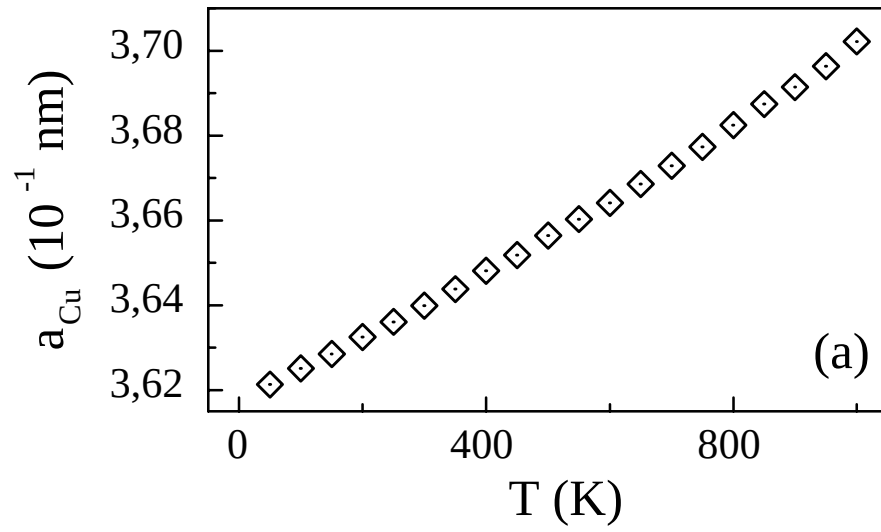


Figure 2-8: Variation du paramètre de maille du cuivre (a), a_{Cu} , et de l'argent (b), a_{Ag} , en fonction de la température.

Diagramme de phases volumique

Nous avons vu au chapitre 2 (§2.2.3) que la variable permettant de fixer la concentration volumique c d'un alliage $A_{1-c}B_c$ est la différence de potentiel chimique $\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$ à pression et température constantes. Ainsi, en faisant varier la différence de potentiel chimique entre A et B, on obtient la représentation de la fonction $c = f(\Delta\mu)$ qui est une bijection dans le domaine des solutions solides A(B) et B(A). Pour un alliage à tendance à la démixtion, il existe une discontinuité lors de la traversée de la lacune de miscibilité, induisant la présence d'une hystérésis entre les deux domaines de solution solide. En réalisant des simulations à $\Delta\mu$ croissant puis décroissant, le paramètre de maille s'ajuste lors de la discontinuité et on détermine ainsi les limites de solubilité incohérentes par la construction de Maxwell. Ces limites sont données pour une valeur $\Delta\mu_c$, telle que l'aire contenue entre les deux branches de l'hystérésis soit égale de part et d'autre de $\Delta\mu_c$. Le diagramme de phases du système Cu-Ag pour deux températures différentes ($T=600$ K et $T=900$ K) est présenté figure (2-9).

Dans ces simulations, un macropas Monte Carlo consiste en $2N$ propositions de changement de nature chimique, N propositions de déplacements atomiques individuels et une proposition de changement de volume. 5000 macropas suffisent à équilibrer le système pour chaque température, les 2500 premiers macropas n'étant pas pris en compte dans le calcul des moyennes. Enfin, la configuration de départ pour un $\Delta\mu$ donné est la dernière configuration obtenue pour le $\Delta\mu$ précédent. Les limites de solubilité incohérentes ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau (2.4).

	Cu(Ag)	Ag(Cu)
$c_\alpha(600 \text{ K})$	$9.10^{-5} (2.10^{-3})$	$1.10^{-4} (9.10^{-3})$
$c_\alpha(900 \text{ K})$	$5.10^{-3} (2.10^{-2})$	$1, 5.10^{-2} (7.10^{-2})$

Tableau 2.4: Limites de solubilité incohérentes obtenues à $T=600$ K, $c_\alpha(600 \text{ K})$, et à $T=900$ K, $c_\alpha(900 \text{ K})$, comparées aux valeurs expérimentales (entre parenthèses) tirées de [HA58].

Le potentiel utilisé surestime assez largement la tendance à la démixtion par rapport au système Cu-Ag réel, la disymétrie de la solubilité dans les deux solutions solides

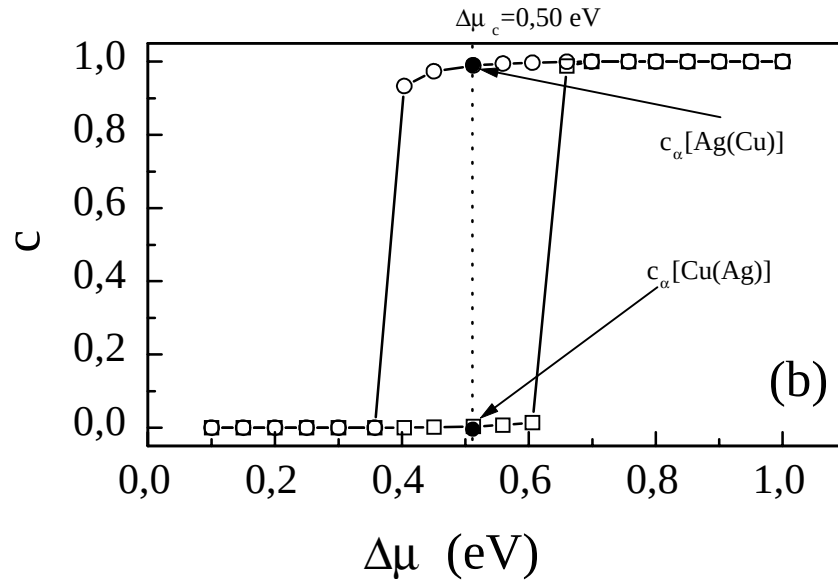
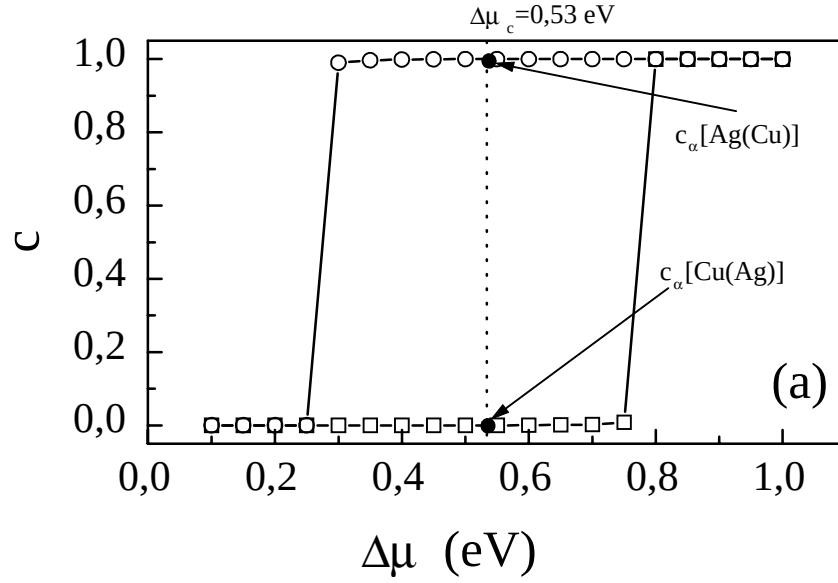


Figure 2-9: Concentration volumique en argent représentée en fonction de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu = \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cu}}$ à $T=600$ K (a) et $T=900$ K (b). L'hystérésis observée entre un balayage croissant ($\square$) et décroissant ($\circ$) en potentiel chimique permet de définir les deux domaines de solution solide et les deux limites de solubilité incohérentes $c_\alpha[\text{Cu}(\text{Ag})]$ et $c_\alpha[\text{Ag}(\text{Cu})]$ pour $\Delta\mu = \Delta\mu_c$.

étant cependant bien reproduite. Rappelons que l'accord aurait pu être amélioré par un réajustement des termes croisés du potentiel, qui conduirait à une diminution (en valeur absolue) des interactions de paire effectives d'alliage (*cf* §2.3.2). Ayant déjà obtenu un certain nombre de résultats sur la ségrégation intergranulaire avant d'obtenir le diagramme de phases, nous avons préféré conserver le potentiel dans sa forme originelle, tout en étant conscients de ses limitations.

2.4 Présentation des interfaces

2.4.1 Le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$

Approche géométrique de la structure des joints de grains

Le joint de grains peut être considéré comme un arrangement bien défini d'atomes qui minimise au mieux l'énergie d'excès de l'interface, cette interface étant créée par l'interpénétration de deux cristaux (1) et (2) ayant subi une rotation et une translation l'un par rapport à l'autre. Ainsi, la description géométrique d'un joint de grains [RS50] - [BMS72] - [HBB76] - [VS+80] - [PTP98] fait intervenir cinq degrés de liberté macroscopiques spécifiés par la rotation d'axe $\mathbf{c}=[uvw]$ et d'angle θ , et l'orientation du plan de l'interface définie par sa normale $\mathbf{n}=[hkl]$. On peut ainsi définir différents types de joints de grains : les joints de grains de flexion tels que $[uvw] \in (hkl)$, les joint de grains de torsion tels que $\mathbf{n} \perp \mathbf{c}$ et les joint de grains symétriques si le plan de l'interface "moyen" est un plan de symétrie de la structure.

Cette modélisation repose sur l'hypothèse qu'il existe une situation énergétique favorable à l'existence d'un ordre commun aux deux cristaux, autrement dit d'un invariant. Il existe plusieurs degrés de raffinement dans cette description géométrique mais nous allons uniquement rappeler la plus simple obtenue dans le cadre du réseau de sites de coïncidence (CSL) [HBB76] - [VS+80] - [PTP98], pour les joints de grains de flexion. Bien que cette approche donne une vision idéalisée de l'interface, les structures obtenues sont de bons points de départ pour la recherche d'autres structures d'énergie plus favorable.

On considère deux cristaux (1) et (2) d'un même matériau. Le cristal (1) est maintenu fixe et on fait tourner autour de l'axe de flexion le cristal (2) d'un angle θ . Il s'agit alors de translater le cristal (2) de telle façon que le plus grand nombre possible de sites des

deux cristaux coïncident. Les points de coïncidence forment ainsi le réseau CSL (figure 2-10). Le degré de coïncidence, défini par Σ (nombre de coïncidence ou indice de macle), est le rapport du volume de la maille de coïncidence au volume de la maille primitive du cristal (1) ou (2). Le joint de grains est alors considéré comme coupant le biréseau selon un plan contenant une grande densité de sites communs (figure 2-10).

Application au joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$

La figure (2-10) représente la structure du joint de grains de flexion $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ obtenue par la méthode décrite ci-dessus pour deux cristaux CFC en appliquant une rotation du cristal (2) par rapport au cristal (1) d'un angle $\theta=53,13^\circ$ autour de l'axe de flexion $[001]$.

2.4.2 La surface (001)

D'une manière générale, une surface peut être vue comme étant le résultat de l'éloignement à l'infini de deux parties d'un même cristal. Cette interface entre le solide et le milieu extérieur ainsi créée est donc caractérisée par des sites de coordination inférieure à celle d'un site de volume. L'orientation du plan cristallographique (hkl) selon lequel la séparation a été effectuée définit l'orientation de la surface et sa densité : pour une structure c.f.c., plus h , k ou l sont grands, moins le plan de surface est dense. La surface (001) est ainsi une surface relativement dense et est schématisée figure (2-11).

2.4.3 Grandeurs d'excès liées aux interfaces

Un joint de grains ou une surface est donc une zone caractérisée par un environnement cristallographique différent de celui du volume. Il est alors naturel de distinguer les sites appartenant au motif du joint de grains ou au plan de surface et de définir pour chacun d'eux des grandeurs d'excès.

Le motif du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$, obtenu par la construction CSL, est représenté en trait épais sur la figure (2-10). L'aire caractéristique du motif, A_{joint} , définie comme l'aire du plan du joint de grains contenue dans un motif, est alors égale à $a^2 \sqrt{5/8}$, où a est le paramètre de maille. On définit de manière analogue l'aire caractéristique de la surface (001), $A_{surface}$, qui est égale à $a^2/2$.

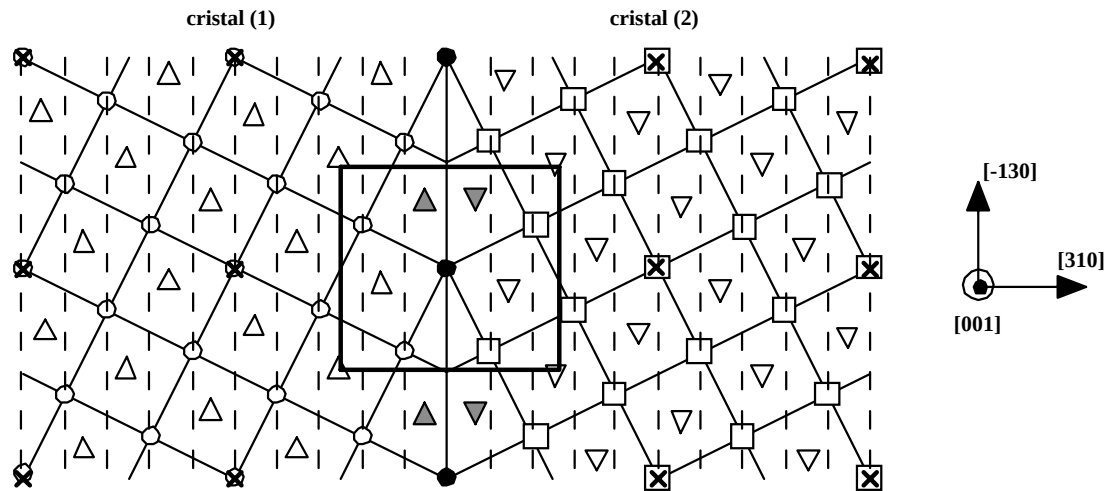


Figure 2-10: Structure CSL du joint de grains $\Sigma=5$ $(310) \langle 001 \rangle$. Le plan d'interface est représenté par le trait continu et les cercles noirs. Les deux types de plan (002) de l'empilement selon l'axe [001] sont représentés (cercles et carrés dans les deux grains pour le premier, triangles haut et bas dans les deux grains pour le second). Les sites du réseau de coïncidence sont marqués d'une croix. Le carré en trait épais représente le motif du joint de grains.

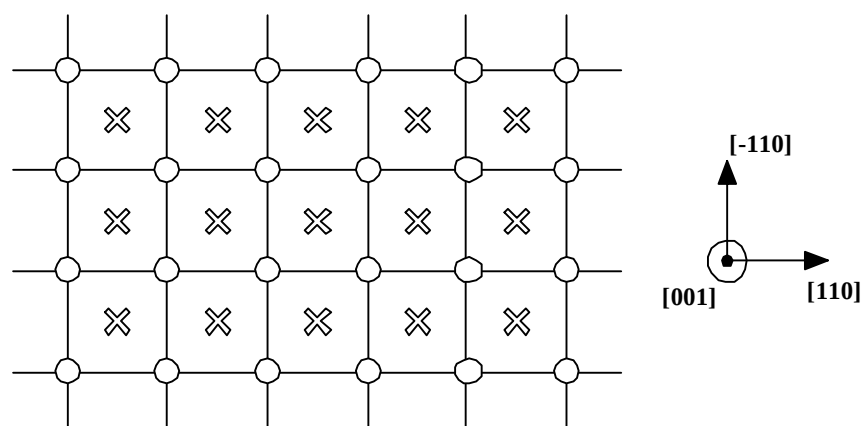


Figure 2-11: Structure de la surface (001). Le plan de surface est représenté par des cercles et le premier plan sous-jacent par des croix.

L'énergie d'excès, $\gamma = \sum_n (E_n - E_{volume})$ où E_n (resp. E_{volume}) est l'énergie du site n proche de l'interface (resp. d'un site de volume), est définie comme étant la différence d'énergie entre la zone perturbée par la présence de l'interface et la zone de volume. Elle provient principalement des distorsions de liaison et/ou des coupures de liaison présentes dans la zone du défaut. De même, on définit l'entropie vibrationnelle d'excès, $\Delta S^{exc} = \sum_n (S_n - S_{volume})$ où S_n (resp. S_{volume}) est l'entropie vibrationnelle du site n proche de l'interface (resp. d'un site de volume). Notons que ces grandeurs sont calculées en eV.motif⁻¹ et en eV.K⁻¹.motif⁻¹ respectivement lorsqu'on réalise nos simulations. La conversion dans le Système International (J.m⁻² et J.m⁻².K⁻¹) est obtenue en les multipliant par $|e|/A_{joint}$ (resp. $|e|/A_{surface}$), où e est la charge élémentaire de l'électron.

La pression locale, $P_n = -\frac{dE_n}{\Omega}$ (Ω étant le volume atomique du métal), définie pour chaque site n , permet de caractériser son état mécanique. Une pression négative (resp. positive) signifie que le site est en tension (resp. en compression).

Enfin, près des interfaces, les déplacements quadratiques moyens peuvent différer de ceux du volume, $\langle u^2 \rangle_{volume}$, et présenter une anisotropie, *i.e.* $\langle u^2 \rangle_x \neq \langle u^2 \rangle_y \neq \langle u^2 \rangle_z$. Ceci peut être caractérisé par le rapport $r_{p,\alpha}$, défini par :

$$r_{p,\alpha} = \sqrt{\frac{\langle u^2 \rangle_{p,\alpha}}{\langle u^2 \rangle_{volume,\alpha}}}, \quad (2.51)$$

où p correspond à l'indice du plan considéré, parallèle au plan de l'interface, et α à la direction ($\alpha=x, y$ ou z).

Chapitre 3

Structure et ségrégation

interfaciales : étude par simulations

Monte Carlo

3.1 Structures du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$

Nous avons vu au chapitre 2 (§2.4.1) la construction géométrique d'une structure des joints de grains, sans tenir compte des facteurs énergétiques. Or de nombreuses études par simulations numériques [Po80] - [WSV84] - [NSL91] - [RS96] - [BLT00] ont montré que, pour un joint de grains donné, il est possible d'obtenir plusieurs structures d'énergie d'interface différente. La classification de ces structures à l'échelle atomique se révèle donc une étape préliminaire indispensable à toute étude sur la ségrégation intergranulaire.

3.1.1 Mise en oeuvre des simulations

Le système étudié est constitué de deux monocristaux, (1) et (2), le cristal (2) faisant un angle $\theta=53,13^\circ$ avec le cristal (1), ce qui induit un joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ au centre de la boîte de simulation. A l'échelle atomique, celui-ci possède trois degrés de liberté [Po80] - [WSV84] - [RS96], *i.e.* les vecteurs de translations rigides, $\mathbf{t}$, des deux grains l'un par rapport à l'autre parallèlement et perpendiculairement au plan de l'interface. Ces translations font apparaître les différentes structures, stable et métastable, d'un joint de grains, observées après relaxation du système à $T=0$ K [WSV84] - [RS96].

Les simulations numériques sont effectuées dans l'ensemble thermodynamique (N, P, T) ,

pour les métaux purs, les contraintes extérieures étant respectivement le nombre d'atomes, N , la pression, P , et la température, T . Nous devons donc proposer des variations de volume de manière à ce que le système puisse s'équilibrer à la pression imposée, quelle que soit T . Mais la présence d'un joint de grains modifie légèrement la procédure que nous avons décrite au chapitre 2 (§2.2). En effet, les tailles de boîte que nous simulons (typiquement 7000 à 15000 atomes) ont un rapport : (aire de défaut)/(volume de la boîte) grand en comparaison des systèmes réels. La contrainte due à l'interface peut alors entraîner des changements structuraux non physiques, comme un changement de paramètre cristallin parallèlement au plan du joint de grains ou la destruction des interfaces. Pour éviter de tels phénomènes, nous procédons comme suit :

- le réseau est initialement construit à $T=0$ K.
- Il subit ensuite une dilatation homogène à la température désirée, conformément au coefficient de dilatation thermique du modèle énergétique, déterminé au chapitre 2 (§2.3.3). Cette étape permet de préparer la zone de volume parfait au paramètre de maille de la température d'étude.
- La relaxation est alors réalisée en bloquant les variations de paramètre cristallin parallèlement au plan de l'interface. Les translations rigides parallèles et perpendiculaires au plan du joint de grains sont proposées pour tenir compte des différences de relaxation possible de la zone de défaut ou de l'apparition d'autres structures en fonction de la température.

Enfin il est important de préciser que l'emploi de conditions périodiques de type Born-Von Karman dans les trois directions du repère de la boîte fait apparaître un deuxième joint de grains en bord de boîte. L'ensemble simulé est schématisé sur la figure (3-1). La taille de boîte perpendiculairement au plan du joint de grains est donc déterminée par le nombre minimal de plans à placer entre les deux interfaces de manière à obtenir une zone de volume parfait (caractérisée par une pression locale nulle, une énergie de cohésion et un paramètre cristallin identiques à ceux d'un volume infini).

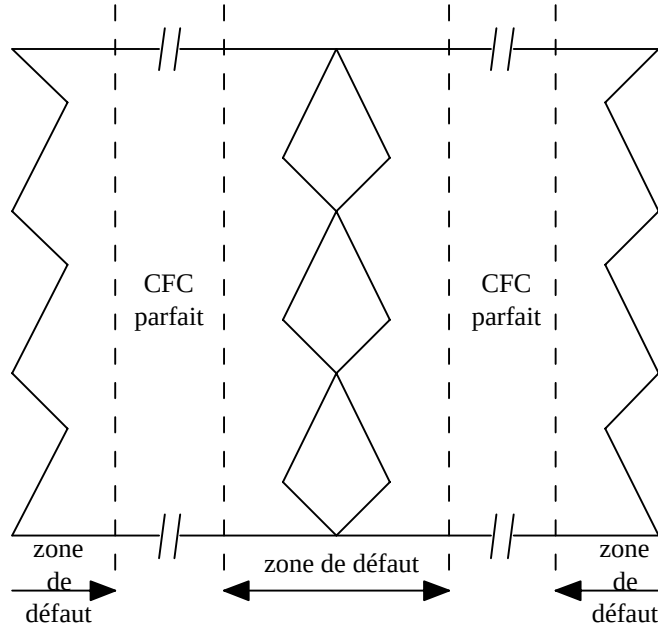


Figure 3-1: Schéma d'une boîte de simulation contenant un joint de grains. L'application de conditions périodiques de type Born-Von Karman fait apparaître deux demi-joints de grains aux bords de la boîte.

3.1.2 Détermination des structures à $T=0$ K

Dans un premier temps, l'interface est construite à l'aide du réseau de sites de coïncidence (figure 2-10). Des études antérieures ont montré que le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ possède deux structures [WSV84] - [SB95] - [RS96], appelées C et C' (représentées figure 3-2). Celles-ci sont obtenues à partir de la structure CSL en appliquant les vecteurs $\mathbf{t}$ au cristal (2) de la figure (2-10): $\frac{a}{20} [\bar{1}30]_{(2)} + \frac{a}{2} [001]_{(2)}$ et $\frac{a}{10} [1\bar{3}0]_{(2)}$, respectivement [RS96], a étant le paramètre cristallin. Notons que ces deux structures possèdent deux sous-structures: l'une symétrique (S) et l'autre non symétrique (NS) (*cf* figure 3-2).

Une autre méthode permettant d'obtenir ces structures, strictement équivalente à la première [WSV84], consiste à supprimer certains plans atomiques. En effet, on peut remarquer que la structure CSL fait apparaître deux sites cristallographiques très proches de part et d'autre du plan de l'interface (en grisé sur la figure 2-10). L'énergie de cette configuration étant très défavorable, nous avons supprimé un des deux plans proches du joint de grains. Après relaxation en dynamique moléculaire trempée à $T=0$ K, nous observons la structure C. La structure C' est alors obtenue, à partir de la structure C, en supprimant à nouveau un des plans (310) le plus proche de l'interface. Les énergies

internes d'interface correspondantes, γ_{0K} , sont rassemblées dans le tableau (3.1).

	C (NS)	C (S)	C' (NS)	C' (S)
Cu	1145 (1,48)	910 (1,18)	1230 (1,60)	1320 (1,71)
Ag	680 (1,12)	580 (0,95)	745 (1,23)	865 (1,43)

Tableau 3.1: Energies internes d'interface pour le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ dans le cuivre et l'argent purs à $T=0$ K. Toutes les données sont exprimées en mJ.m^{-2} et en eV.motif^{-1} (entre parenthèses).

Ces résultats, en parfait accord avec ceux de la littérature (*cf* tableau 3.2), montrent que la structure C est la plus stable, quels que soient le métal étudié et le potentiel utilisé.

	Cu	Ag	Ni	Al
C (S)	1370 ^a , 910 ^e	580 ^e	1221 ^d	560 ^b , 410 ^c , 315 ^d
C' (NS)	1659 ^a , 1230 ^e	745 ^e	-	845 ^b , 540 ^c

Tableau 3.2: Energies internes d'interface, en mJ.m^{-2} , pour les deux structures de plus basse énergie du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ dans chacune des configurations (S ou NS). ^apotentiel de Lennard-Jones [WSV84], ^bpotentiel de Morse [HI+81], ^cpotentiel T.B.S.M.A. [TL97], ^dpotentiel EAM [CVS86] et ^enotre étude.

Cependant, cette apparente "universalité" ne vaut... que pour le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$! En effet, les propriétés de polymorphisme dépendent fortement du joint de grains étudié. Ainsi, le joint de grains de flexion $\Sigma=5$ (210) $\langle 001 \rangle$ possède un grand nombre de structures dont la stabilité relative, et même l'existence, dépendent fortement du potentiel interatomique utilisé [BLT00].

La figure (3-3) présente plus en détail la structure C. Celle-ci a deux principales caractéristiques. On peut observer l'empilement de deux plans (002) différents le long de l'axe de flexion [001], le premier étant plus en dilatation que le second aux abords du joint de grains. De plus seul le plan de l'interface possède des atomes appartenant aux deux types de plan. Ceci est la conséquence de la relaxation à $T=0$ K qui entraîne la coalescence de deux plans (620) en un seul. Ainsi le plan du joint de grains contient deux fois plus d'atomes que les autres plans (310) du cristal. Il est important de remarquer

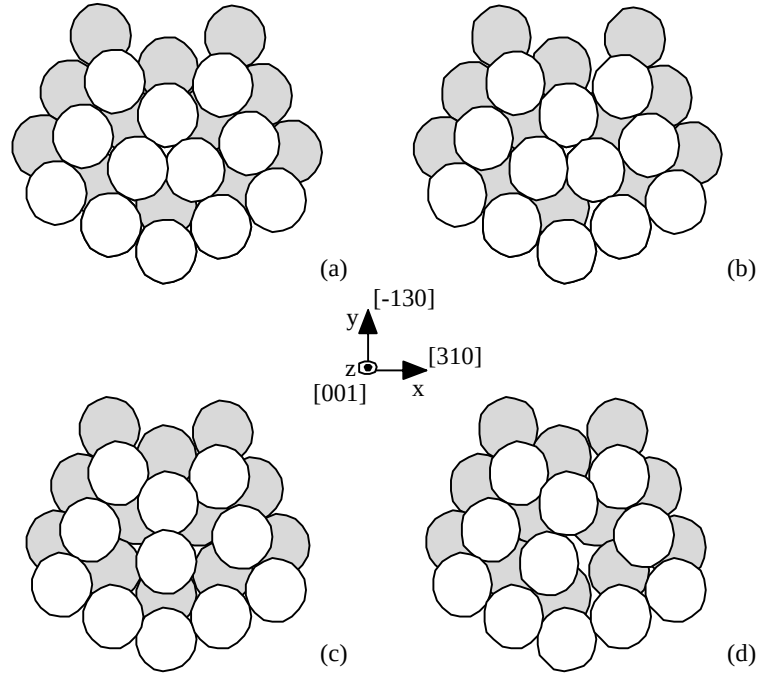


Figure 3-2: Structures du joint de grains $\Sigma=5$ $(310) \langle 001 \rangle$. (a) C symétrique, (b) C non symétrique, la perte de symétrie venant du plan (002) grisé, (c) C' symétrique et (d) C' non symétrique, la perte de symétrie venant du plan (002) blanc.

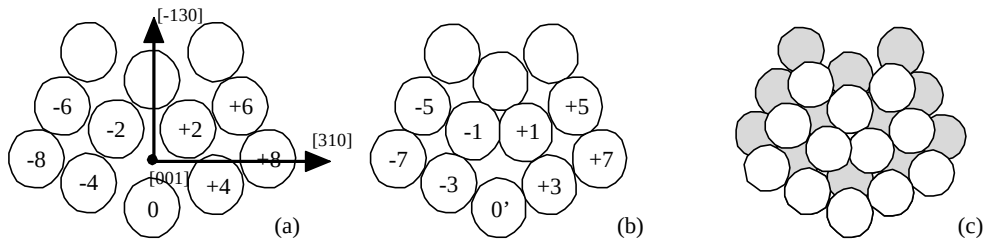


Figure 3-3: Structure C du joint de grains $\Sigma=5$ $(310) \langle 001 \rangle$ obtenue après relaxation à $T=0$ K. Les sites de type 0, ± 2 et ± 4 appartiennent au premier plan (002) (a), alors que les sites de type $0'$, ± 1 et ± 3 appartiennent au second plan (002) (b). La superposition de ces deux plans le long de l'axe de flexion $[001]$ est montrée en (c), le plan des sites pairs étant en grisé.

que les deux types de site du plan du joint de grains ne sont pas cristallographiquement équivalents. Par la suite, ils seront nommés sites 0 et 0', les premiers étant très fortement en tension, les seconds en légère compression [CB+99] - [CB++99] - [CB+00] - [CB++00] (figure 3-4).

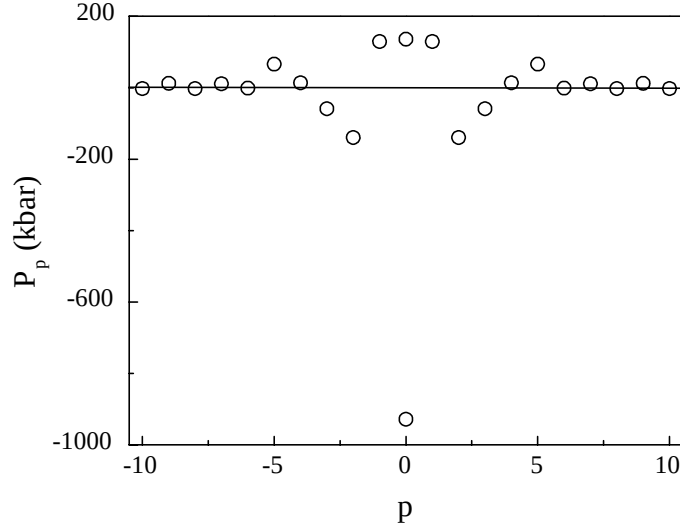


Figure 3-4: Profil des pressions locales, P_p (exprimées en kbar), en fonction de l'éloignement au plan du joint de grains ($p=0$). Pour le plan de l'interface lui-même, les sites de type 0 ($P_0=-928$ kbar) et 0' ($P_{0'}=136$ kbar) sont distingués. Une pression négative (resp. positive) signifie que le site est en tension (resp. en compression).

La méthode que nous venons de décrire ne permet néanmoins que de minimiser l'énergie interne du système. Elle ne tient pas compte des effets de la température, en particulier sur la stabilité relative des structures. Or, la structure stable à $T=0$ K peut devenir métastable, voire instable, au-delà d'une certaine température [G86] - [NSL91] - [BLT00] en raison des effets vibrationnels. Ainsi la structure C' pourrait devenir plus stable que la structure C au-delà d'une certaine température. La stabilité du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ en fonction de la température fait donc l'objet du paragraphe suivant.

3.1.3 Relaxation du joint de grains à $T>0$ K

Les simulations Monte Carlo nous permettent d'accéder en particulier à deux grandeurs physiques en tenant compte des effets liés à la température : l'énergie interne d'interface,

γ_{MC} , et les déplacements quadratiques moyens. Ces grandeurs peuvent être facilement évaluées pour autant que les effets de diffusion restent négligeables aux températures étudiées. Ceci est respecté à $T=600$ K mais, à $T=900$ K, la diffusion devient trop importante. En effet, les joints de grains ont tendance à se désordonner pour des températures $T \geq 0,7T_f$ (T_f étant la température de fusion du métal pur; les valeurs expérimentales de T_f étant de 1356 K pour Cu et de 1233 K pour Ag) [CGP83] - [KC87] - [NH+92] - [FHF99]. Ce phénomène est lié aux faibles énergies de formation et de migration des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) dans la région du défaut par rapport à celles de volume [MB93a] - [MB93b] - [LP95] - [CB+++00]. Les premières simulations que nous avons réalisées à $T=900$ K pour le cuivre pur (soit $\simeq 0,7T_f$) semblent aller dans ce sens. En effet, nous avons observé une diffusion relativement importante des atomes proches de l'interface entraînant, à terme, la destruction de la structure C. Nous n'irons toutefois pas plus avant dans cette voie mais nous verrons un possible effet de la ségrégation sur ce type de comportement (§3.2). Les résultats que nous présentons pour les métaux purs sont donc obtenus à $T \leq 600$ K.

Energie libre d'excès

Concernant le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$, des études antérieures [HI+81], réalisées dans l'aluminium modélisé par un potentiel empirique de paires, ont conclu en l'absence d'inversion de stabilité entre les structures C et C' en fonction de T . Cependant, des résultats récents, obtenus sur le joint de grains $\Sigma=5$ (210) $\langle 001 \rangle$, ont montré que la stabilité relative des structures peut fortement dépendre du métal ou du potentiel interatomique considéré [BLT00]. Nous avons donc évalué l'entropie d'interface dans l'approximation harmonique pour les deux structures, $\Delta S^{exc} = \sum_p \Delta S_p^{exc}$, ΔS_p^{exc} étant l'entropie vibrationnelle d'excès du plan p . On considère alors les contributions des plans proches de l'interface jusqu'à la convergence, *i.e.* tels que $\Delta S_p^{exc} = 0$. Nous avons vu que l'entropie de vibration est directement liée à la densité locale d'états vibrationnels, Local Phonon Density of States ou L.P.D.S. (annexe A), elle-même obtenue à l'aide de la matrice dynamique du système. Nous présentons figure (3-5) les L.P.D.S. d'un atome situé sur un site de type 0 et ± 1 , comparées à celle d'un atome de volume, pour le cuivre.

La principale caractéristique pour le site de type 0 est l'augmentation de la densité dans les basses fréquences et sa diminution dans les hautes fréquences, en accord avec

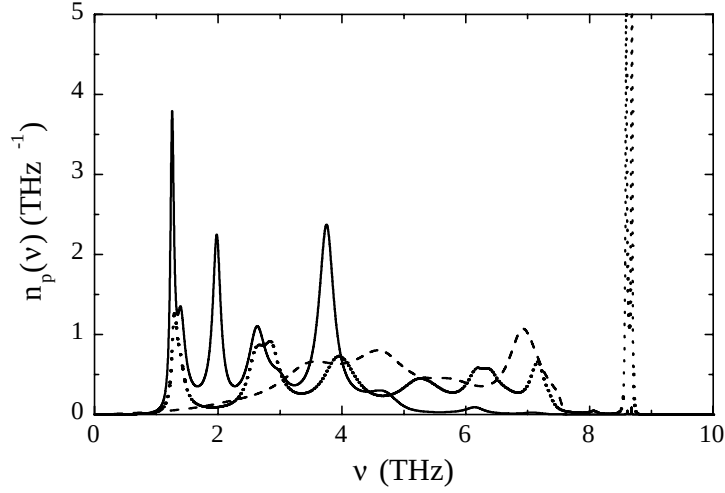


Figure 3-5: Densités locales d'états vibrationnels (L.P.D.S.) pour les sites de type 0 (—), ± 1 ($\cdots$) et un site de volume (- - -) dans le cuivre pur.

les résultats de Hashimoto *et al.* [HI+81] dans l'aluminium. Ce décalage vers les basses fréquences a pour origine l'important volume libre du site de type 0 dans lequel l'atome peut vibrer. Plus précisément, nous pouvons analyser le spectre de vibration le long des trois directions x , y et z , indiquées figure (3-2). On voit ainsi clairement sur la figure (3-6) que le mode de résonnance à environ $1,2 \text{ THz}^{-1} = 0,16\nu_{\text{max}}$, où $\nu_{\text{max}} = 7,63 \text{ THz}$ est la fréquence maximale, est presque uniquement dû aux déplacements perpendiculaires au plan de l'interface (direction x).

Les L.P.D.S. sur les autres sites ne sont pas autant modifiées. En particulier, il n'existe pas d'autres modes résonnants à basses fréquences. Inversement, pour certains sites, comme les atomes sur les plans ± 1 qui ont des voisins à une distance $r = 0,92r^0$ (r^0 étant la distance entre premiers voisins dans le volume), des états localisés en dehors du support de la densité d'états vibrationnels de volume peuvent apparaître (voir figure 3-5), en accord là-encore avec Hashimoto *et al.* [HI+81]. Des résultats très similaires sont obtenus pour l'argent.

En pratique, nous avons vu dans l'annexe A que seule une quantité finie, N_L , d'étages de récursion est évaluée, la fraction continue étant prolongée par les valeurs asymptotiques de ses coefficients au-delà de N_L . La convergence de l'entropie vibrationnelle d'excès pour le site de type 0, ΔS_0^{exc} , en fonction du nombre d'étages de récursion est montrée dans

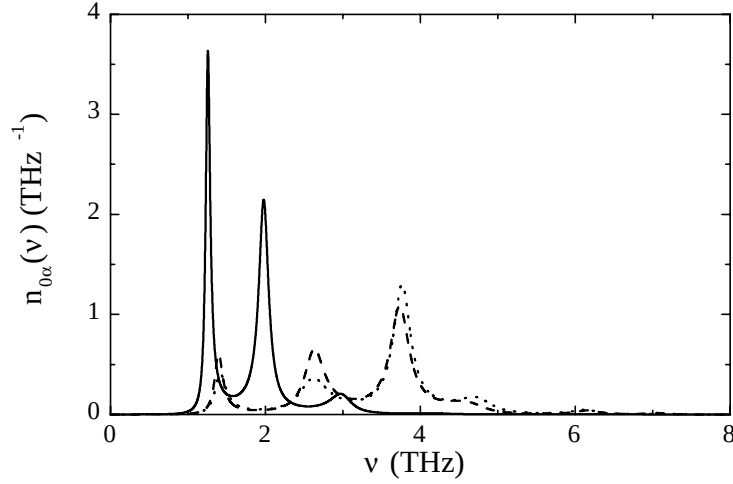


Figure 3-6: Décomposition de la L.P.D.S. du site de type 0 dans le cuivre pur en ses trois composantes spatiales. (—) direction x , (- - -) direction y et ($\cdots$) direction z .

le tableau (3.3). La convergence est uniforme et six étages de récursion sont largement suffisants pour assurer une valeur précise de ΔS_0^{exc} . Toutefois un étage de récursion n'est pas suffisant et le modèle d'Einstein ou une approximation de type second moment de la densité d'états vibrationnels (correspondant à un étage de récursion, $L=1$) sous-estiment ΔS_0^{exc} de 10 à 15%.

L	M.E.	1	2	3	4	5	6	7	8
ΔS_0^{exc}	1,53	1,43	1,57	1,62	1,67	1,69	1,70	1,70	1,70

Tableau 3.3: Entropie vibrationnelle d'excès du site de type 0, ΔS_0^{exc} , dans le modèle d'Einstein (M.E.) et en fonction du nombre d'étages de récursion, L . Les entropies, calculées à $T=600$ K dans l'approximation harmonique, sont exprimées en k_B .

L'entropie vibrationnelle d'excès de la structure C est représentée en fonction de la température sur la figure (3-7). Comme pour les surfaces [DS93], ΔS_C^{exc} , partant de 0 à $T=0$ K, croît rapidement jusqu'à la moitié de la température de Debye du volume, $\Theta_D=305$ K pour le cuivre [CB++00], pour atteindre une valeur asymptotique à haute température. Cette valeur ($3,6 k_B.\text{motif}^{-1}$ ou $0,240 \text{ mJ.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) est tout à fait comparable à celle obtenue par Hashimoto *et al.* [HI+81] ($0,220 \text{ mJ.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) pour la même structure dans l'aluminium.

Par ailleurs, la figure (3-8) montre que des contributions significatives à ΔS_C^{exc} existent jusqu'au quatrième plan adjacent à celui du joint de grains. Sur cette même figure, on peut remarquer que si le modèle d'Einstein sous-estime l'entropie vibrationnelle d'excès quel que soit l'indice de plan, l'erreur n'est pas uniforme et est plus importante pour les sites de type 0' et ± 1 où le signe même de ΔS_p^{exc} devient erroné ! Au total, ΔS_C^{exc} est sous-estimée d'environ 60% par le modèle d'Einstein ($\Delta S_C^{exc}=0,100 \text{ mJ.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ par le modèle d'Einstein à comparer avec $\Delta S_C^{exc}=0,240 \text{ mJ.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ obtenue par la méthode de récursion). Enfin, nous pouvons remarquer que le profil d'entropie vibrationnelle d'excès possède la même allure générale que celui des pressions locales (*cf* figure (3-4) en inversant les signes), les sites en tension ayant les valeurs les plus élevées d'entropie vibrationnelle d'excès locale.

Le lecteur est cependant invité à consulter l'annexe A (§A.3.1) concernant un aspect technique essentiel du calcul de l'entropie vibrationnelle d'excès, lié à la nécessité d'une détermination très précise du volume d'excès du joint de grains.

Pour étudier les stabilités relatives des structures C et C' à température non nulle, nous avons évalué l'entropie vibrationnelle d'excès de la structure C'. Les résultats sont rassemblés dans le tableau (3.4). Contrairement à l'énergie interne d'interface (*cf* tableau 3.2), l'entropie vibrationnelle d'excès ne semble pas dépendre du métal considéré de façon cruciale, mais plutôt de la structure du joint de grains. En supposant l'énergie interne d'interface γ_{0K} invariante en fonction de la température, il ne peut pas y avoir d'inversion de stabilité entre les structures C et C' avec T . En effet, l'énergie libre d'interface, $\Gamma=\gamma_{0K}-T\Delta S^{exc}$, de la structure C, déjà plus basse que celle de la structure C' à $T=0 \text{ K}$, devient de plus en plus basse (en valeur relative) avec la température, du fait de la valeur plus élevée de l'entropie vibrationnelle d'excès pour cette structure.

	Cu	Ag	Al
ΔS_C^{exc}	0,240	0,230	0,220
$\Delta S_{C'}^{exc}$	0,175	0,150	0,130

Tableau 3.4: Entropies vibrationnelles d'excès, exprimées en $\text{mJ.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, pour les structures C (ΔS_C^{exc}) et C' ($\Delta S_{C'}^{exc}$) obtenues à $T=600 \text{ K}$ dans l'approximation harmonique avec la méthode de récursion. Les valeurs pour l'aluminium sont tirées de [HI+81].

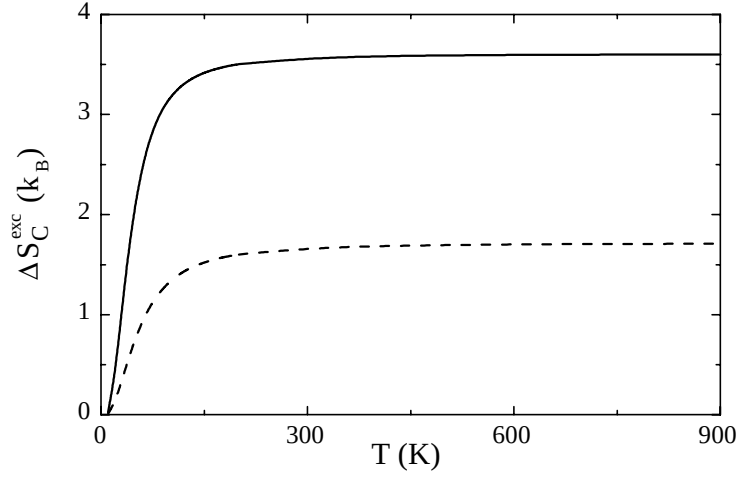


Figure 3-7: Dépendance en température de l'entropie vibrationnelle d'excès, ΔS_C^{exc} , évaluée dans l'approximation harmonique, de la structure C du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ dans le cuivre pur (—) et de la contribution à ΔS_C^{exc} du site de type 0 (- - -).

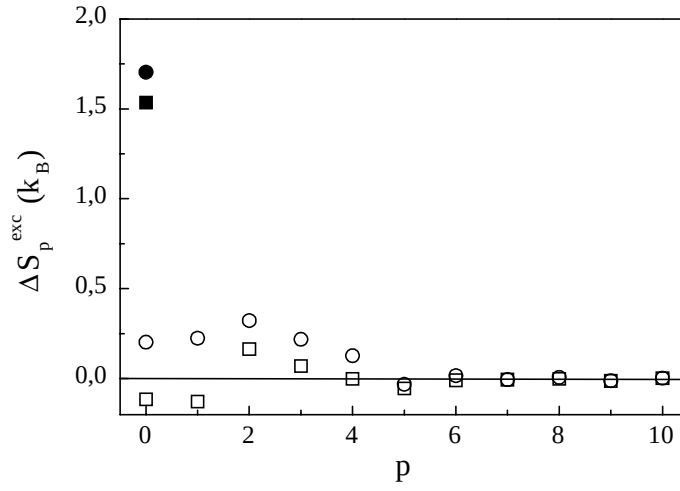


Figure 3-8: Profil d'entropie vibrationnelle d'excès pour la structure C du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ dans le cuivre pur : ΔS_p^{exc} vs plan p . ΔS_p^{exc} est obtenue à $T=600$ K dans l'approximation harmonique en utilisant le modèle d'Einstein ($\square$) ou la méthode de récursion ($\circ$). Pour le plan du joint de grains, le site de type 0 (resp. 0') est représenté en symboles pleins (resp. vides).

Cependant, les calculs harmoniques ne prennent pas en compte les différences de relaxation entre la zone de l'interface et celle du volume en fonction de la température, ce que permettent de faire les simulations Monte Carlo. Nous avons donc réalisé une relaxation du joint de grains à $T=600$ K en partant de la structure C. Celle-ci reste stable à cette température et a pour énergie d'excès $\gamma_{600K} \approx 1000 \text{ mJ.m}^{-2}$. L'écart entre γ_{0K} ($=910 \text{ mJ.m}^{-2}$) et γ_{600K} , pour la structure C, n'est donc que d'environ 9%. De même, nous avons réalisé une relaxation de la structure C' à $T=600$ K. Celle-ci n'est pas stable à cette température et il n'est donc pas possible de déterminer son énergie interne d'interface à $T=600$ K. Toutefois, le résultat obtenu pour la structure C justifie l'approximation d'une énergie d'interface indépendante de la température lorsque la structure est conservée. En revanche, l'entropie vibrationnelle d'excès, évaluée à $T=600$ K, varie légèrement en fonction de l'approximation utilisée (cf tableau 3.5).

	harmonique	A.Q.H.	A.Q.I.
ΔS_C^{exc}	0,240	0,255	0,320
$\Delta S_{C'}^{exc}$	0,175	0,190	-

Tableau 3.5: Entropies vibrationnelles d'excès, exprimées en $\text{mJ.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, pour les structures C (ΔS_C^{exc}) et C' ($\Delta S_{C'}^{exc}$) obtenues à $T=600$ K dans les différentes approximations avec la méthode de récursion, pour le cuivre pur. A.Q.H. : approximation quasi-harmonique homogène, A.Q.I. : approximation quasi-harmonique inhomogène.

Au vu de la stabilité de la structure C quelle que soit la température, nous avons choisi de proposer uniquement des translations rigides perpendiculaires pour équilibrer le volume d'excès du joint de grains en température, les translations rigides parallèles, utilisées pour favoriser un éventuel changement de structure, ne semblant pas nécessaires dans ce cas.

Déplacements quadratiques moyens

Nous avons évalué les $r_{p,\alpha} = \sqrt{\langle u^2 \rangle_{p,\alpha} / \langle u^2 \rangle_{volume,\alpha}}$ ($\alpha=x, y, z$, cf §2.4.3) pour les différents types de site dans la zone du joint de grains en réalisant une simulation Monte Carlo à $T=600$ K (voir annexe A (§A.3.2) pour les détails techniques) et en utilisant la méthode de récursion dans les différentes approximations, à cette même température.

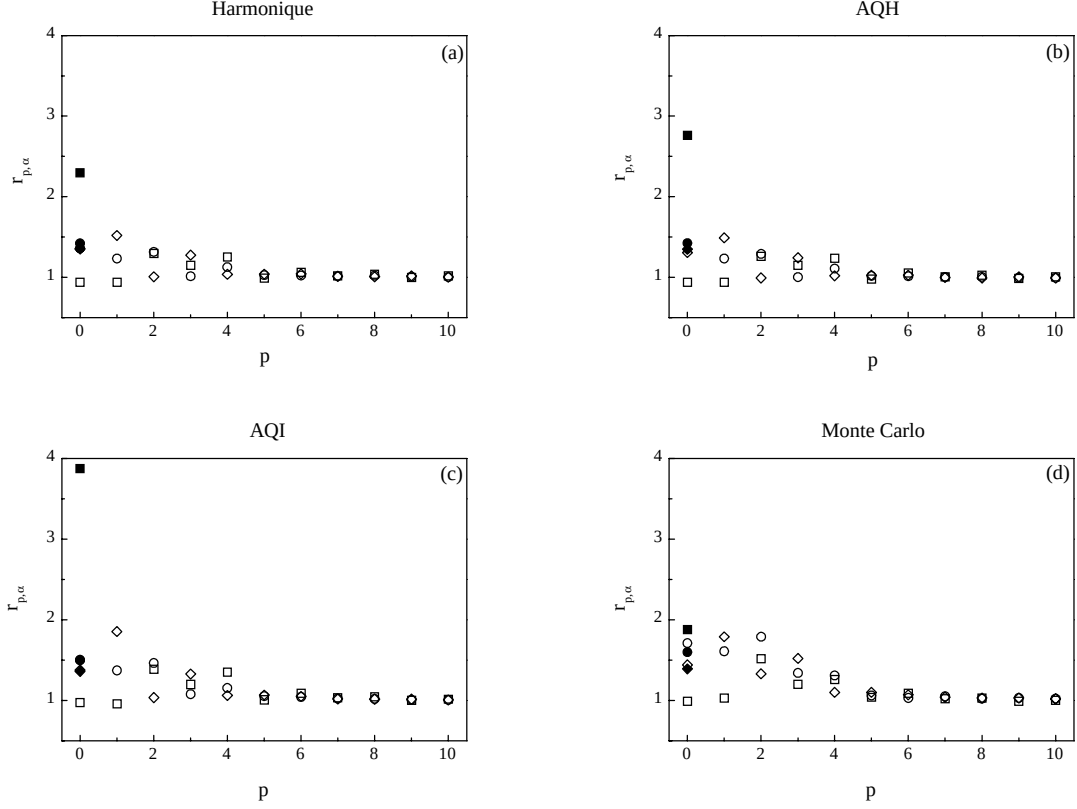


Figure 3-9: Profil du facteur $r_{p,\alpha}$ en fonction du plan p à $T=600$ K ; $\alpha=x$ ($\square$), y ($\circ$) ou z ($\diamond$). (a) approximation harmonique, (b) A.Q.H., (c) A.Q.I. et (d) simulations Monte Carlo. Pour $p=0$, le site de type 0 (resp 0') est représenté en symboles pleins (resp. vides).

Les résultats sont présentés figure (3-9). On constate une rapide convergence de $r_{p,\alpha}$ vers 1 en fonction de p , indice du plan par rapport au plan de l'interface. Seuls les sites du motif de la structure C ($|p|<4$) sont perturbés, les autres pouvant être considérés comme appartenant au volume parfait, quelle que soit la méthode de calcul employée. L'amplitude de vibration la plus perturbée est portée par la direction x et l'augmentation la plus importante est observée pour le site de type 0 dû à son caractère fortement en tension. On peut aussi remarquer que les sites en compression 0' et ± 1 vibrent, au contraire, avec des amplitudes légèrement plus faibles qu'en volume selon la même direction. Il apparaît que pour tous les sites, exceptés les sites de type 0, $r_{p,\alpha}$ dépend peu de l'approximation utilisée. De plus, l'accord entre les calculs harmoniques et les simulations Monte Carlo montre que les effets de relaxation différentielle près du joint de grains sont négligeables pour ces sites. Inversement, pour les sites de type 0, on observe une forte dépendance de $r_{0,x}$ selon la

méthode de calcul employée. Ce facteur passe de $r_{0,x}=2,3$ dans l'approximation harmonique à $r_{0,x}=2,8$ dans l'approximation quasi-harmonique homogène (A.Q.H.) et $r_{0,x}=3,9$ dans l'approximation quasi-harmonique inhomogène (A.Q.I.), signifiant que la dilatation thermique locale d'excès joue un rôle important pour les sites de type 0. Cependant, les simulations Monte Carlo conduisent à une valeur beaucoup plus faible (d'environ un facteur 2 avec l'approximation quasi-harmonique inhomogène) de cette quantité : $r_{0,x}=1,9$, mais celle-ci demeure l'amplitude la plus perturbée. Actuellement, nous n'avons pas d'argument sûr à avancer pour expliquer cette différence, mais nous pouvons fournir certains éléments d'investigation :

- contrairement à l'entropie vibrationnelle d'excès, le calcul des déplacements quadratiques moyens par la méthode de récursion dépend fortement de la portée des constantes de force (tronquées, rappelons-le, entre les deuxièmes et troisièmes voisins pour cette étude). Cependant, prendre en compte des couronnes de voisins supplémentaires conduit rapidement à des tailles mémoires et des temps de calcul très grands.
- En supposant que la valeur la plus précise de $r_{0,x}$ soit celle obtenue dans l'approximation quasi-harmonique inhomogène, cela implique des amplitudes de vibration très grandes : de l'ordre de $0,5 \text{ \AA}$ comparée à $0,13 \text{ \AA}$ pour un site de volume. Il est alors concevable que le nombre de pas de relaxation atomique en Monte Carlo (4.10^4 pour ce calcul après une relaxation initiale de 4.10^4 pas) n'ait pas été suffisant pour que les sites de type 0 atteignent des amplitudes aussi grandes (mentionnons cependant qu'en volume 5000 pas de relaxation sont suffisants pour obtenir une valeur précise des déplacements quadratiques moyens).
- Un test en dynamique moléculaire à $T=600 \text{ K}$ serait nécessaire pour affirmer la validité de la valeur de $r_{p,\alpha}$ obtenue par simulations Monte Carlo.

Pour conclure cette étude structurale du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$, réalisée sur les métaux purs, nous rappellerons la stabilité de la structure C quelle que soit la température entre 0 et 600 K. Cette structure est caractérisée par l'existence de deux types de site (0 et 0') dans le plan de l'interface et par la présence à la fois de sites en tension et de sites en compression.

3.2 Ségrégation intergranulaire dans la solution solide Cu(Ag)

Les simulations Monte Carlo ont été effectuées pour des concentrations volumiques appartenant au domaine de la solution solide Cu(Ag). Ceci permet de séparer clairement la ségrégation intergranulaire, qui est un phénomène d'équilibre dans un domaine monophasé du diagramme de phases volumique, de la précipitation intergranulaire [BT79]. Cette dernière est la formation préférentielle de précipités au joint de grains dans un domaine biphasé du diagramme de phases volumique et peut être influencée par des facteurs cinétiques. Cependant, même dans le domaine de la solution solide de volume, les joints de grains peuvent être le lieu de transitions de phases spécifiques. Nous devons les premiers travaux concernant les transitions de phases intergranulaires à M. Guttman [G77], qui prévoit l'apparition de composés intergranulaires dans des solutions solides à tendance à l'ordre. Toutefois, nous n'avons pas connaissance d'études à l'échelle atomique qui permettent de confirmer ces résultats, fondés sur une approche purement thermodynamique.

Nous nous proposons donc de réaliser des simulations numériques afin d'observer le couplage entre la ségrégation intergranulaire, le diagramme de phases intergranulaire et le diagramme de phases volumique pour le joint de grains de flexion $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ dans la solution solide Cu(Ag). Rappelons que le système Cu-Ag est caractérisé par une très forte tendance à la démixtion en volume.

Les calculs sont réalisés sur une boîte de simulation contenant $N=7560$ atomes, constituée de 4 périodes de 10 plans ($\bar{2}60$) et de 5 périodes de 2 plans (002) le long des directions y et z . 19 périodes de 10 plans (620) le long de la direction x suffisent à retrouver les propriétés volumiques (pressions locales, concentration en argent...) entre les deux interfaces. L'équilibre est atteint au bout de 10^4 macropas, un macropas consistant en N propositions de changement de nature chimique, N propositions de déplacement atomique individuel, d'amplitude moyenne 0,13 Å à $T=600$ K et 0,15 Å à $T=900$ K, et une proposition de translation rigide perpendiculaire au plan du joint de grains, d'amplitude moyenne 0,013 Å à $T=600$ K et 0,015 Å à $T=900$ K. Les 5000 premiers macropas, qui assurent la mise à l'équilibre, ne sont pas pris en compte dans les moyennes finales. Par ailleurs, de manière à optimiser la convergence des simulations, nous proposons cinq fois plus de changement de nature chimique dans la zone proche de l'interface que dans celle du volume, modifiant

ainsi légèrement la définition du macropas. Dans ce cas, les N propositions de changement de nature chimique deviennent $N'=5N_{joint}+N_{volume}$, où N_{joint} est le nombre de sites de la zone proche du joint de grains (contenant une période de 10 plans (620) de part et d'autre du plan de l'interface) et $N_{volume}=N-2N_{joint}$. Nous avons vérifié que l'état d'équilibre est le même avec ou sans ce biais.

Les simulations sont effectuées à $T=600$ K pour $c=5, 8.10^{-7}, 2, 4.10^{-6}, 4, 6.10^{-6}, 1.10^{-5}, 5.10^{-5}, 8.10^{-5}$ et à $T=900$ K pour $c=9.10^{-6}, 2.10^{-5}, 6, 9.10^{-4}, 1, 5.10^{-3}, 1, 8.10^{-3}, 3, 3.10^{-3}$. Toutes ces concentrations appartiennent au domaine de la solution solide, la limite de solubilité à ces températures étant respectivement $c_\alpha=9.10^{-5}$ et $c_\alpha=5.10^{-3}$ (cf §2.3.3). Les concentrations d'argent pour les différents sites du joint de grains sont présentées figure (3-10). Elles sont exprimées en concentrations par plan parallèle au plan de l'interface, sauf pour le plan du joint de grains lui-même où les sites de type 0 et 0' sont distingués. Ces concentrations correspondent au rapport entre les sites occupés par les atomes d'argent et le nombre total de sites du plan. Nous avons de plus vérifié que les concentrations par site étaient homogènes pour un même plan et que les deux joints de grains présents dans la boîte de simulation conduisaient à des concentrations similaires. Ces résultats montrent que la ségrégation d'argent est très importante sur les sites de type 0 et qu'elle décroît lorsque la température augmente : typiquement, le facteur d'enrichissement c_0/c est d'environ 5000 à 600 K et 50 à 900 K. Pour les températures étudiées, les faibles valeurs de la limite de solubilité empêchent une plus forte ségrégation de l'argent sur les sites de type 0 dans le domaine de la solution solide.

Les figures (3-11) et (3-12) présentent deux profils de concentration perpendiculairement au plan de l'interface, l'un à $T=600$ K et $c=8.10^{-5}$, l'autre à $T=900$ K et $c=3, 3.10^{-3}$. On constate que seuls cinq plans de part et d'autre de l'interface sont affectés par la ségrégation d'argent, ce phénomène étant plus marqué à $T=900$ K. On peut aussi remarquer que le profil de concentration n'est pas monotone pour les premiers plans près du plan du joint de grains, les plans ± 2 étant plus enrichis que les plans ± 1 . Toutefois, après cette oscillation initiale, une décroissance monotone du profil de ségrégation est observée comme il est attendu pour un alliage à tendance à la démixtion [DLT90].

Par analogie avec les surfaces, il est tentant d'analyser la partie asymptotique du profil en calculant son amortissement, défini par : $\lambda=\delta c_p/\delta c_{p-1}$ avec $\delta c_p=c_p-c$ [T90] - [MD95]. Une valeur constante de λ équivaut à une loi exponentielle pour l'atténuation :

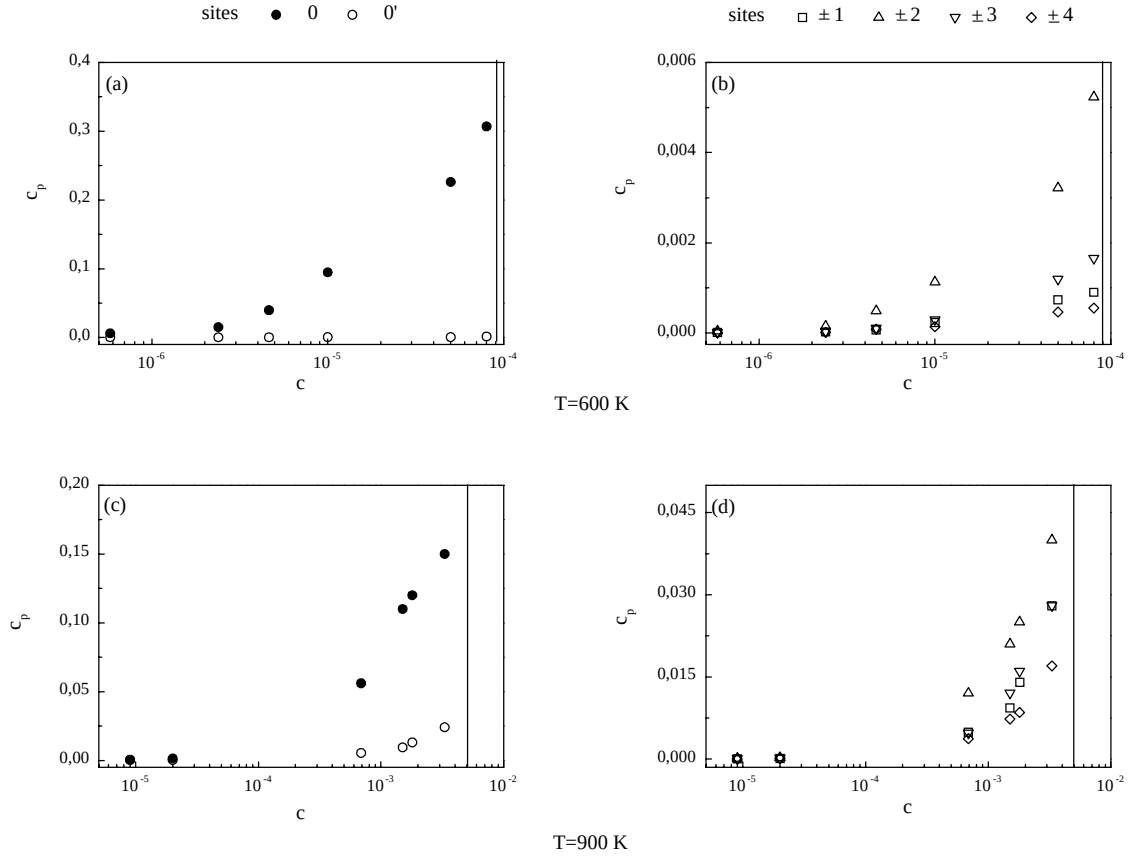


Figure 3-10: Isothermes de ségrégation pour les sites du joint de grains $\Sigma=5$ (310) (001) obtenues par simulations Monte Carlo à $T=600$ K (a), (b) et $T=900$ K (c), (d). Les limites de solubilité sont représentées en trait plein, l'échelle des concentrations volumiques étant en $\log_{10}$. (a), (c) Sites de type 0 (cercles pleins) et 0' (cercles vides). (b), (d) Sites de type ± 1 (carrés), ± 2 (triangles hauts), ± 3 (triangles bas) et ± 4 (losanges).

$\delta c_p = \Lambda \exp(-p/\xi)$ avec Λ une constante et $\xi = -\ln \lambda$. Une valeur constante de $\lambda = 0,6 \pm 0,1$ est obtenue à $T=900$ K mais la précision numérique est insuffisante pour vérifier la validité de cette loi au-delà des plans ± 10 . A $T=600$ K, les δc_p étant très petits, le manque de précision numérique n'a pas permis de vérifier cette loi. De plus, cette loi exponentielle n'est justifiée que dans le cas où les couplages entre les concentrations des différents plans dus aux interactions de paire effectives sont limités aux plans strictement adjacents. Ce n'est pas le cas ici lorsqu'on considère un empilement de plans peu denses (310) d'une part, et au vu de l'importance des interactions de paire effectives entre deuxièmes voisins, V_2 , d'autre part.

Mentionnons que deux parties du profil de concentration doivent être distinguées. Nous

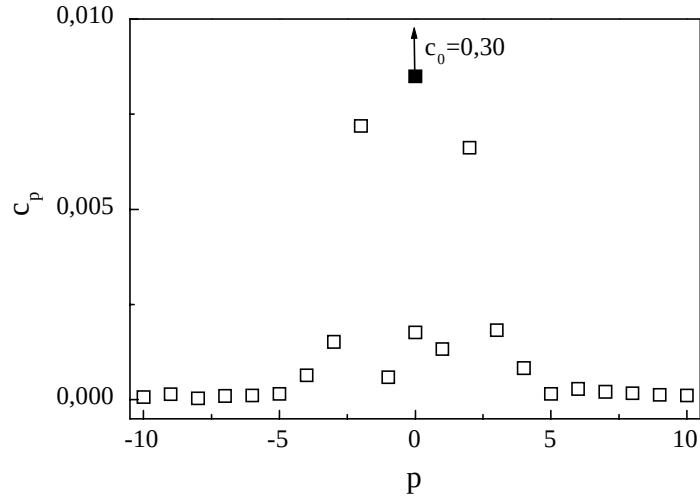


Figure 3-11: Profil de concentration en argent obtenu par simulations Monte Carlo à $T=600$ K et $c=8.10^{-5}$ en fonction de l'indice de plan p . Pour le plan du joint de grains ($p=0$), le site de type 0 (resp.0') est représenté en symbole plein (resp. vide).

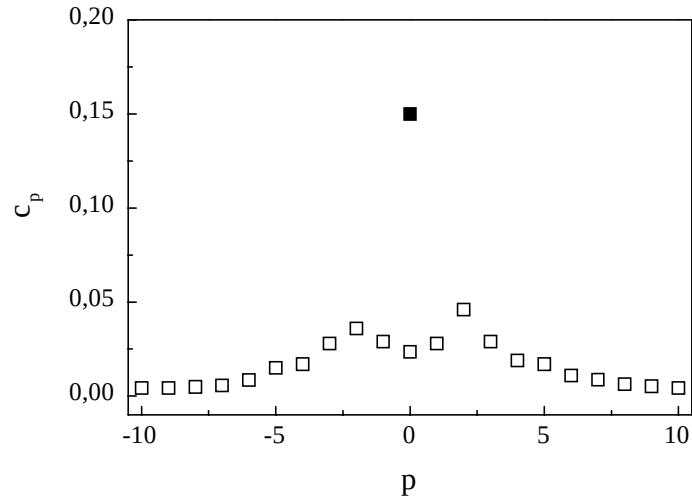


Figure 3-12: Profil de concentration en argent obtenu par simulations Monte Carlo à $T=900$ K et $c=3,3.10^{-3}$ en fonction de l'indice de plan p . Pour le plan du joint de grains ($p=0$), le site de type 0 (resp.0') est représenté en symbole plein (resp. vide).

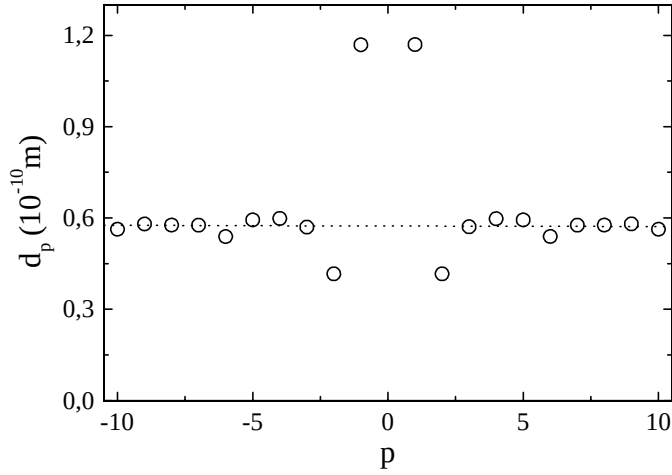


Figure 3-13: Profil des distances interplanaires perpendiculaires au joint de grains à $T=0$ K. d_p est la distance entre deux plans successifs, parallèles au plan d'interface, soit $d_p = x_p - x_{p-1}$ où x_p est l'abscisse du plan p . Les pointillés représentent cette distance en volume dans le cuivre.

verrons au chapitre suivant que la première (oscillante) est directement liée aux moteurs spécifiques de la ségrégation de l'argent sur chaque plan du joint de grains, correspondant à $\Delta H_p^{\text{impureté}}$ dans l'équation (2.27), alors que la seconde (monotone décroissante) est pilotée par les interactions de paire effectives de volume. La même distinction peut être faite pour les distances interplanaires près de l'interface (figure 3-13), pour lesquelles il a été montré que la partie asymptotique du profil de relaxation est cette fois-ci oscillante [AL88] - [CSV89]. La différence de nature des parties asymptotiques des deux profils (monotone pour le profil de concentration et oscillante pour celui des distances interplanaires) reflète la différence des forces motrices les pilotant. La partie asymptotique du profil de concentration est liée aux interactions de paire effectives alors que celle du profil des distances interplanaires est liée aux constantes de forces [AL88].

Revenons aux profils de concentration montrés figures (3-11) et (3-12), et en particulier à la ségrégation d'argent différente pour les sites appartenant au plan du joint de grains. Le site de type 0 est très enrichi alors que celui de type 0' l'est beaucoup moins, son enrichissement étant similaire à celui des plans ± 1 et ± 3 . Ce résultat, qui provient de l'inéquivalence cristallographique des sites 0 et 0', a une remarquable conséquence :

la stabilisation d'un composé ordonné bi-dimensionnel dans le plan de l'interface pour un système à tendance à la démixtion en volume !

Ceci ne doit pas être confondu avec le phénomène bien connu de précipitation de composés préférentiellement aux joints de grains dans une solution solide sursaturée d'un système à tendance à l'ordre en volume ; ni avec la possible pré-précipitation d'un composé bi-dimensionnel aux joints de grains dans le domaine de la solution solide pour le même type de système. Dans le cas présent, l'ordre bi-dimensionnel à longue distance peut se caractériser par le paramètre d'ordre, η_0 , défini par $\eta_0 = c_0 - c_{0'}$. Celui-ci dépend naturellement de la température et de la concentration volumique. De plus, on peut prévoir un comportement plutôt exotique de ce paramètre d'ordre (*cf* §4.3.1 pour une discussion plus détaillée de ce comportement) : à température nulle, la ségrégation est totale impliquant $c_0 = c_{0'} = 1$ soit $\eta_0 = 0$ et à température infinie, le domaine de la miscibilité complète est atteint conduisant à $c_0 = c_{0'} = c$, soit de nouveau $\eta_0 = 0$. Le paramètre d'ordre passe donc par un maximum entre ces deux bornes induisant ainsi une courbe "en cloche". Les simulations Monte Carlo étant trop gourmandes en temps de calcul pour espérer réaliser une étude systématique du comportement de η_0 en fonction de c et T , nous montrerons au chapitre 4 l'efficacité d'une modélisation sur réseau rigide pour étudier la stabilité du composé bi-dimensionnel.

Notons que les simulations Monte Carlo n'ont pas fait apparaître de pré-démixtion intergranulaire à l'approche de la limite de solubilité, pour les deux températures étudiées. Cependant, l'existence d'un tel phénomène poserait le problème de l'évolution de la structure du joint de grains, non plus en fonction de la température, mais en fonction de sa concentration en argent. En effet, l'atome d'argent étant beaucoup plus gros que celui de cuivre, il est difficile d'imaginer pouvoir remplacer chaque atome de cuivre de la zone proche de l'interface par un atome d'argent sans qu'il soit nécessaire de relaxer les contraintes, dues à cette pré-démixtion, par un changement structural global du joint de grains. Ce changement de structure peut alors se traduire par un facettage de l'interface, comme cela a déjà été observé dans le cas de la ségrégation de bismuth dans les joints de grains de cuivre [DB79] - [MW84] - [FB88] - [BM+90], ou par l'apparition d'une surstructure intergranulaire, par analogie avec les surstructures observées en surface lors de dépôts [SLB96] ou en ségrégation [EAC92] - [LW94] (*cf* §3.4).

Avant de conclure cette partie, revenons sur les simulations effectuées à $T=900$ K.

Dans le cuivre et l'argent purs, nous avons vu que la structure C du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ n'est pas stable à cette température (environ $0,7T_f$, T_f étant la température de fusion du métal pur), instabilité provoquée par une diffusion intergranulaire relativement importante (*cf* §3.1.3). L'enrichissement du joint de grains en argent observé lors des simulations Monte Carlo à $T=900$ K semble en revanche stabiliser la structure C. Ce phénomène est sans doute lié à la taille de l'atome d'argent plus gros que celui de cuivre, limitant ainsi le volume d'excès du joint de grains disponible pour l'auto-diffusion intergranulaire. Cependant, nous n'irons pas plus loin dans cette étude à $T=900$ K, le domaine de la ségrégation intergranulaire à haute température demeurant quasiment inexploré, du moins d'un point de vue théorique.

3.3 Structure de la surface (001)

Nous avons vu au chapitre 2 (§2.4.2) qu'une surface (hkl) est construite en coupant le cristal selon le plan (hkl). Plus le plan de surface est de bas indices, plus la surface est dense. C'est le cas de la surface (001) (*cf* figure 2-11) pour laquelle les atomes du plan de surface ont quatre liaisons coupées entre premiers voisins.

3.3.1 Mise en oeuvre des simulations

Le principe général pour construire une surface (hkl) consiste à créer un monocristal en empilant les plans (hkl) dans la direction $[hkl]$. La surface est alors créée en supprimant les conditions périodiques le long de cette même direction. Remarquons dès à présent que ce mode de construction fait apparaître deux surfaces dans le système et qu'il faut alors s'assurer que le nombre de plans (hkl) entre les deux surfaces est suffisant pour retrouver les propriétés du volume au centre de la boîte de simulation. Enfin, de même que pour l'étude des joints de grains, il est nécessaire d'adapter les simulations Monte Carlo décrites au chapitre 2 (§2.2) au cas des surfaces. Ceci est fait de la façon suivante :

- le réseau est initialement construit à $T=0$ K.
- Il subit ensuite une dilatation homogène à la température désirée, conformément au coefficient de dilatation thermique du modèle énergétique, déterminé au chapitre 2

(§2.3.3). Cette étape permet de préparer la zone de volume parfait au paramètre de maille de la température d'étude.

- La relaxation est alors réalisée en bloquant les variations de paramètre cristallin, la présence de surfaces libres ne devant pas entraîner de changement cristallographique sur l'ensemble du système. Seuls les déplacements atomiques individuels sont proposés et suffisent à prendre en compte la différence de relaxation entre les régions proches de la surface et celles de volume.
- Enfin, nous introduisons un "biais statistique" qui consiste à proposer dix fois plus de macropas dans la zone proche de la surface (constituée du plan de surface et des deux premiers plans sous-jacents) que dans celle du volume. Nous avons vérifié, au préalable, que les simulations conduisent à un résultat identique avec ou sans "biais", ce dernier permettant d'accéder plus rapidement à l'état d'équilibre.

3.3.2 Relaxation de la surface (001) à $T=0$ K

Le système simulé se présente sous la forme d'un prisme rectangulaire avec les directions $[001]$, $[110]$ et $[\bar{1}10]$ parallèles aux axes z , x et y , respectivement. Les conditions périodiques sont appliquées selon les directions x et y . Le cristal obtenu est alors un empilement de plans (001) avec deux surfaces libres. Plus précisément, le système est constitué de 19 plans (002), chacun contenant initialement 100 atomes. Cela correspond à 10 distances $[110]$ (resp. $[\bar{1}10]$) dans la direction x (resp. y).

Contrairement au joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$, la surface (001) ne présente pas de multiplicité de structure. Les énergies de surface, γ , que nous obtenons à $T=0$ K sont $0,45 \text{ eV.at}^{-1}$ (ou 1100 mJ.m^{-2}) pour le cuivre et $0,31 \text{ eV.at}^{-1}$ (ou 595 mJ.m^{-2}) pour l'argent. Ces valeurs sont en accord avec des résultats antérieurs utilisant d'autres potentiels semi-empiriques [BLT99] mais demeurent inférieures d'environ un facteur 2 à celles obtenues par les calculs *ab initio* [VR+98] ($0,76$ à $0,91 \text{ eV.at}^{-1}$ pour le cuivre et $0,65$ à $0,71 \text{ eV.at}^{-1}$ pour l'argent). L'origine de ce désaccord, propre à tous les potentiels semi-empiriques à N -corps proposés jusqu'à présent, n'est pas encore élucidée. La surface est caractérisée par des atomes globalement en tension (figure 3-14). Ceci est cohérent avec la contraction observée selon l'axe z pour la première distance interplanare : 1,1 % pour le cuivre et 1,7 % pour l'argent. Ce phénomène, en accord quantitatif avec les observations

expérimentales [DN83] - [LD+87] - [JFG91] - [CL+95], est obtenu grâce au caractère à N -corps du potentiel interatomique utilisé dans nos simulations [G81]. En effet, l'emploi d'un potentiel de paires de type Lennard-Jones donnerait un résultat opposé, *i.e.* une dilatation de la première distance interplanare [G81] - [LG+89]. Par ailleurs, la comparaison avec le profil de pression locale obtenu pour le joint de grains (figure 3-4) montre que la tension (pression négative) est deux à trois fois plus faible à la surface que sur les sites de type 0 du joint de grains, alors que la compression (pression positive) est très comparable sur les sites 1 des deux interfaces.

3.3.3 Relaxation de la surface à $T > 0$ K

Pour cette étude, nous avons considéré un domaine de température pour lequel les défauts ponctuels (lacune, adatome) n'apparaissent pas spontanément en surface dans les conditions de nos simulations. Les résultats que nous présentons ne concernent que le cuivre, mais peuvent facilement être extrapolés au cas de l'argent.

La première remarque que l'on peut faire concerne la contraction de la première distance interplanare, qui diminue lorsque la température augmente (figure 3-15).

Cette variation de la contraction interplanare suit une loi linéaire dans le domaine de température étudié. Ceci conduit à définir un coefficient de dilatation thermique superficielle selon l'axe z :

$$d_{001}^S = d_{001}^{S,0K} (1 + \alpha_S T), \quad (3.1)$$

la variation de la même distance interplanare dans le volume en fonction de la température étant donnée par :

$$d_{001}^{vol} = d_{001}^{vol,0K} (1 + \alpha_{vol} T). \quad (3.2)$$

Nos simulations donnent $\alpha_S = 31,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, soit une augmentation de 40% entre la dilatation de la première distance interplanare et la dilatation volumique. De plus, α_S étant supérieur à α_{vol} , l'excès de dilatation thermique à la surface doit conduire à une dilatation de la première distance interplanare à plus haute température, pour autant que l'apparition spontanée de défauts ponctuels en surface ne vienne pas perturber cette prédiction.

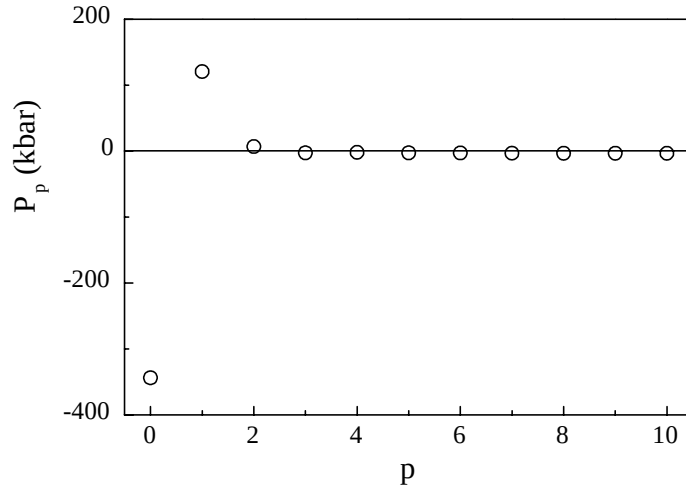


Figure 3-14: Profil des pressions locales dans le cuivre, P_p (exprimées en kbar), en fonction de l'éloignement au plan de surface ($p=0$). Une pression négative (resp. positive) signifie que le site est en tension (resp. en compression).

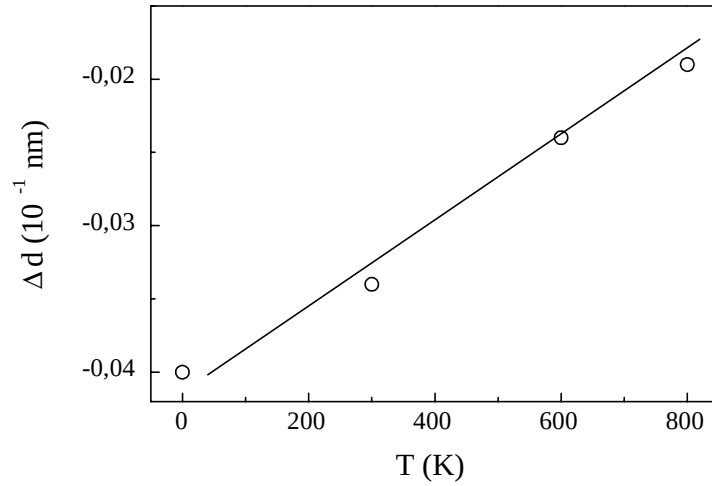


Figure 3-15: Influence de la température T (en K) sur la contraction de la première distance interplanaire, $\Delta d = d_{001}^S - d_{001}^{vol}$, où d_{001}^S est la distance du plan de surface au premier plan (001) sous-jacent et d_{001}^{vol} est la distance (001) de volume.

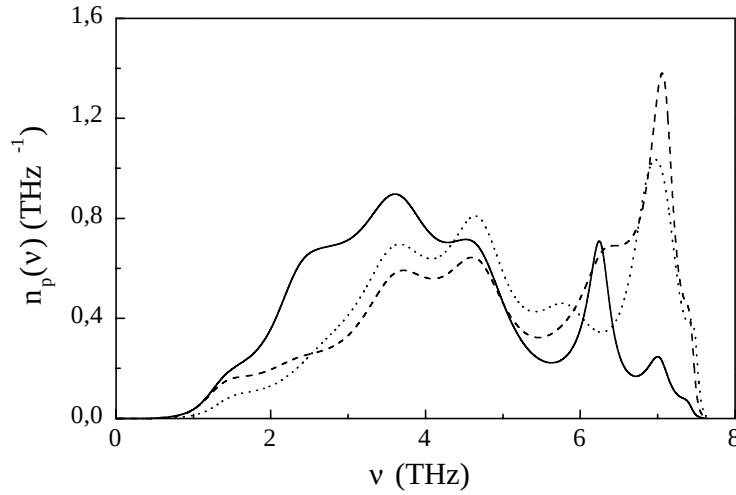


Figure 3-16: Densités locales d'états vibrationnels (L.P.D.S.) pour un site de surface (—), un site du plan sous-jacent (···) et un site de volume (- - -) dans le cuivre.

Energie libre d'excès

Malgré cet excès de dilatation thermique en surface, l'énergie interne de surface ne dépend que faiblement de la température. En effet, à $T=600$ K, on obtient $\gamma=0,47$ eV.at⁻¹ ce qui correspond à une augmentation de 4,5% par rapport à la valeur obtenue à $T=0$ K ($\gamma=0,45$ eV.at⁻¹). Par ailleurs, nous avons évalué l'entropie vibrationnelle d'excès, $\Delta S_S^{exc} = \sum_p \Delta S_p^{exc}$, dans les différentes approximations. Des travaux antérieurs [TD85], utilisant un modèle contenant à la fois des forces centrales et des forces angulaires, ont conduit à des valeurs relativement faibles de ΔS_S^{exc} (quelques $10^{-1} k_B$ par atome de surface) comparées à celles obtenues au joint de grains (quelques k_B). De plus seul le plan de surface a une contribution significative à l'entropie vibrationnelle d'excès, soit $\Delta S_S^{exc} \approx \Delta S_0^{exc}$. Nous présentons figure (3-16) les L.P.D.S. d'un atome de surface et d'un atome du premier plan sous-jacent et les comparons à celle d'un atome de volume pour le cuivre.

La principale caractéristique de la L.P.D.S. du site de surface est la diminution de la densité dans les hautes fréquences accompagnée par un décalage global de la densité d'états vibrationnels vers les basses fréquences, en accord avec les résultats de Trégliat *et al.* [TD85]. Plus précisément, nous pouvons analyser le spectre de vibration le long des

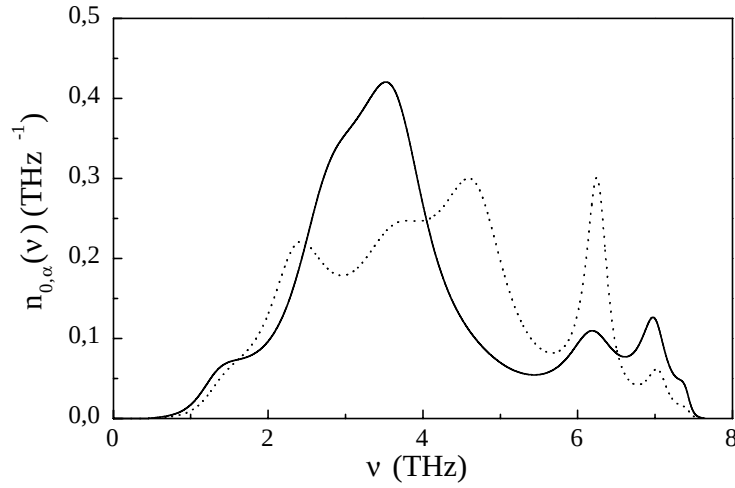


Figure 3-17: Décomposition de la L.P.D.S. d'un site de surface dans le cuivre en ses trois composantes spatiales. (—) direction z et ($\cdots$) direction x et y .

trois directions x , y et z . On voit clairement sur la figure (3-17) que le décalage vers les basses fréquences est principalement dû aux vibrations perpendiculaires à la surface (direction z).

Les L.P.D.S. sur les plans sous-jacents ne sont pratiquement pas modifiées par rapport à celle de volume, comme l'indique la L.P.D.S. pour $p=1$ montrée figure (3-16). L'entropie vibrationnelle d'excès est donc due uniquement au plan de surface, en accord avec [TD85]. La convergence de l'entropie vibrationnelle d'excès en fonction du nombre d'étages de récursion est présentée dans le tableau (3.6). La convergence est uniforme et, comme pour le joint de grains, six étages de récursion sont largement suffisants pour assurer une bonne précision sur ΔS_S^{exc} . Toutefois un étage de récursion n'est pas suffisant et le modèle d'Einstein ou une approximation de type second moment de la densité d'états vibrationnels (correspondant à un étage de récursion, $L=1$) sous-estiment ΔS_S^{exc} de 10 à 20%, de façon très similaire à ce qui est obtenu pour les sites de type 0 du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ (*cf* tableau 3.3).

La valeur de ΔS_S^{exc} obtenue dans l'approximation harmonique est $0,64 k_B$ par atome de surface (soit $0,135 \text{ mJ.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) et est très semblable à celle obtenue par Trégia *et al.*

L	M.E.	1	2	3	4	5	6	7	8
ΔS_S^{exc}	0,57	0,51	0,58	0,61	0,63	0,63	0,64	0,64	0,64

Tableau 3.6: Entropie vibrationnelle d'excès, ΔS_S^{exc} , dans le modèle d'Einstein (M.E.) et en fonction du nombre d'étages de récursion, L . Les entropies d'excès, calculées à $T=600$ K dans l'approximation harmonique, sont exprimées en k_B .

[TD85] ($0,70 k_B$ par atome de surface). Cependant, de manière à prendre en compte un possible effet de la relaxation du plan de surface en fonction de la température, nous avons évalué l'entropie vibrationnelle d'excès dans les deux autres approximations. L'approximation quasi-harmonique homogène donne à 600 K $\Delta S_S^{exc}=0,135 \text{ mJ.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ alors que l'approximation quasi-harmonique inhomogène donne à la même température $\Delta S_S^{exc}=0,148 \text{ mJ.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Les effets anharmoniques sont donc moins importants pour la surface (001) que pour le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$. Typiquement, ΔS_S^{exc} varie de 8% en fonction de l'approximation utilisée alors que ΔS_C^{exc} (entropie vibrationnelle d'excès pour la structure C du joint de grains) varie de 25% (*cf* tableau 3.5).

Déplacements quadratiques moyens

Nous avons évalué l'influence de la surface sur les déplacements quadratiques moyens en calculant les $r_{p,\alpha} = \sqrt{\langle u^2 \rangle_{p,\alpha} / \langle u^2 \rangle_{volume,\alpha}}$ ($\alpha=x, y, z$, *cf* §2.4.3) dans les différentes approximations du calcul harmonique et par simulations Monte Carlo. Les résultats sont rassemblés figure (3-18) pour le plan de surface uniquement, ce facteur étant égal à 1 dès le premier plan sous-jacent.

Les résultats obtenus par les différentes approximations du calcul harmonique tendent à mettre en évidence une faible anisotropie de vibration, l'amplitude de vibration perpendiculaire au plan de surface étant légèrement supérieure à celle parallèle. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Trégliat *et al.* [TD85] avec cependant un écart entre amplitude de vibration perpendiculaire et parallèle plus faible dans nos calculs : $r_{0,\perp}/r_{0,\parallel} \approx 1,06$ pour 1,18 [TD85]. Inversement, l'amplitude des vibrations parallèles au plan de surface est très légèrement supérieure à celles des vibrations perpendiculaires dans les simulations Monte Carlo. Ce dernier résultat est en accord avec certains résultats expérimentaux [JFG91] - [FB95] et le désaccord apparent entre les différentes évaluations est probablement dû à l'incertitude importante sur l'évaluation de cette grandeur. Une conclusion plus sage est de considérer les vibrations du plan de surface (001) comme étant

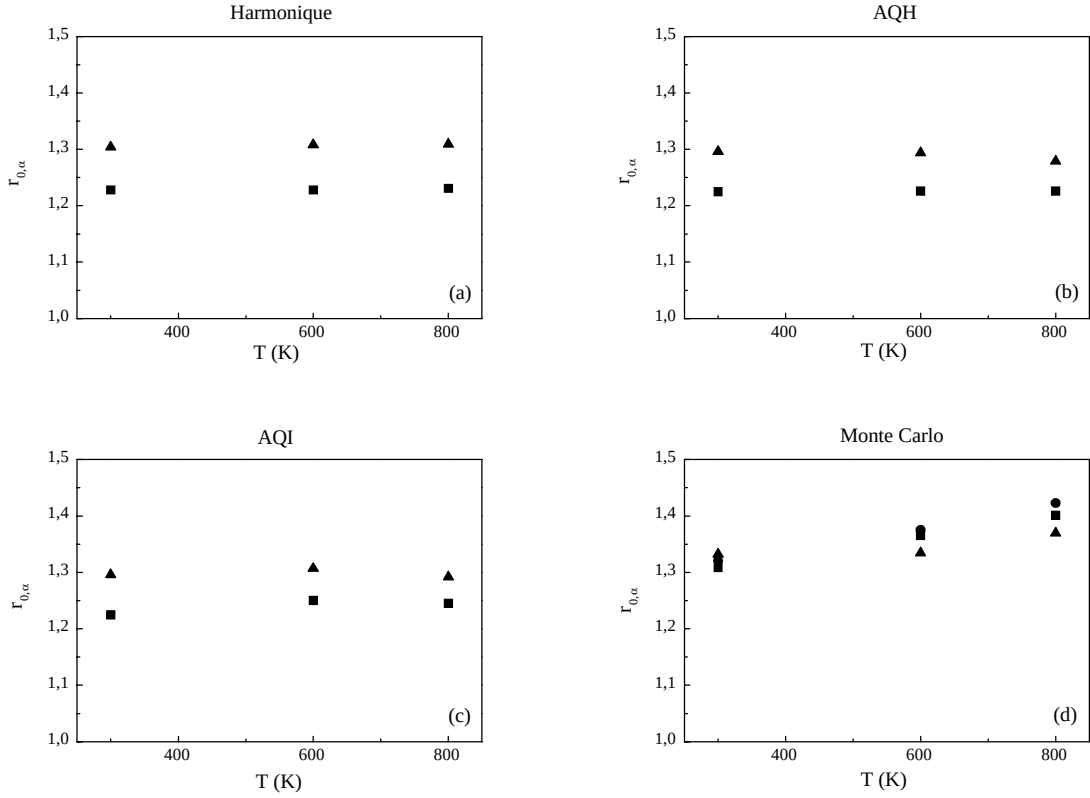


Figure 3-18: Influence de la température T (en K) sur le facteur $r_{0,\alpha}$. $\alpha=x$ ($\bullet$), $\alpha=y$ ($\blacksquare$), $\alpha=z$ ($\blacktriangle$). (a) approximation harmonique, (b) A.Q.H., (c) A.Q.I. et (d) simulations Monte Carlo. Par symétrie, $r_{0,x}=r_{0,y}$, le faible écart constaté entre ces deux quantités dans les simulations Monte Carlo donnant une idée de l'incertitude numérique sur cette grandeur.

pratiquement isotropes, leurs amplitudes étant supérieures à celle en volume d'environ 35%, en accord aussi avec [TD85]. Cette conclusion rejoint totalement celle de G. Prévot [P99].

3.4 Ségrégation superficielle dans la solution solide Cu(Ag)

La ségrégation superficielle est désormais un phénomène bien connu tant expérimentalement que théoriquement. Sur les surfaces d'alliages à forte tendance à la démixtion, des transitions de type séparation de phases à deux dimensions ont été mises en évidence [LW90] - [LW91] - [WL92]. Des études plus détaillées ont alors permis de montrer l'exis-

tence de transitions plan par plan et leur relation avec le phénomène de mouillage [TL+91] - [ET+91] - [SLT95]. Cependant, ces transitions chimiques peuvent s'accompagner d'une transition structurale, surtout lorsque la différence de taille entre les deux constituants de l'alliage est importante, comme c'est le cas pour le système Cu-Ag. En particulier, des résultats de L.E.E.D [PR68] ont montré l'existence d'une surstructure de surface pour l'interface Ag/Cu (001). Par la suite, il a été mis en évidence que cette surstructure possède la même périodicité, qu'elle soit obtenue par ségrégation superficielle d'équilibre dans la solution solide Cu(Ag) [EAC92] - [LW94] ou par dépôt d'une monocouche d'argent sur une surface (001) de cuivre [SW+86] - [NKU93] - [NA+94] - [KMG95] - [SLB96]. Récemment, Sprunger *et al.* [SLB96] ont étudié par S.T.M. (Scanning Tunneling Microscopy ou microscopie à effet tunnel) la croissance d'une monocouche d'argent déposée sur un substrat de cuivre (001) pour des températures allant de 150 K à 330 K. Pour des températures inférieures à 300 K, le dépôt forme instantanément une surstructure $c(10 \times 2)$ dans le plan d'adatomes (figure 3-19), même à des taux de recouvrement inférieurs à la saturation de la surface. En revanche, pour des températures supérieures à 300 K, une première quantité d'argent s'intègre dans le plan de surface sous forme de solution solide jusqu'à un taux de recouvrement critique ($\sim 0,13$), au-delà duquel l'argent démixe en formant des îlots de surstructure $c(10 \times 2)$, toujours dans le plan de surface, jusqu'à saturation complète de la surface. Ils en déduisent ainsi un mécanisme permettant de décrire la croissance d'argent pseudo-hexagonal sur un substrat de cuivre (001). Notre étude a pour objectif de détailler le couplage entre les transitions chimique et structurale lors de la ségrégation d'argent à la surface (001) dans la solution solide Cu(Ag). La comparaison des travaux de Sprunger *et al.* [SLB96] et des nôtres est délicate à cause des phénomènes cinétiques pouvant intervenir dans les dépôts et absents dans nos simulations de ségrégation d'équilibre. Comme nous le verrons par la suite, la comparaison des structures obtenues n'en est pas moins intéressante.

Les calculs sont réalisés en utilisant la boîte de simulation décrite précédemment (§3.3.2) qui contient, rappelons-le, $N=1900$ atomes. L'équilibre est atteint pour un nombre de macropas allant de $3 \cdot 10^3$ à $1,2 \cdot 10^4$, un macropas consistant en N propositions de changement de nature chimique et N propositions de déplacement atomique individuel. Les moyennes sont évaluées sur les 1500 derniers macropas, les précédents assurant la mise à l'équilibre du système. Cependant, de manière à optimiser la convergence des simulations,

nous échantillonnons les atomes proches des surfaces (le plan de surface et les deux premiers plans sous-jacents) dix fois plus que les autres, modifiant légèrement la définition du macropas. Ainsi, il consiste en $N'=10N_{surface}+N_{volume}$ propositions de changement de nature chimique et la même quantité pour les déplacements, où $N_{surface}$ est le nombre de sites proches d'une surface et $N_{volume}=N-2N_{surface}$. Nous avons à nouveau vérifié que l'état d'équilibre est le même avec ou sans ce biais.

Les simulations sont effectuées à $T=600$ K pour $c=3, 4.10^{-8}, 9.10^{-8}, 2, 3.10^{-7}, 5, 8.10^{-7}, 1, 7.10^{-6}, 2, 9.10^{-6}, 3, 5.10^{-6}, 4, 6.10^{-6}, 6, 8.10^{-6}, 1.10^{-5}, 2, 4.10^{-5}, 3, 5.10^{-5}$ et 5.10^{-5} . Toutes ces concentrations appartiennent au domaine de la solution solide, la limite de solubilité à cette température étant $c_\alpha=9.10^{-5}$ (cf §2.3.3). La figure (3-20) représente l'évolution de la concentration en argent du plan de surface en fonction de celle du volume lorsque celle-ci augmente (montée d'isotherme) ou diminue (descente d'isotherme). Précisons, dès à présent, que les plans sous-jacents à la surface sont peu affectés par la ségrégation d'argent ; leurs isothermes ne sont donc pas représentées.

La concentration superficielle en argent, c_0 , correspond au rapport entre les sites occupés par les atomes d'argent et le nombre total de sites du plan de surface, ce dernier pouvant varier au cours de l'isotherme. Ces résultats montrent que la ségrégation d'argent est très importante en surface ; typiquement, le facteur d'enrichissement c_0/c est d'environ 35000 à 600 K, soit sept fois plus que pour les sites de type 0 du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$. Ce fort taux d'enrichissement entraîne ainsi la saturation de la surface avant la limite de solubilité. Nous mettons aussi en évidence la présence d'une hystérésis entre la montée et la descente d'isotherme, signature d'une transition de phase du premier ordre située à $c \simeq 6, 5.10^{-6}$. On peut alors se demander si cette transition est liée aux couplages chimiques entre les atomes ségrégés dans le plan de surface (par l'intermédiaire des interactions de paire effectives intra-plan), *i.e.* transition de type Fowler-Guggenheim, ou la conséquence de la formation d'une surstructure cristallographique. Pour tenter d'amener certains éléments de réponse, nous allons caractériser, dans un premier temps, l'évolution de la structure du plan de surface au cours de l'isotherme.

Rappelons que le rayon atomique de l'argent est plus gros que celui du cuivre (de 13% environ). Atteindre la saturation de la surface en argent par des échanges un pour un

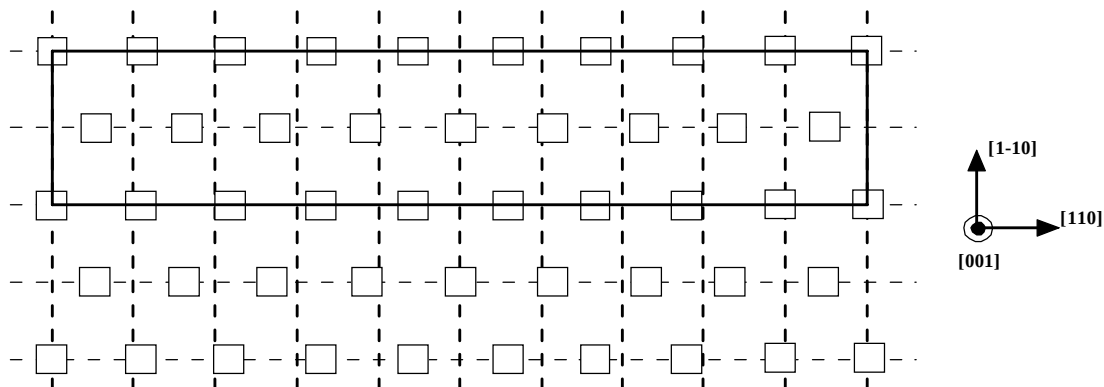


Figure 3-19: Schéma de la surstructure c (10×2). Le réseau initial est représenté en trait pointillé et les sites de la surstructure par les carrés. Nous montrons, en trait plein, une maille de la surstructure.

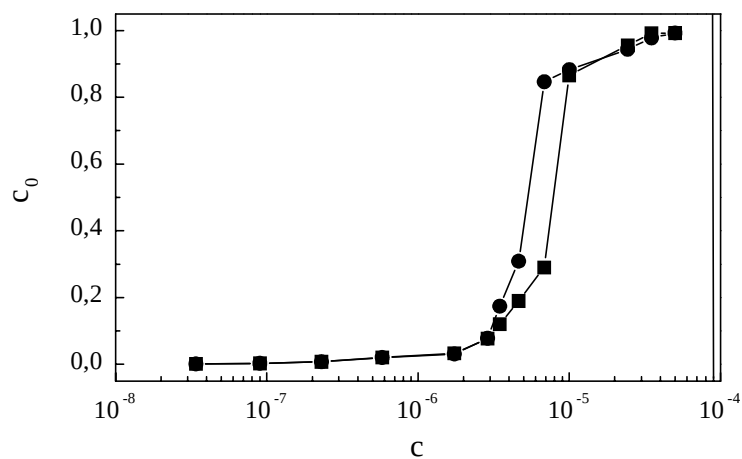


Figure 3-20: Isotherme à $T=600$ K représentant l'évolution de la concentration en argent du plan de surface (c_0) en fonction de celle du volume, c en $\log_{10}$. (carrés) montée de l'isotherme, (cercles) descente de l'isotherme. La limite de solubilité à cette température est représentée par un trait vertical.

dans une surface relativement dense, telle que la surface (001), est donc hautement improbable. Ainsi, à l'approche de la transition de phase, des atomes sont expulsés du plan de surface vers une position d'adatome lors de la montée d'isotherme. Inversement, ces mêmes adatoms sont réintégrés dans le plan de surface lors de la descente d'isotherme. La figure (3-21) représente la variation du nombre d'adatoms en fonction de la concentration volumique d'argent. Nous présentons uniquement la concentration en adatoms d'argent, c_{ad} , car nous n'avons pas observé d'éjection ou d'intégration d'atomes de cuivre. c_{ad} correspond au rapport entre les sites occupés par les atomes d'argent au-dessus du plan de surface et le nombre total de sites du plan de surface initial. Cette isotherme concernant les adatoms est très corrélée à celle du plan de surface. Il existe ainsi une concentration critique de surface (voir figure 3-20), $c_0^m=0,29$ au-delà de laquelle des adatoms sont créés alors que leur intégration se fait dès le début de la descente d'isotherme. Notons que ceci s'opère spontanément dans la simulation. Enfin, lorsque la surface est saturée en argent ($c>4.10^{-5}$), la concentration en adatoms atteint une valeur asymptotique de 0,1. Le plan de surface ne contient alors plus que 90% des sites du plan (001) initial. Ce résultat renforce l'hypothèse de la formation d'une surstructure $c(10 \times 2)$ mais n'est pas suffisant pour conclure.

La principale caractéristique de la surstructure $c(10 \times 2)$, outre la variation du nombre de sites en surface, est l'environnement pseudo-hexagonal des atomes d'argent. Pour mettre en évidence cette propriété, une méthode consiste à mesurer l'ordre à courte distance, défini ici par le nombre de premiers voisins, N_{1v} (figure 3-22), la distance de coupure caractéristique entre premiers voisins parallèlement au plan de surface étant fixée à $(r_{AgAg}^0 + 2r_{CuCu}^0)/2$. Cette distance permet de distinguer de manière univoque la variation du nombre de premiers voisins d'un atome de surface quelles que soient sa nature chimique et celle de son environnement. En effet, elle se situe entre la distance entre premiers voisins de l'argent, incluant donc les premiers voisins dans le cuivre, et celle entre deuxièmes voisins de cuivre, excluant donc les deuxièmes voisins de l'argent, d'autant plus que ces derniers ne sont pas présents dans un plan d'environnement pseudo-hexagonal.

L'apparition de la surstructure $c(10 \times 2)$ doit alors être caractérisée, sur réseau rigide, par une variation de $N_{1v}=4$ à $N_{1v}=6$. Pour tenir compte des vibrations atomiques présentes dans nos simulations Monte Carlo, nous avons, au préalable, relaxé une surface (001) dans le cuivre pur et une surstructure $c(10 \times 2)$ sans adatome à $T=600$ K. Ainsi, la

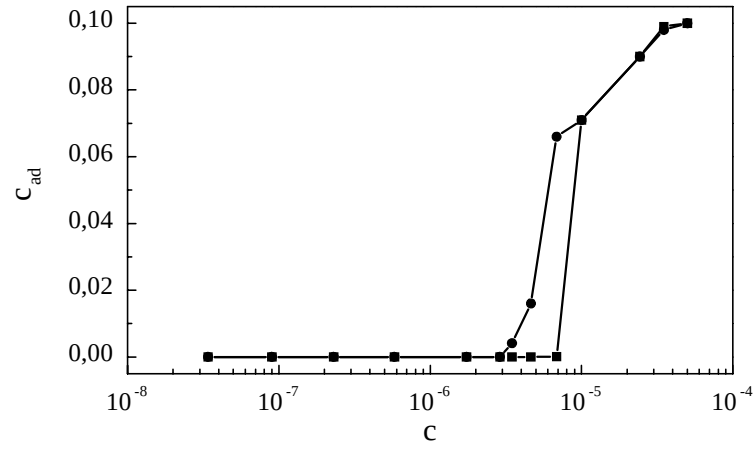


Figure 3-21: Evolution de la concentration en adatoms, c_{ad} , en fonction de la concentration volumique. (carrés) montée d'isotherme, (cercles) descente d'isotherme.

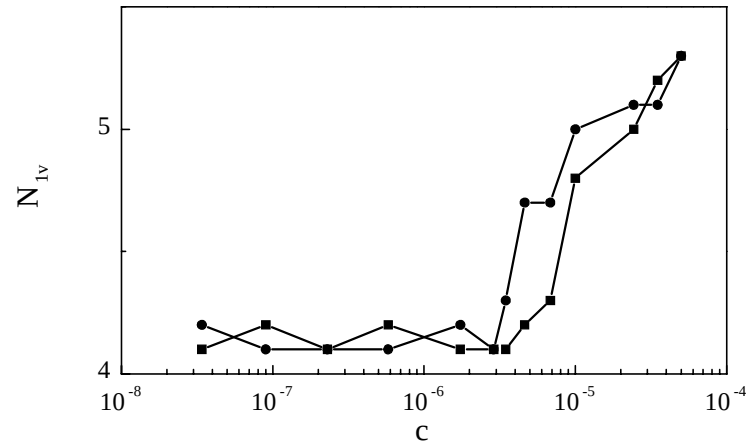


Figure 3-22: Nombre de premiers voisins dans le plan de surface, N_{1v} , au cours de la montée (carrés) et de la descente (cercles) d'isotherme. La distance caractéristique est prise égale à $\frac{r_{AgAg}^0 + 2r_{CuCu}^0}{2}$.

première est caractérisée par $N_{1v}=4, 1$ et la seconde par $N_{1v}=5, 6$. Les résultats présentés figure (3-22) sont satisfaisants puisque nous observons une variation de $N_{1v}=4, 1$, pour $c < 4.10^{-6}$, à $N_{1v}=5, 2$, pour $c > 2.10^{-5}$. Pour les concentrations volumiques proches de la transition de phases ($4.10^{-6} < c < 2.10^{-5}$), N_{1v} est compris entre ces deux extrema. L'étude de l'environnement des atomes de surface selon leur nature chimique (voir tableau 3.7) indique que, pour les points du cycle d'hystérésis, les atomes de cuivre de la surface conservent un environnement carré alors que les atomes d'argent adoptent un environnement pseudo-hexagonal. Ceci met donc en évidence l'apparition de la surstructure $c(10 \times 2)$.

c	Ag			Cu		
	N_{1v}^{Ag-Ag}	N_{1v}^{Cu-Ag}	total	N_{1v}^{Cu-Cu}	N_{1v}^{Cu-Ag}	total
$4,6.10^{-6}$	1,2	3	4,2	3,2	0,9	4,1
$6,8.10^{-6}$	5	0,4	5,4	1,5	3	4,5
1.10^{-5}	5,7	0,3	6,0	1,3	2,8	4,1

Tableau 3.7: Détail de l'ordre à courte distance par rapport à la nature chimique des liaisons pour les atomes du plan de surface suivant qu'ils sont en cuivre, N_{1v}^{Cu-Cu} et N_{1v}^{Cu-Ag} , ou en argent, N_{1v}^{Ag-Ag} et N_{1v}^{Ag-Cu} , à l'approche de la transition de phase. Ces résultats sont obtenus lors de la montée de l'isotherme.

Enfin, nous présentons sur la figure (3-23) un instantané des dernières positions atomiques pour $c=5.10^{-5}$, lors de la montée d'isotherme. Sur ce "cliché", on distingue bien la présence de 10 adatoms, l'environnement pseudo-hexagonal des atomes d'argent du plan de surface et la maille de la surstructure $c(10 \times 2)$. Une transition de phase de type Fowler-Guggenheim peut donc ne pas être la seule cause de l'hystérésis observée entre la montée et la descente d'isotherme à $T=600$ K, celle-ci pouvant aussi être due à l'apparition de la surstructure $c(10 \times 2)$ en surface.

Pour compléter ce résultat, nous avons étudié l'influence de la présence des adatoms sur l'isotherme de ségrégation. La figure (3-24) présente les montée et descente d'isotherme à $T=600$ K durant lesquelles les adatoms ont été supprimés. Dans la pratique, cela consiste à remplacer les adatoms par des lacunes au moment de leur formation lors de la montée d'isotherme. En ce qui concerne la descente d'isotherme, nous n'avons pas proposé de réinjecter des atomes lors de la disparition de la surstructure. Ainsi, lors de la descente, la morphologie du plan de surface dans le bas d'isotherme est une surface (001) contenant 10% de lacunes.

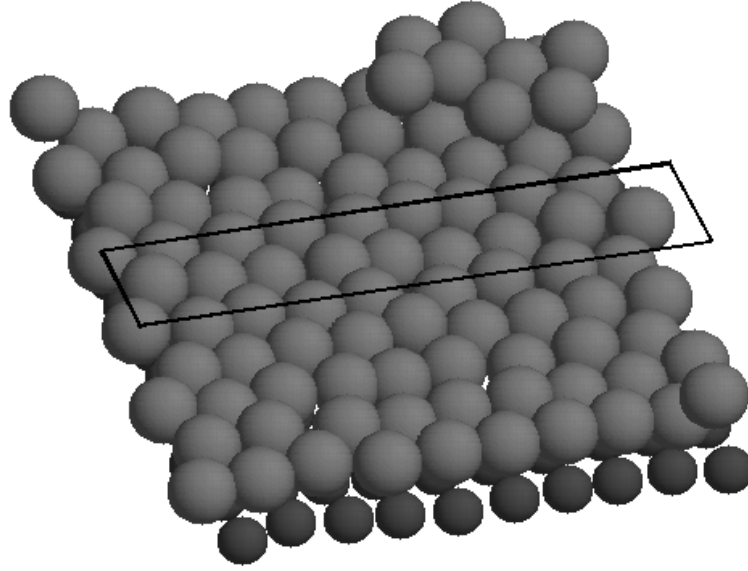


Figure 3-23: Dernières positions atomiques des atomes du plan de surface et des adatoms lors de la montée d'isotherme pour $c=5.10^{-5}$. La maille de la surstructure $c(10 \times 2)$ est mise en évidence par les traits. Les dix adatoms forment en fait un amas, du fait des conditions périodiques. On voit de plus une rangée d'atomes de cuivre (petites sphères) appartenant au premier plan sous la surface.

Le résultat majeur de cette étude est la disparition de l'hystérésis entre la montée et la descente d'isotherme. La transition de phase du premier ordre est cependant conservée et est légèrement décalée vers les concentrations volumiques plus faibles ($c \simeq 4.10^{-6}$ au lieu de $c \simeq 6,5.10^{-6}$ lors de la prise en compte des adatoms). Par ailleurs, la montée de l'isotherme se rapproche alors beaucoup plus des conditions expérimentales du dépôt de Sprunger *et al.* [SLB96], les adatoms venant s'éliminer le long des marches lors des expériences. On constate que la concentration critique d'argent dans le plan de surface au-delà de laquelle la surstructure apparaît est, dans ces conditions, $c_0^m=0,15$. Cette valeur est en bon accord avec l'observation expérimentale ($\sim 0,13$), réalisée cependant à $T=300$ K, et montre que la limite de solubilité de l'argent dans le cuivre est très augmentée à la surface (001) par rapport à celle de volume. Il faut en effet préciser que pour des concentrations volumiques inférieures à celle de transition, la surface est dans un état chimiquement désordonné, comme le montre l'analyse de l'ordre local donnée dans le tableau (3.7). Un résultat comparable est obtenu pour la même solution solide dans le cas de la ségrégation à la surface (111) [T00].

L'étude de la ségrégation superficielle dans la solution solide Cu(Ag) à la surface (001) met donc en évidence un fort enrichissement en argent dans le plan de surface. En raison

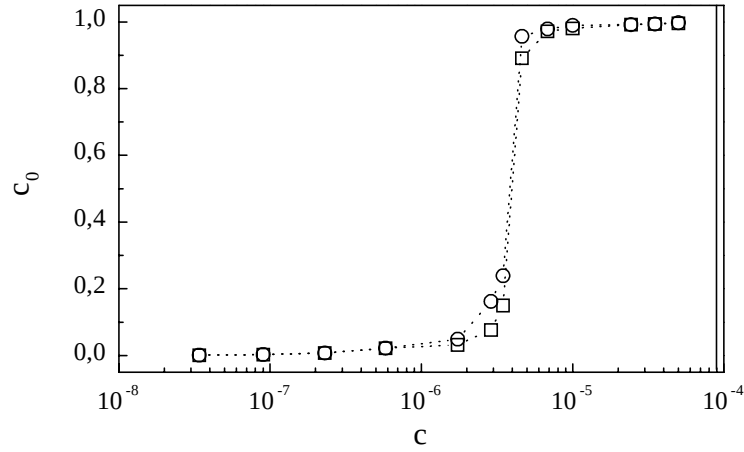


Figure 3-24: Isotherme à $T=600$ K représentant l'évolution de la concentration en argent du plan de surface ($p=0$) en fonction de celle du volume, en $\log_{10}$, les adatoms ayant été supprimés du système. (carrés) montée, (cercles) descente. La limite de solubilité à cette température est représentée par un trait vertical.

de l'importante différence de taille entre les rayons atomiques du cuivre et de l'argent, cette ségrégation s'accompagne d'un changement structural conduisant à la formation d'une surstructure $c(10 \times 2)$, caractérisée par un environnement pseudo-hexagonal des atomes d'argent en surface. Une conséquence de l'apparition de cette surstructure est la création d'adatoms, ceux-ci influant sur la forme générale de l'isotherme de ségrégation et induisant en particulier une hystérésis entre les montée et descente d'isotherme. Par ailleurs, la limite de solubilité de l'argent en surface est plus grande d'environ trois ordres de grandeur par rapport à celle de volume. Enfin, les seules simulations Monte Carlo ne permettent pas de conclure de manière catégorique sur l'origine de la transition de phases observée (cristallographique et/ou chimique) et nous verrons au chapitre suivant que l'approche T.B.S.M.A. - I.M. se révélera alors fort utile.

Chapitre 4

La ségrégation interfaciale dans l'approche sur réseau rigide

Les résultats obtenus par simulations Monte Carlo pour la ségrégation interfaciale dans la solution solide Cu(Ag) montrent que l'argent ségrège fortement aux interfaces. Pour le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$, le site de type 0 est le plus enrichi mais la saturation de l'interface n'est pas atteinte. Pour la surface (001), la ségrégation de l'argent est très importante (*i.e.* le plan de surface arrive à être pur en argent) et s'accompagne d'une transition structurale. Cependant, ces simulations sont lourdes à mettre en oeuvre et permettent plus l'étude de cas isolés qu'une étude systématique. De plus, elles ne donnent pas accès simplement aux grandeurs thermodynamiques de ségrégation telles que l'enthalpie de ségrégation locale, ΔH_p^{seg} , et l'entropie vibrationnelle de ségrégation locale, ΔS_p^{seg} .

L'utilisation d'un modèle de type champ moyen sur réseau rigide est alors idéal pour compléter ces résultats, permettant une étude plus générique du phénomène de ségrégation interfaciale. En effet, la formulation de ce type de modèle donne accès aux grandeurs thermodynamiques de ségrégation et permet d'identifier les forces motrices. Pour aborder les ségrégations superficielle et intergranulaire, nous avons choisi d'utiliser une extension du T.B.I.M. (*cf* §2.1) qui repose sur une approximation simple des liaisons fortes pour évaluer les grandeurs énergétiques et qui n'est plus limitée à la seule étude de la ségrégation superficielle. Cette approche, nommée par la suite T.B.S.M.A. - I.M., a été introduite récemment par F. Berthier *et al.* [BLT99] dans le cadre de la ségrégation intergranulaire.

Dans le présent travail, nous allons nous attacher à montrer l'efficacité du couplage entre les simulations Monte Carlo et l'approche T.B.S.M.A. - I.M. pour analyser la ségré-

gation interfaciale à l'échelle atomique. Nous resterons cependant vigilants sur les limites de ce modèle dont les plus drastiques sont, dans la formulation proposée (§2.1.3) :

- l'évaluation des grandeurs énergétiques à $T=0$ K sans tenir compte d'un possible effet de la température ;
- l'indépendance des $V_R^{p,p+p'}$ en fonction des concentrations locales ;
- l'impossibilité de reproduire l'apparition d'une surstructure cristallographique lors d'une isotherme.

4.1 Forces motrices de la ségrégation interfaciale

Pour caractériser les forces motrices responsables de la ségrégation interfaciale, nous avons calculé dans la limite infiniment diluée en argent les enthalpies de ségrégation, $\Delta H_p^{impureté}$, sur chaque plan p proche de l'interface et leurs trois composantes Δh_p^{site} , Δh_p^{taille} et $\Delta h_p^{chimique} = \sum_R V_R \left(Z_R^{tot} - \sum_{p'=-q}^{p'=+q} Z_R^{p,p+p'} \right)$, cf §2.1.3, les interactions de paire effectives étant prises en compte jusqu'aux deuxièmes voisins.

Rappelons que

- $\Delta H_p^{impureté}$ est définie comme la différence d'enthalpie quand le soluté, initialement situé dans le volume, est placé sur un plan p proche de l'interface.
- $\Delta h_p^{site} = \Delta h_p^B - \Delta h_p^A$, où Δh_p^A (resp. Δh_p^B) représente l'enthalpie d'excès du plan p proche de l'interface dans le métal A (resp. B) obtenue en faisant la différence d'enthalpie entre un site du plan p et un site de volume, pour chacun des métaux purs.
- Δh_p^{taille} caractérise la différence de taille entre les deux constituants de l'alliage. Cette enthalpie résulte du même bilan que $\Delta H_p^{impureté}$ mais, cette fois-ci, le soluté ne se différencie de la matrice que par son rayon atomique (*i.e.* les interactions A-A, B-B et A-B sont toutes identiques d'un point de vue chimique). Ce résultat est comparé à l'évaluation plus grossière donnée par $P_p \delta \Omega$ (cf §2.1.3).
- $\Delta h_p^{chimique}$ représente l'influence de la variation de l'environnement cristallographique entre un site de volume et le site d'un plan p proche de l'interface sur la

chimie de l'alliage. Pour le calcul de ce terme, nous avons considéré qu'un site d'un plan p' appartient à la couronne des R -ièmes voisins d'un site du plan p si $(d_R + d_{R-1})/2 < d_{pp'} < (d_{R+1} + d_R)/2$, où $d_{pp'}$ est la distance entre les sites n et m des plans p et p' , d_R , d_{R-1} et d_{R+1} sont respectivement les distances entre R -ièmes, $(R-1)$ -ièmes et $(R+1)$ -ièmes voisins dans le volume.

Toutes ces grandeurs énergétiques sont évaluées après relaxation des positions atomiques en dynamique moléculaire trempée à $T=0$ K.

4.1.1 Le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$

Le tableau (4.1) détaille les diverses contributions à l'enthalpie de ségrégation dans la limite infiniment diluée en argent sur les principaux sites des plans proches du joint de grains. $\Delta\tilde{H}_p^{impureté}$ est la reconstitution de l'enthalpie de ségrégation à l'aide des trois termes qui la compose et $\Delta\tilde{H}_p^{*impureté}$ est la reconstitution de l'enthalpie de ségrégation à l'aide de Δh_p^{site} et Δh_p^{taille} uniquement. On peut remarquer que $\Delta\tilde{H}_p^{*impureté}$ reproduit très bien $\Delta H_p^{impureté}$, l'écart maximum étant inférieur à 50 meV pour les sites du plan du joint de grains alors que la prise en compte de $\Delta h_p^{chimique}$ détériore systématiquement la reconstruction (*cf* $\Delta\tilde{H}_p^{impureté}$). On constate aussi que les enthalpies de ségrégation sont négligeables au-delà des plans ± 4 .

plan p	0	0'	(-1, 1)	(-2, 2)	(-3, 3)	(-4, 4)	(-5,5)
Δh_p^{Cu}	52	195	205	69	69	51	7
Δh_p^{Ag}	109	133	153	58	52	35	3
Δh_p^{site}	57	-62	-52	-11	-13	-16	-4
$P_p\delta\Omega$	-700	52	50	-132	-75	-22	11
Δh_p^{taille}	-578	-91	-69	-191	-116	-87	40
$\Delta h_p^{chimique}$	14	-46	-14	-9	0	-16	0
$\Delta\tilde{H}_p^{impureté}$	-507	-199	-135	-211	-129	-119	36
$\Delta\tilde{H}_p^{*impureté}$	-521	-153	-121	-202	-129	-103	36
$\Delta H_p^{impureté}$	-565	-138	-119	-204	-131	-99	32

Tableau 4.1: Les diverses contributions à l'enthalpie de ségrégation sur les différents sites du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ à $T=0$ K dans la limite infiniment diluée en argent. Une enthalpie négative indique une contribution favorable à la ségrégation d'argent. Toutes ces grandeurs sont exprimées en meV.

De plus, les commentaires suivants peuvent être ajoutés :

- l'enthalpie d'excès, Δh_p^{site} , est toujours favorable à la ségrégation de l'argent, sauf pour le site 0. Quand les enthalpies d'excès sont principalement dues à des liaisons coupées comme en surface, Δh_p^{site} est alors pratiquement proportionnelle à la différence des énergies de cohésion et donc favorable à la ségrégation de l'argent (*cf* tableau 2.2). La situation est plus complexe pour les sites dont les liaisons sont fortement dilatées, comme le site de type 0 précisément, pour lequel la pression locale est très négative (*cf* figure 3-4). Dans ce cas, la décroissance de la force des liaisons avec la distance est le facteur contrôlant l'enthalpie d'excès. Or cette décroissance est pilotée par la valeur du paramètre q_{ij} du potentiel, plus importante pour Ag que pour Cu (*cf* tableau 2.1). Cette valeur de q_{ij} , liée au module de compressibilité [RGL89], explique ainsi le comportement du site de type 0.
- Le terme d'effet de taille, Δh_p^{taille} , est toujours le terme dominant, très largement pour le plan dilaté (sites de type 0, ± 2 et ± 4) et pour les sites de type ± 3 , et dans une moindre mesure pour les sites de type $0'$ et ± 1 . Il est intéressant de noter que l'évaluation grossière de cet effet par la quantité $P_p \delta \Omega$ est globalement satisfaisante pour les sites en forte dilatation, très favorables à la ségrégation de l'argent (sites de type 0, ± 2 et ± 3), mais devient qualitativement erronée pour les sites en compression (sites de type $0'$ et ± 1). Les distorsions n'étant pas isotropes, il est normal que la trace du tenseur des contraintes ne rende pas bien compte du terme d'effet de taille. Soulignons ainsi la conséquence inattendue observée pour les sites de type $0'$ et ± 1 : des sites en compression peuvent être favorables à la ségrégation d'un soluté de taille plus grande que le solvant... par l'effet de taille même !
- Le terme chimique, $\Delta h_p^{chimique}$, est finalement le terme dont l'évaluation apparaît la moins fiable dans le cas infiniment dilué pour des liaisons distordues puisque la reconstruction de $\Delta H_p^{impureté}$ est meilleure sans l'ajout de ce terme (*cf* $\Delta \tilde{H}_p^{*impureté}$). En fait, nous verrons par la suite qu'il trouve sa justification lorsqu'il y a présence de liaisons "réellement" coupées, comme dans le cas d'une surface, et que les distorsions de liaison ne sont pas trop importantes.

Comme cela a déjà été remarqué [BL+96] - [BLT99] - [CB++99], le principal moteur de la ségrégation intergranulaire est donc l'effet de taille, dû à la présence de liaisons fortement distordues. Cela met aussi en évidence que, dans la limite infiniment diluée,

une décomposition de l'enthalpie de ségrégation en deux termes (Δh_p^{site} et Δh_p^{taille}) plutôt qu'en trois (Δh_p^{site} , Δh_p^{taille} et $\Delta h_p^{chimique}$) est plus adaptée. Enfin, la ségrégation intergranulaire est bien un phénomène localisé puisque les valeurs significatives des enthalpies de ségrégation ne s'étendent pas au-delà du motif de la structure C.

4.1.2 La surface (001)

Le tableau (4.2) détaille les diverses contributions à l'enthalpie de ségrégation du plan de surface et des deux premiers plans sous-jacents. $\Delta \tilde{H}_p^{impureté}$ est la reconstitution de l'enthalpie de ségrégation à l'aide des trois termes qui la composent. La reconstitution de $\Delta H_p^{impureté}$ par ses trois composantes est remarquable et, contrairement au cas du joint de grains, seul le plan de surface a une enthalpie de ségrégation significative. Ces résultats sont en parfait accord avec d'autres calculs utilisant le même type de potentiel [BLT99].

plan p	0	1	2
Δh_p^{Cu}	430	31	-2
Δh_p^{Ag}	290	18	-2
Δh_p^{site}	-140	-13	0
Δh_p^{taille}	-305	8	-3
$\Delta h_p^{chimique}$	-109	-16	0
$\Delta \tilde{H}_p^{impureté}$	-554	-21	-3
$\Delta H_p^{impureté}$	-541	-1	4

Tableau 4.2: Les diverses contributions à l'enthalpie de ségrégation sur les différents plans proches de la surface (001) à $T=0$ K dans la limite infiniment diluée en argent. Une enthalpie négative indique une contribution favorable à la ségrégation d'argent. Toutes ces grandeurs sont exprimées en meV.

Ils amènent, de plus, les commentaires suivants :

- l'enthalpie d'excès, Δh_p^{site} , n'est significative que pour le plan de surface. En fait, les sites du plan sous-jacent ($p=1$) ont le même nombre de premiers voisins qu'un site de volume et seulement un deuxième voisin en moins. Par ailleurs, il a été montré [RGL89] que le terme d'excès de site en surface est principalement dû aux liaisons coupées, les relaxations étant très faibles (*cf* §3.3.2). Ce résultat est donc, encore une fois, confirmé par notre étude. On peut enfin remarquer que les liaisons coupées

à la surface (001) conduisent à une enthalpie d'excès plus grande en valeur absolue que les liaisons distordues dans le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$.

- Le terme d'effet de taille, Δh_p^{taille} , est le terme dominant, au moins dans la limite infiniment diluée en argent. Inversement, dans la limite infiniment diluée opposée (*i.e.* en cuivre), F. Berthier *et al.* [BLT99] ont montré que ce terme devient négligeable en surface alors qu'il reste le moteur principal de la ségrégation du cuivre au joint de grains, les atomes de cuivre (plus petits) occupant alors principalement les sites en compression.
- Le terme chimique, $\Delta h_p^{chimique}$, joue un rôle de même importance que le terme d'excès de site pour la ségrégation de l'argent sur le plan de surface, dû à la perte de quatre premiers voisins. Ce terme, qui trouve son origine dans une démarche sur réseau rigide, est donc pleinement justifié dans le cas des surfaces, où les distorsions peuvent être négligées devant les coupures de liaison.

4.1.3 Comparaison joint de grains - surface

Commençons par rappeler les principales différences entre une surface et un joint de grains qui influent sur le phénomène de ségrégation. La surface est caractérisée par des liaisons coupées, des sites en tension et la possibilité de relaxer fortement l'énergie élastique d'un soluté de taille plus grande que le solvant grâce au vide situé juste au-dessus. Ces propriétés sont localisées sur le premier plan (*i.e.* le plan de surface), au moins pour les surfaces de bas indices. D'un autre côté, les atomes situés dans la région du joint de grains ont à peu près le même nombre de liaisons qu'un atome de volume. Cependant, en raison des fortes distorsions présentes à l'interface, des sites en tension et en compression coexistent dans le plan du joint de grains et dans les plans adjacents. Nous pouvons alors donner les règles suivantes, confirmées par l'analyse T.B.S.M.A. - I.M. précédente et les résultats de F. Berthier *et al.* [BLT99] obtenus sur le système Cu-Ag :

- la ségrégation intergranulaire est pilotée par l'effet de taille : la présence du gros (resp. petit) atome est favorisée sur les sites fortement en tension (resp. compression), quelle que soit la limite infiniment diluée considérée. Cependant, étant donnée la présence simultanée de ces deux types de site, on observe la ségrégation du soluté

dans les deux limites. Ceci indique un renversement de l'enrichissement global du joint de grains en fonction de la concentration volumique.

- La ségrégation superficielle est généralement pilotée par l'effet de site : la présence de liaisons coupées favorise la ségrégation de l'élément de plus faible énergie de surface. En cas de forte différence de rayons atomiques (comme dans le système Cu-Ag), l'effet de taille induit la ségrégation du soluté uniquement s'il est plus gros que le solvant et est négligeable dans le cas contraire [BLT99].
- La reconstruction des enthalpies de ségrégation intergranulaire et superficielle par leurs composantes pertinentes est remarquable et valide l'approche T.B.S.M.A. - I.M.

4.1.4 Influence de l'entropie vibrationnelle de ségrégation

Densités locales d'états vibrationnels (L.P.D.S.)

Nous avons vu au chapitre 3 l'influence des interfaces sur l'entropie vibrationnelle dans les métaux purs cuivre et argent. Dans les deux cas, la présence d'un défaut plan induit une entropie vibrationnelle d'excès. Cependant, cette grandeur est beaucoup plus importante pour le joint de grains que pour la surface et nous avons montré que l'entropie vibrationnelle est principalement fonction de la distorsion des liaisons. Plus précisément, plus le site est en tension, plus son régime de basses fréquences est amplifié et plus son entropie vibrationnelle d'excès est grande. Ces résultats laissent prévoir une possible influence de l'entropie vibrationnelle sur la ségrégation intergranulaire, et plus particulièrement sur le site de type 0, alors qu'on peut s'attendre à une contribution négligeable pour la ségrégation superficielle.

La détermination de l'entropie vibrationnelle de ségrégation pour un site donné dans la région de l'interface nécessite la connaissance des densités locales d'états vibrationnels sur un site de volume et sur le site donné lorsqu'ils sont occupés par un atome d'argent ou de cuivre. Il faut aussi déterminer les L.P.D.S. sur les couronnes de voisins successives jusqu'à ce que les changements induits par l'occupation du site central (Cu ou Ag) deviennent négligeables dans l'évaluation de l'entropie vibrationnelle de ségrégation.

Nous présentons figure (4-1) les L.P.D.S. pour un site de volume, le site de type 0 du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ et un site de la surface (001) lorsqu'ils sont occupés par

un atome d'argent ou de cuivre, tous les autres sites étant occupés par du cuivre. Les positions atomiques ayant été relaxées par dynamique moléculaire trempée à $T=0$ K, le calcul correspond donc à l'approximation harmonique.

Par rapport à la L.P.D.S. du cuivre en volume, la L.P.D.S. d'un atome de soluté d'argent sur un site de volume est caractérisée par un décalage vers les basses fréquences. Plus précisément, on observe un large enrichissement du régime des basses fréquences et l'apparition d'un pic fin dans les hautes fréquences (figure 4-1a). L'augmentation des basses fréquences est due à la masse plus grande de l'argent, alors que le mode dans les hautes fréquences est lié à la compression de l'argent, plus gros que le cuivre. Concernant le site de type 0 du joint de grains, l'occupation du site par un atome d'argent à la place d'un atome de cuivre ne conduit pas à un décalage global de la L.P.D.S. On observe une augmentation des modes dans le régime des moyennes fréquences, accompagnée d'une diminution dans les basses et hautes fréquences (figure 4-1b). Ce comportement est encore relié à la taille plus grande de l'atome d'argent qui réduit le volume libre attaché au site de type 0 et ainsi les modes de résonance caractéristiques. Inversement, la présence d'un atome de soluté d'argent sur un site de la surface au lieu d'un atome de cuivre décale la L.P.D.S. vers les basses fréquences (figure 4-1c), dû à la masse plus grande de l'atome d'argent.

Par conséquent, lorsqu'un atome d'argent, initialement situé sur un site de volume, est échangé avec un atome de cuivre sur le site de type 0 du joint de grains ou un site de la surface, l'analyse précédente nous permet de prévoir une diminution d'entropie vibrationnelle pour le site de type 0 et un effet très faible pour le site de surface, principalement dus au régime des basses fréquences des L.P.D.S. Ainsi, on doit obtenir une contribution négative à l'entropie vibrationnelle de ségrégation pour le site de type 0 alors qu'il n'est pas possible de conclure simplement sur le signe de la contribution du site de surface. Rappelons cependant que les contributions des couronnes de voisins doivent être ajoutées à cette contribution "intra-site" pour obtenir ΔS_0^{seg} (site de type 0) et ΔS_s^{seg} (site de la surface), comme nous le détaillons par la suite.

Entropie vibrationnelle de ségrégation intergranulaire et superficielle

En analogie avec les calculs effectués pour les métaux purs, nous commençons par évaluer l'entropie vibrationnelle de ségrégation pour les plans proches du joint de grains, ΔS_p^{seg} ,

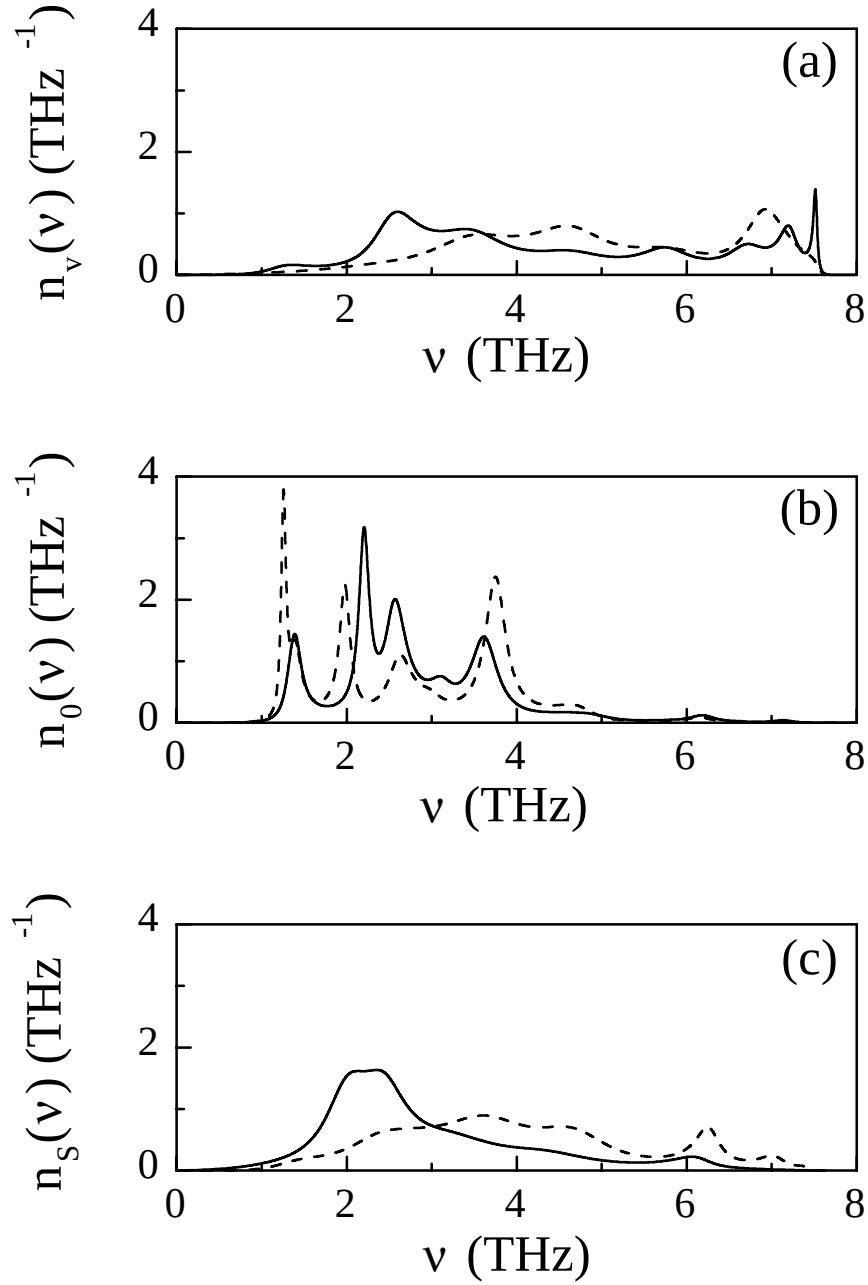


Figure 4-1: Densités locales d'états vibrationnels: (a) pour un site de volume, (b) pour le site de type 0 du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$, (c) pour un site de la surface (001) lorsque ces sites sont occupés par un atome d'argent (—) ou de cuivre (- - -).

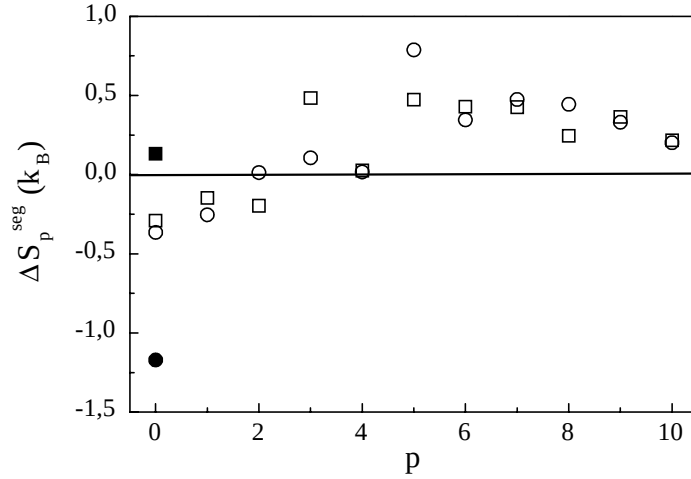


Figure 4-2: Profil d'entropie vibrationnelle de ségrégation pour le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$: ΔS_p^{seg} vs plan p . ΔS_p^{seg} est obtenue à $T=600$ K dans l'approximation harmonique en utilisant le modèle d'Einstein ($\square$) ou la méthode de récursion ($\circ$). Pour le plan du joint de grains, le site de type 0 (resp. 0') est en symboles pleins (resp. vides).

et celle du plan de surface, ΔS_s^{seg} , dans l'approximation harmonique en utilisant le modèle d'Einstein et la méthode de récursion. Dans tout ce qui suit, nous avons vérifié que huit étages de récursion sont suffisants pour assurer une bonne convergence de ces quantités (tableau 4.3).

L	M.E.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔS_0^{seg}	0,13	0,23	-0,15	-0,59	-0,85	-0,98	-1,07	-1,15	-1,17	-1,18	-1,18

Tableau 4.3: Entropie vibrationnelle de ségrégation du site de type 0 du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$, ΔS_0^{seg} , dans le modèle d'Einstein (M.E.) et en fonction du nombre d'étages de récursion, L . Les entropies, calculées à $T=600$ K dans l'approximation harmonique, sont exprimées en k_B .

Le profil d'entropie perpendiculairement au plan du joint de grains calculé par les deux méthodes à $T=600$ K est présenté sur la figure (4-2). Mentionnons que ΔS_p^{seg} a la même dépendance en température que ΔS_p^{exc} (voir figure 3-7): elle croît (en valeur absolue) rapidement de $T=0$ K à $\Theta_D/2$ ($\Theta_D=305$ K pour le cuivre pur) pour atteindre une valeur constante aux températures supérieures.

Pour tous les plans p , exceptés les sites 0 et 5, ΔS_p^{seg} est relativement faible en valeur absolue ($<0,5 k_B$ ou $T\Delta S_p^{seg} < 26$ meV à $T=600$ K) pour les deux évaluations. De plus, l'accord entre les deux méthodes est plutôt bon (la déviation est inférieure à $0,25 k_B$) sauf pour le site de type 0. Concernant ce dernier, le modèle d'Einstein conduit à une valeur faiblement positive ($0,1 k_B$ ou $T\Delta S_p^{seg}=5$ meV à $T=600$ K) alors qu'une valeur négative assez importante ($-1,2 k_B$ ou $T\Delta S_p^{seg}=-62$ meV à $T=600$ K) est obtenue par la méthode de récursion. En surface, nous obtenons $0,33 k_B$ par la méthode de récursion et $1,46 k_B$ en utilisant le modèle d'Einstein. Ici encore, l'écart entre les deux méthodes est important (environ $1 k_B$). Pour analyser ce résultat, nous tirons avantage de l'aspect local de l'évaluation de l'entropie vibrationnelle de ségrégation par ces deux méthodes. En particulier, il est possible de décomposer ΔS_p^{seg} en la somme d'un terme intra-site et des contributions des couronnes de voisins successives :

$$\Delta S_p^{seg} = \Delta S_{p,site} + \sum_R \Delta S_{p,R}, \quad (4.1)$$

où $\Delta S_{p,site}$ et $\Delta S_{p,R}$ sont les doubles différences :

$$\Delta S_{p,site} = \delta S_{p,site} - \delta S_{volume,site}, \quad (4.2)$$

$$\Delta S_{p,R} = \delta S_{p,R} - \delta S_{volume,R}. \quad (4.3)$$

Dans l'équation (4.2), $\delta S_{p,site}$ (resp. $\delta S_{volume,site}$) est la différence d'entropie vibrationnelle sur le site du plan p (resp. sur un site de volume) quand celui-ci est occupé initialement par un atome de cuivre puis par un atome d'argent. Dans l'équation (4.3), $\delta S_{p,R}$ (resp. $\delta S_{volume,R}$) est la différence d'entropie sur la R -ième couronne de voisins du site du plan p (resp. du site de volume) lorsque l'atome de cuivre sur ce site est remplacé par un atome d'argent, les sites de la R -ième couronne étant occupés par des atomes de cuivre.

Les deux contributions de ΔS_p^{seg} dans la région du joint de grains (équation 4.1) sont montrées sur la figure (4-3) pour le modèle d'Einstein et la méthode de récursion.

Le terme intra-site (figure 4-3a) converge très rapidement vers 0 lorsque p augmente. De plus, les valeurs obtenues par les deux méthodes sont similaires, sauf pour le site de type 0 où l'écart est d'environ $0,3 k_B$. Il est intéressant de noter que, pour ce site, le terme

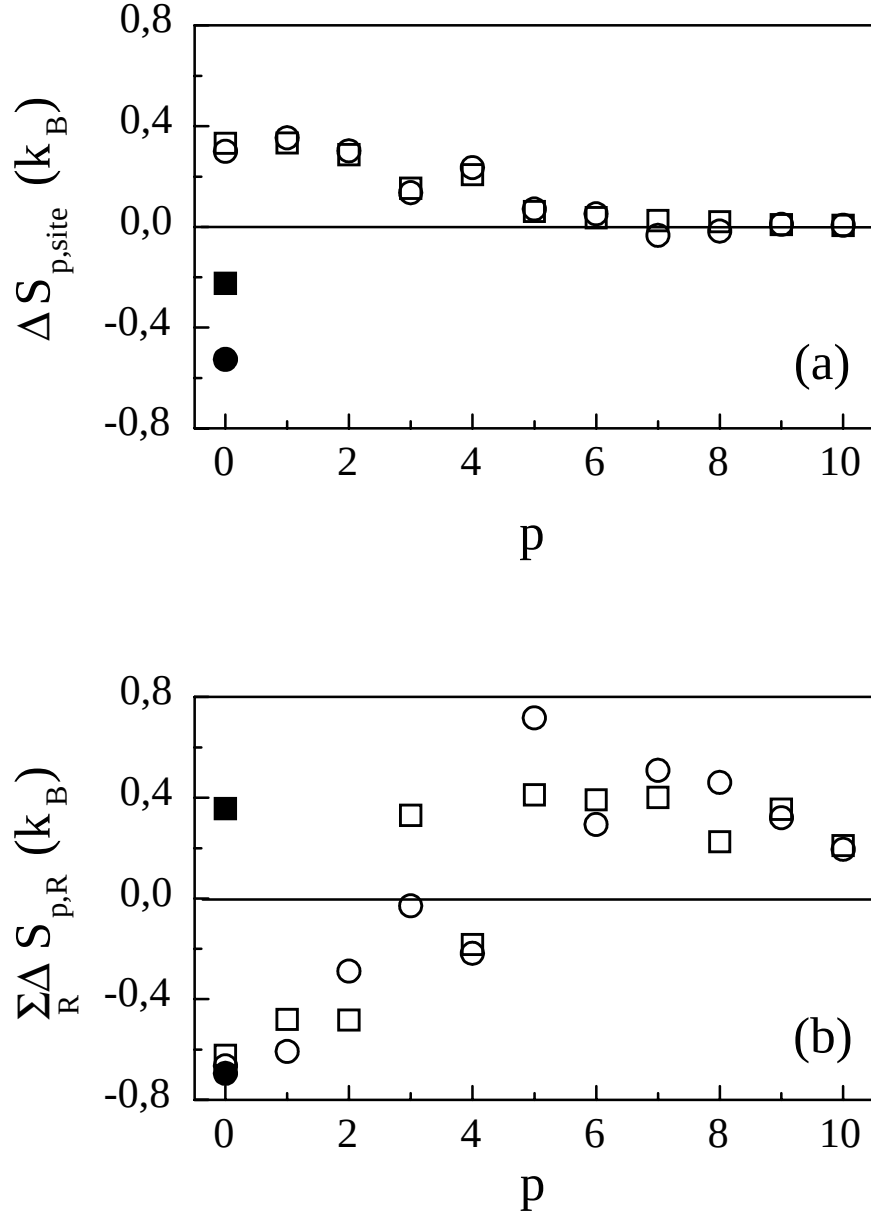


Figure 4-3: Profil des deux contributions à l'entropie vibrationnelle de ségrégation : $\Delta S_{p,site}$ (a) et $\sum_R \Delta S_{p,R}$ (b) vs plan p . Les valeurs de ces deux quantités sont obtenues à $T=600$ K dans l'approximation harmonique en utilisant le modèle d'Einstein ($\square$) ou la méthode de récursion ($\circ$). Pour le plan du joint de grains, le site de type 0 (resp. 0') est en symboles pleins (resp. vides).

intra-site conduit à une contribution négative pour ΔS_0^{seg} par les deux méthodes, comme cela avait été suggéré par l'analyse des L.P.D.S. La convergence vers 0 du second terme de l'équation (4.1), *i.e.* la contribution des couronnes de voisins, est plus lente que pour le terme intra-site (figure 4-3b) mais est encore assez similaire pour les deux méthodes. Cependant, pour le site de type 0, cette contribution diffère radicalement entre le modèle d'Einstein et la méthode de récursion : **un changement de signe se produit et l'écart atteint 1 k_B** . En surface, les valeurs obtenues pour les deux termes de l'équation (4.1) sont rassemblées dans le tableau (4.4).

	M.E.	récursion
$\Delta S_{S,site}$	1,01	0,52
$\sum_R \Delta S_{S,R}$	0,45	-0,19
ΔS_S^{seg}	1,46	0,33

Tableau 4.4: Contributions intra-site, $\Delta S_{S,site}$, et des couronnes de voisins successives, $\sum_R \Delta S_{S,R}$, à ΔS_S^{seg} (exprimées en k_B) obtenues par le modèle d'Einstein (M.E.) et la méthode de récursion dans l'approximation harmonique à $T=600$ K.

Le comportement en surface est très semblable à celui du site de type 0 du joint de grains : le terme intra-site conduit à une contribution de signe identique pour ΔS_S^{seg} dans les deux méthodes alors que le deuxième terme de l'équation (4.1) est encore le siège d'un changement de signe, l'écart étant moins important (environ 0,7 k_B). Une analyse plus détaillée de ces écarts est présentée sur les figures (4-4) et (4-5), où les contributions des couronnes de voisins successives à ΔS_0^{seg} et ΔS_S^{seg} sont montrées pour les deux méthodes. Il est remarquable de constater à quel point cet écart est localisé : 75% est dû à la contribution de la couronne des premiers voisins, le reste provenant du terme intra-site.

Rappelons que le modèle d'Einstein néglige toute corrélation entre les vibrations atomiques. Cette approximation sévère se retrouve naturellement dans les différentes approximations au second moment de la densité locale d'états vibrationnels (qui correspond à l'évaluation du premier étage de récursion), voir tableau (4.3). Nos résultats suggèrent alors une amélioration de la méthode de minimisation de l'énergie libre locale harmonique (L.H.M.) [LNS89] - [RS93] - [NS95]. En raison du caractère itératif de cette méthode, il est crucial de réduire le plus possible le temps de calcul nécessaire pour calculer une variation

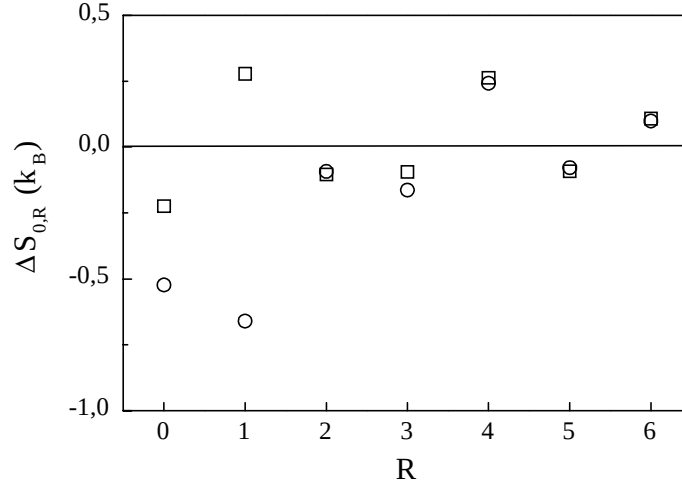


Figure 4-4: Contribution de la R -ième couronne de voisins, $\Delta S_{0,R}$, à l'entropie vibrationnelle de ségrégation sur le site de type 0: $\Delta S_{0,R}$ vs R . Le terme intra-site correspond à $R=0$. Les valeurs de $\Delta S_{0,R}$ sont obtenues à $T=600$ K dans l'approximation harmonique par le modèle d'Einstein (□) et la méthode de récursion (○).

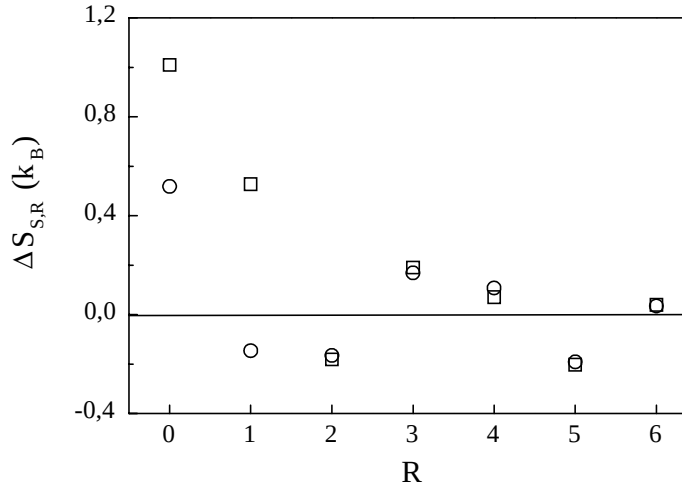


Figure 4-5: Contribution de la R -ième couronne de voisins, $\Delta S_{S,R}$, à l'entropie vibrationnelle de ségrégation sur un site de surface: $\Delta S_{S,R}$ vs R . Le terme intra-site correspond à $R=0$. Les valeurs de $\Delta S_{S,R}$ sont obtenues à $T=600$ K dans l'approximation harmonique par le modèle d'Einstein (□) et la méthode de récursion (○).

dans l'entropie vibrationnelle du système étudié. Loin du joint de grains (ici pour $p>5$), le modèle d'Einstein est suffisant pour obtenir l'énergie libre sur chaque site. Inversement, évaluer avec précision la variation d'énergie libre due à un changement de nature chimique d'un atome de la région proche de l'interface requiert de tenir compte proprement des corrélations de vibrations atomiques entre la couronne des premiers voisins et le site considéré. L'utilisation de la méthode de récursion pour cet atome et ses premiers voisins et du modèle d'Einstein pour les autres couronnes de voisins est donc à la fois efficace sur le plan du temps de calcul et justifiée du point de vue physique.

L'entropie vibrationnelle de ségrégation intergranulaire est donc complètement négligeable pour les sites autres que le site de type 0. Pour ce dernier, ΔS_0^{seg} , évaluée dans l'approximation harmonique, représente une diminution de 10% à $T=600$ K de l'enthalpie libre de ségrégation. L'entropie vibrationnelle de ségrégation superficielle est quant à elle complètement négligeable, résultat en accord qualitatif avec celui obtenu par intégration thermodynamique [RFS94] concernant la ségrégation d'argent à la surface (111) du cuivre ($\Delta S_S^{seg} = -0,23 k_B$).

4.2 Analyse des résultats Monte Carlo par le modèle sur réseau rigide

Rappelons que l'analyse de la ségrégation interfaciale dans la limite infiniment diluée par le T.B.S.M.A. - I.M. ne prend pas en compte l'influence des interactions entre atomes de soluté ségrégés, ces dernières étant introduites par le terme d'effet d'alliage, $\Delta H_p^{interaction}$ (voir équation 2.27). Cependant, l'évaluation des interactions de paire effectives dans la région proche de l'interface, $V_R^{p,p'}$, ou de volume, V_R , est limitée à un calcul à deux atomes de soluté et s'affranchit donc d'une possible dépendance de ces grandeurs avec les concentrations locales ou volumique. L'analyse des résultats obtenus par les simulations Monte Carlo, dans lesquelles aucune de ces approximations n'est présente, à l'aide des équations du T.B.S.M.A. - I.M., permettra alors de tester cette approximation.

4.2.1 Le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$

Récemment, Menhyard *et al.* [MYV94] ont étudié la ségrégation intergranulaire pour le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ dans la solution solide Cu(Ag). Ils ont discuté de la

validité de l’approche thermodynamique empirique de Mc Lean [L57] en analysant leurs simulations Monte Carlo à l’aide de ce modèle. Dans cette approche empirique, l’isotherme de ségrégation est de la forme :

$$\frac{c_{joint}}{1 - c_{joint}} = \frac{c}{1 - c} \exp \left(-\frac{\Delta H^{seg}}{k_B T} \right), \quad (4.4)$$

où c_{joint} est la concentration de la région du joint de grains en atomes ségrégés, ΔH^{seg} étant l’enthalpie de ségrégation. Afin de mieux comprendre les différences majeures existant entre les travaux de Menhyard *et al.* [MYV94] et les nôtres, nous nous proposons de réaliser un bref résumé de leur étude.

Le potentiel interatomique utilisé dans leur travail pour décrire le système Cu-Ag est également issu de l’approximation au second moment des liaisons fortes. Les termes croisés ont été ajustés de manière à reproduire les enthalpies de mise en solution. Ils obtiennent ainsi des limites de solubilité plus élevées que les nôtres, comme cela a été discuté précédemment (*cf* §2.3.2), et même plus élevées que les solubilités expérimentales, preuve qu’il n’est pas aisé d’obtenir l’ajustement parfait des termes croisés ! De façon étonnante, ces auteurs n’ont pas tracé l’hystérésis de la relation $c=f(\Delta\mu)$, ce qui conduit ainsi une partie de leur étude à être située dans la zone métastable de la solution solide Cu(Ag). Enfin, le potentiel utilisé donne la structure C du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ comme étant la plus stable, quelle que soit la température, de façon similaire à nos résultats.

Dans un premier temps, ces auteurs ont évalué les enthalpies de ségrégation par plan parallèle au plan de l’interface à $T=0$ K en tenant compte de l’influence du remplissage progressif de la région du joint de grains, *i.e.* chaque nouveau calcul d’enthalpie est réalisé après avoir placé un atome d’argent sur le dernier site le plus favorable. Ils montrent ainsi que les interactions entre atomes ségrégés sont négligeables pour ce joint de grains et obtiennent la plus forte enthalpie de ségrégation (en valeur absolue) pour le site de type 0 ($\Delta H_0^{seg}=-650$ meV, valeur comparable à celle que nous obtenons : -565 meV).

Les simulations Monte Carlo ont été réalisées avec, comme conditions initiales, les positions atomiques relaxées à $T=0$ K. Dans ces simulations, Menhyard *et al.* [MYV94] ne proposent pas de translations rigides parallèlement ou perpendiculairement au plan de l’interface, et ne semblent pas avoir tenu compte du changement de paramètre de réseau en fonction de la température, ni en volume, ni à proximité du joint de grains.

Ainsi, ils rendent artificiellement plus difficile l'apparition des phénomènes de diffusion intergranulaire, de changement de structure, ou même de fusion du bi-cristal. Les simulations ont été effectuées à $T=750$ K et à $T=1200$ K pour des concentrations volumiques allant du domaine très dilué de la solution solide jusqu'à la limite de solubilité sans tenir compte, rappelons-le, de l'hystérésis du diagramme de phases volumique. Ils obtiennent les résultats suivants :

- à $T=750$ K, le plan du joint de grains ($p=0$) est saturé en argent et quatre plans de part et d'autre sont affectés par la ségrégation. L'analyse comparative des concentrations évaluées en Monte Carlo avec celles obtenues à l'aide de l'équation (4.4) donne un bon accord et justifie l'approche empirique.
- A $T=1200$ K, une région s'étendant sur six plans de part et d'autre de l'interface est enrichie mais le plan du joint de grains n'est plus saturé. Pour ce cas, ils obtiennent encore un bon accord entre les simulations Monte Carlo et l'approche empirique pour tous les plans affectés par la ségrégation, excepté le plan 0 (sans distinction des sites de type 0 et 0'). Ils en déduisent alors qu'à cette température les interactions inter-plans deviennent importantes à cause de la ségrégation simultanée de l'argent sur plusieurs plans. Or, l'accord sur les autres plans étant très bon, ils auraient dû en conclure que l'effet d'alliage était forcément négligeable ! En revanche, l'approche empirique ne tient pas compte d'un possible effet de l'entropie vibrationnelle de ségrégation et nous avons précisément vu que celle-ci n'est pas négligeable sur les sites de type 0. Ainsi réinterprétés, les résultats de Menhyard *et al.* [MYV94] confirment la validité de l'approche en champ moyen (équation 4.4) et la présence d'une force motrice de ségrégation spécifique au site de type 0 et dépendant de la température, cette force motrice étant, d'après nos calculs, l'entropie vibrationnelle de ségrégation.

Revenons à la hiérarchie observée dans notre étude sur la quantité d'argent ségrégué selon les sites : la concentration sur les sites de type 0 est la plus grande, en particulier comparée à celle sur les sites de type 0'. Plus précisément, la hiérarchie des enthalpies de ségrégation :

$$|\Delta H_0^{seg}| \gg |\Delta H_{\pm 2}^{seg}| > |\Delta H_{0'}^{seg}| \approx |\Delta H_{\pm 3}^{seg}| \approx |\Delta H_{\pm 1}^{seg}| > |\Delta H_{\pm 4}^{seg}|$$

est en parfait accord avec le profil de concentration obtenu par simulations Monte Carlo :

$$c_0 \gg c_{\pm 2} > c_{0'} \approx c_{\pm 3} \approx c_{\pm 1} > c_{\pm 4}.$$

Ce résultat confirme en fait que la nature de cette partie du profil de concentration est entièrement liée à l'effet direct de la cristallographie particulière des sites de la région proche du joint de grains et non pas au couplage entre les plans par l'intermédiaire des interactions de paire effectives (*cf* §3.2). De plus, l'analyse des diverses contributions de ΔH_p^{seg} a montré que l'effet de taille est la force motrice principale et que l'enthalpie de ségrégation est bien reconstruite par les deux termes indépendants des concentrations locales (Δh_p^{site} et Δh_p^{taille}), au moins dans la limite infiniment diluée.

Pour appuyer cette conclusion, nous présentons le résultat du calcul à $T=0$ K des interactions de paire effectives, $V_R^{p,p'}$, limitées aux premiers et seconds voisins, pour les plans concernés par la ségrégation de l'argent dans le tableau (4.5).

	plan p	0	0'	± 1	± 2	± 3	± 4
plan p'							
0	- , -5	-6, -	-9, -	-44, -20	-29, -	-29, -	-
0'		- , -30	-44, -17	-1, -	6, -	- , -	-
± 1			30, -33	-29, -20	-20, 0	-30, -	-
± 2				-, -2/-33	-33, -	-48, -19	-
± 3					- , -33	-28, -	-
± 4						- , 20	-

Tableau 4.5: Interactions de paire effectives ($V_R^{p,p'}$ en meV) entre les différents sites du motif du joint de grains limitées aux interactions entre premiers voisins ($R=1$, valeur de gauche) et seconds voisins ($R=2$, valeur de droite). Un " - " signifie qu'il n'existe pas de voisin correspondant entre les deux plans considérés. Pour l'interaction V_2 entre les plans $\pm 2/\pm 2$, les deux valeurs correspondent à deux types de deuxièmes voisins entre ces deux plans. Rappelons qu'en volume, $V_1=-23$ meV et $V_2=-16$ meV.

On remarque que certaines d'entre-elles sont renforcées (en valeur absolue) par un facteur deux ($V_1^{0,\pm 2}$, $V_1^{0',\pm 1}$, $V_1^{2,4}$), alors que des inversions de signe se produisent pour d'autres ($V_1^{-1,1}$, $V_2^{4,4}$). Ainsi pour $V_1^{-1,1}$ ($=30$ meV), cela signifie que l'interaction entre deux atomes d'argent ségrégés sur les sites 1 et -1 en position de premiers voisins est fortement répulsive, pour des raisons d'encombrement stérique évidentes. On peut alors déterminer l'ordre de grandeur du terme d'effet d'alliage $\Delta H_p^{interaction}$ (voir équation 2.27)

à l'aide des concentrations issues des simulations Monte Carlo et des interactions de paire effectives obtenues précédemment. La résolution de (2.27) conduit à une estimation de $\Delta H_p^{interaction}$ inférieure à 35 meV (en valeur absolue) et donc négligeable, comparée à $\Delta H_p^{impureté}$, pour les principaux sites constituant le motif du joint de grains. Ainsi, il apparaît que les enthalpies de ségrégation doivent être pratiquement indépendantes des concentrations locales et volumique, au moins dans l'intervalle exploré par les simulations Monte Carlo. On s'attend donc à pouvoir analyser les concentrations obtenues par simulations Monte Carlo en terme d'isothermes de Mc Lean (*i.e.* avec $\Delta H_p^{seg} = C^{ste}$) pour chaque plan de la région du joint de grains.

Cette hypothèse est bien vérifiée, comme on peut le voir sur la figure (4-6), où $\ln [c_p/(1-c_p)]$ est représenté en fonction de $\ln [c/(1-c)]$ à $T=600$ K (4-6a) et à $T=900$ K (4-6b).

Pour chaque type de site, on peut interpoler les différents points par une relation linéaire $y=Ax+B_p$ avec $A=1$, justifiant ainsi l'indépendance de l'enthalpie libre de ségrégation avec les concentrations locales et volumique. Partant de la relation (2.23), B_p est reliée à ΔG_p^{seg} par :

$$B_p = -\frac{\Delta G_p^{seg}}{k_B T}. \quad (4.5)$$

Dans le tableau (4.6), les enthalpies libres de ségrégation issues des simulations Monte Carlo pour chaque température par l'intermédiaire de (4.5) sont comparées aux enthalpies de ségrégation obtenues dans la limite infiniment diluée, $\Delta H_p^{impureté}$, précédemment évaluées à $T=0$ K. On observe un excellent accord entre ces quantités (les différences étant inférieures à 30 meV), sauf pour le site de type 0 où le désaccord est de 130 meV à $T=600$ K et atteint même 245 meV à $T=900$ K !

plan p	0	0'	± 1	± 2	± 3	± 4
$\Delta H_p^{impureté}$ (0 K)	-565	-138	-119	-204	-131	-99
ΔG_p^{seg} (600 K)	-435	-150	-120	-225	-160	-110
ΔG_p^{seg} (900 K)	-320	-140	-140	-195	-150	-115

Tableau 4.6: Comparaison entre l'enthalpie libre de ségrégation, ΔG_p^{seg} , issue des résultats des simulations Monte Carlo à $T=600$ K et $T=900$ K en utilisant l'équation (4.5) et l'enthalpie de ségrégation, $\Delta H_p^{impureté}$, obtenue dans la limite infiniment diluée en argent à $T=0$ K par dynamique moléculaire trempée. Toutes ces grandeurs sont exprimées en meV.

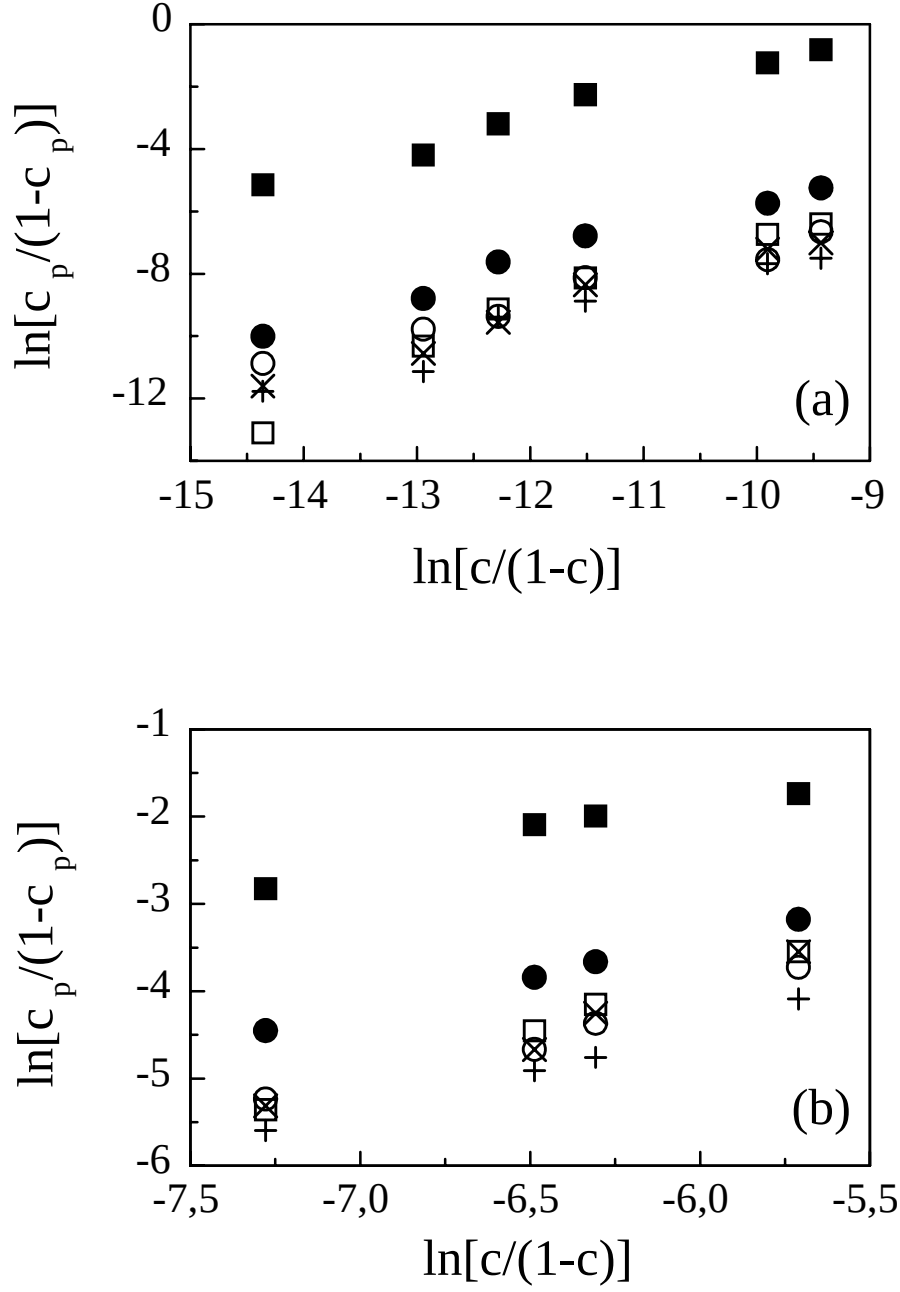


Figure 4-6: Représentation de $\ln[c_p/(1-c_p)]$ en fonction de $\ln[c/(1-c)]$, les c_p étant issues des simulations Monte Carlo à $T=600$ K (a) et à $T=900$ K (b). (■) $p=0$, (○) $p=0'$, (×) $p=\pm 1$, (●) $p=\pm 2$, (□) $p=\pm 3$ et (+) $p=\pm 4$.

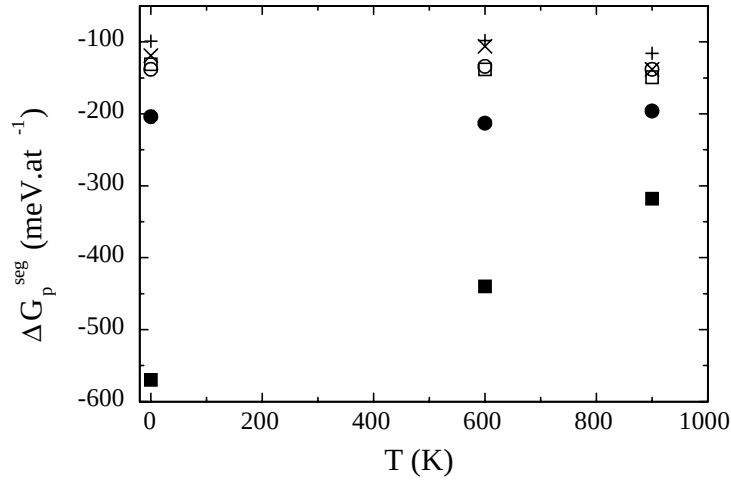


Figure 4-7: Enthalpie libre de ségrégation, ΔG_p^{seg} , représentée en fonction de la température: (■) $p=0$, (○) $p=0'$, (×) $p=\pm 1$, (●) $p=\pm 2$, (□) $p=\pm 3$ et (+) $p=\pm 4$.

On peut donc conclure que l'enthalpie libre de ségrégation est indépendante de la température pour tous les sites exceptés les sites de type 0 (figure 4-7). Pour ces derniers, l'enthalpie libre de ségrégation dépend fortement de la température.

Pour évaluer le rôle respectif de l'enthalpie et de l'entropie de ségrégation dans cette dépendance en température, nous avons calculé l'enthalpie de ségrégation dans la limite infiniment diluée à $T=300$ K et $T=600$ K, de la même manière que précédemment (§4.1.1), mais en utilisant une relaxation en Monte Carlo au lieu de la dynamique moléculaire trempée. Nous obtenons une variation de ΔH_0^{seg} inférieure à 40 meV par rapport à sa valeur à $T=0$ K conduisant de plus à une augmentation (en valeur absolue) de ΔG_0^{seg} et non à une diminution comme celle illustrée figure (4-7) (*cf* tableau 4.7). Ceci montre clairement que la forte dépendance de ΔG_0^{seg} avec la température n'est pas due à l'enthalpie de ségrégation mais à une contribution non négligeable de l'entropie vibrationnelle de ségrégation sur ce type de site, alors que cette contribution est négligeable pour tous les autres sites de la région du joint de grains.

La dépendance en température de ΔG_0^{seg} nous permet donc de déduire une valeur de ΔS_0^{seg} égale à $-2,5 k_B$ à $T=600$ K et $-3,2 k_B$ à $T=900$ K. Ces résultats ne sont donc pas en

T	0	10	300	600
ΔH_0^{seg}	-565	-570	-600	-610

Tableau 4.7: Dépendance en température de l'enthalpie de ségrégation pour le site de type 0, ΔH_0^{seg} (en meV). Les relaxations atomiques sont obtenues à $T=0$ K par dynamique moléculaire trempée et à température finie par simulations Monte Carlo.

accord avec celui du calcul de l'entropie vibrationnelle de ségrégation dans l'approximation harmonique (+0,13 k_B par le modèle d'Einstein et -1,17 k_B par la méthode de récursion, §4.1.4), signifiant que l'approximation harmonique est sans doute trop sévère. Nous avons de plus vérifié que ce désaccord ne provient pas du rayon de coupure des constantes de force pris jusqu'à présent au-delà de la distance deuxièmes voisins (*cf* annexe A): la variation de ΔS_0^{seg} , évaluée dans l'approximation harmonique, lorsqu'on prend en compte les constantes de force entre troisièmes voisins est inférieure à 0,05 k_B pour les deux méthodes. Nous avons aussi éliminé la possible influence de la présence d'un deuxième atome d'argent ségrégué sur un site de type 0 en deuxième voisin du premier le long de l'axe de flexion: ΔS_0^{seg} , évaluée dans l'approximation harmonique par la méthode de récursion, est alors égale à -0,95 k_B . Il semble donc que le désaccord entre les simulations Monte Carlo et le calcul direct provienne de l'approximation harmonique utilisée dans ce dernier, hypothèse renforcée par la dépendance de l'entropie vibrationnelle d'excès dans le cuivre selon le type d'approximation: harmonique, AQH ou AQI (*cf* §3.1.3). Nous présentons dans le tableau (4.8) les valeurs évaluées à $T=600$ K dans l'approximation quasi-harmonique homogène et inhomogène obtenues par le modèle d'Einstein et par la méthode de récursion.

	M.E.			M.R.		
	A.H.	A.Q.H.	A.Q.I.	A.H.	A.Q.H.	A.Q.I.
$\Delta S_{0,site}$	-0.23	-0.41	-0.12	-0.53	-1.21	-0.80
$\sum_R \Delta S_{0,R}$	+0.36	+0.35	-0.09	-0.65	-0.45	-1.66
ΔS_0^{seg}	+0.13	-0.06	-0.21	-1.17	-1.66	-2.46

Tableau 4.8: Entropie vibrationnelle de ségrégation sur le site de type 0, ΔS_0^{seg} , évaluée dans l'approximation harmonique (A.H.), quasi-harmonique homogène (A.Q.H.) et inhomogène (A.Q.I.). Les entropies, exprimées en k_B , sont calculées à $T=600$ K avec le modèle d'Einstein (M.E.) et la méthode de récursion (M.R.). Le terme intra-site, $\Delta S_{0,site}$, et la contribution des couronnes de voisins, $\sum_R \Delta S_{0,R}$, sont aussi indiqués (voir équation 4.1).

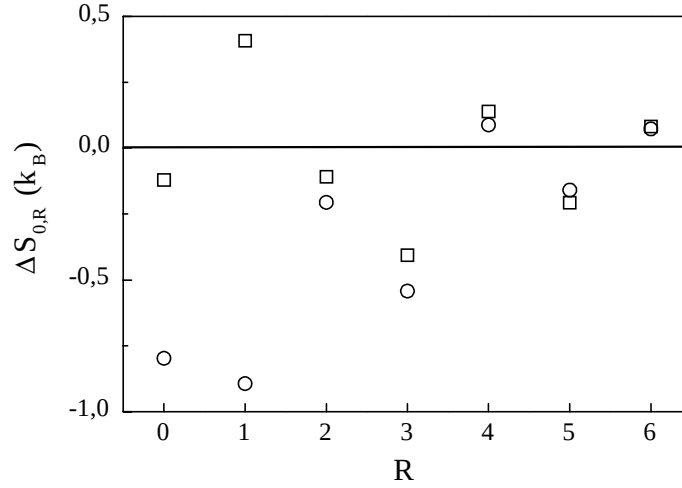


Figure 4-8: Contribution de la R -ième couronne de voisins, $\Delta S_{0,R}$, à l'entropie vibrationnelle de ségrégation sur le site de type 0: $\Delta S_{0,R}$ vs R . Le terme intra-site correspond à $R=0$. Les valeurs de $\Delta S_{0,R}$ sont obtenues à $T=600$ K dans l'approximation quasi-harmonique inhomogène par le modèle d'Einstein (□) ou la méthode de récursion (○).

Le principal résultat est que ΔS_0^{seg} prend une valeur de plus en plus négative lorsqu'on passe de l'approximation harmonique à l'approximation quasi-harmonique inhomogène. Cette influence est moins importante pour le modèle d'Einstein (ΔS_0^{seg} passe de $+0,13$ k_B à $-0,21$ k_B) que pour la méthode de récursion, où ΔS_0^{seg} passe de $-1,17$ k_B à $-2,46$ k_B .

Cette dernière valeur est à comparer avec l'estimation déduite précédemment de l'exploitation des résultats issus des simulations Monte Carlo par les équations du T.B.S.M.A. - I.M.: $-2,5$ k_B . L'accord est remarquable et valide l'approche champ moyen sur réseau rigide adoptée, pour autant que les paramètres énergétiques du modèle d'Ising effectif tiennent compte des relaxations et que l'entropie vibrationnelle ait été correctement estimée.

Une analyse détaillée de l'influence de la dilatation thermique d'excès du joint de grains sur ΔS_0^{seg} est montrée sur la figure (4-8), où la contribution des couronnes de voisin successives à ΔS_0^{seg} , évaluée dans l'approximation quasi-harmonique inhomogène à $T=600$ K, peut être comparée aux résultats obtenus dans l'approximation harmonique (figure 4-4).

De manière générale, le rôle de la dilatation thermique d'excès est d'augmenter (en valeur absolue) la contribution de chaque couronne de voisin, au moins pour la méthode de récursion. Cet effet est particulièrement prononcé pour les couronnes des premiers et troisièmes voisins ainsi que pour le terme intra-site. Enfin, comme dans l'approximation harmonique, l'écart observé entre le modèle d'Einstein et la méthode de récursion est fortement localisé sur le terme intra-site et la couronne des premiers voisins, justifiant l'amélioration de la méthode harmonique locale (L.H.M.) que nous avons proposée précédemment (*cf* §4.1.4).

L'analyse des résultats issus des simulations Monte Carlo par le T.B.S.M.A. - I.M. montre que ce modèle est totalement justifié pour l'étude de la ségrégation intergranulaire. L'étude des forces motrices de ce phénomène dans la limite infiniment diluée a montré que l'effet de taille est le principal moteur de la ségrégation de l'argent au joint de grains, le site de type 0 (le plus en tension) étant le plus favorable à la présence de l'argent. La grande différence d'enthalpie de ségrégation entre les deux types de site du plan du joint de grains, 0 et 0', permet de prévoir l'apparition d'un composé ordonné bi-dimensionnel en température (nous reviendrons sur ce sujet au §4.3). De plus, le couplage de ces deux approches (Monte Carlo avec déplacements et T.B.S.M.A. - I.M.) a permis de mettre en évidence une contribution non négligeable de l'entropie vibrationnelle de ségrégation sur le site de type 0 alors qu'elle est négligeable sur tous les autres sites. Cette contribution diminue l'enthalpie libre de ségrégation de 25% à $T=600$ K et de 50% à $T=900$ K par rapport à $T=0$ K. L'évaluation directe de l'entropie vibrationnelle de ségrégation a d'une part parfaitement confirmé la valeur pressentie à partir des simulations Monte Carlo et d'autre part a montré que le modèle d'Einstein (et ainsi la méthode harmonique locale de minimisation de l'énergie libre, L.H.M.) est incapable de reproduire cette contribution de l'entropie vibrationnelle. Cependant, au vu de la forte localisation de la différence entre le modèle d'Einstein et la méthode de récursion, nous proposons le développement d'une méthode hybride utilisant la méthode de récursion pour le site considéré et ses premiers voisins et le modèle d'Einstein pour les voisins plus éloignés. De plus, en testant différentes approximations, nous avons montré que la dilatation thermique d'excès du joint de grains ne peut pas être négligée si l'on veut reproduire quantitativement ΔS_0^{seg} , imposant l'emploi de l'approximation quasi-harmonique inhomogène.

4.2.2 La surface (001)

Nous avons vu au chapitre précédent (§3.4) qu'une conséquence de la ségrégation de l'argent à la surface (001) est la formation d'une surstructure $c(10 \times 2)$ dans le plan de surface, accompagnée de l'apparition d'adatoms. Par ailleurs, nous avons montré que ces derniers influent peu sur l'isotherme de ségrégation ; nous utiliserons donc, par la suite, l'isotherme obtenue, par simulations Monte Carlo, en l'absence d'adatoms.

Rappelons que l'objectif principal de l'étude développée dans ce paragraphe est de déterminer la nature de la transition de phase observée sur l'isotherme de ségrégation à $c \simeq 4.10^{-6}$: est-elle de type Fowler-Guggenheim, et donc principalement due aux interactions de paire effectives dans le plan de surface, ou est-elle purement liée à l'apparition de la surstructure cristallographique, la stabilité de cette dernière étant pratiquement indépendante des interactions de paire effectives ? En effet, une surstructure est caractérisée par un changement d'environnement cristallographique et une variation du nombre de sites du plan de surface par rapport à un plan de volume. Afin de bien discerner l'influence de ces deux facteurs, nous commencerons par ne pas tenir compte de la surstructure dans les équations du T.B.S.M.A. - I.M.

La figure (4-9) représente la variation de $\ln [c_0 / (1-c_0)]$ en fonction de $\ln [c / (1-c)]$ obtenue à partir des simulations Monte Carlo à $T=600$ K. Il apparaît clairement deux régimes de ségrégation différents correspondant aux branches basse ($c < 4.10^{-6}$, soit $\ln [c / (1-c)] < -12,4$) et haute ($c > 4.10^{-6}$, soit $\ln [c / (1-c)] > -12,4$) de l'isotherme.

Même s'il semble difficile d'interpoler l'ensemble de ces points par une relation simple, la partie constituée par la branche basse de l'isotherme suit une loi linéaire de type $y = Ax + B_0$ avec $A=1$. D'une part, ceci signifie que l'effet d'alliage est négligeable dans ce régime de ségrégation et d'autre part, cela donne accès à ΔG_0^{seg} , qui est reliée à la constante B_0 par (cf §4.2.1, équation 4.5) :

$$B_0 = -\frac{\Delta G_0^{seg}}{k_B T}.$$

On obtient ainsi $\Delta G_0^{seg} = -565$ meV, résultat en très bon accord avec l'évaluation de l'enthalpie de ségrégation dans la limite infiniment diluée à $T=0$ K par dynamique moléculaire trempée, $\Delta H_0^{seg} = -540$ meV. Ceci confirme à nouveau la validité de l'approche

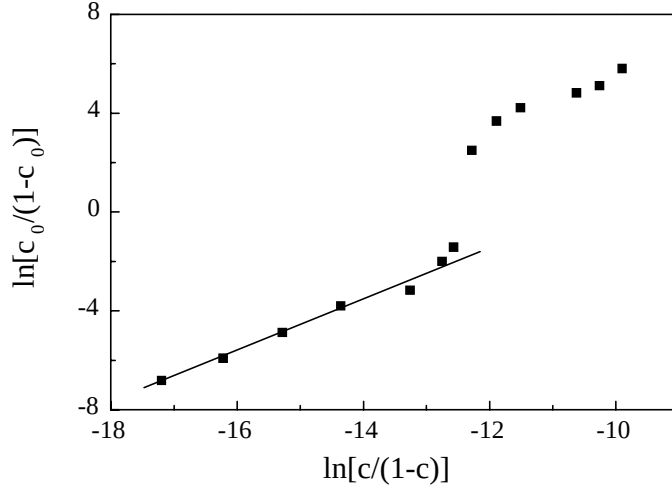


Figure 4-9: $\ln [c_0 / (1 - c_0)]$ représenté en fonction de $\ln [c / (1 - c)]$, les concentrations étant issues des simulations Monte Carlo à $T=600$ K pour la surface (001) dans la solution solide Cu(Ag).

T.B.S.M.A. - I.M., au moins dans la limite diluée de la solution solide. Il est de plus intéressant de remarquer que le faible écart observé entre ΔG_0^{seg} , à $T=600$ K, et ΔH_0^{seg} , à $T=0$ K, est compatible avec la valeur de l'entropie vibrationnelle de ségrégation, $\Delta S_0^{seg}=0,33 k_B$ obtenue dans l'approximation harmonique, soit à $T=600$ K, $T\Delta S_0^{seg}=20$ meV.

Pour des concentrations volumiques supérieures à la concentration de transition, c_0 est proche de 1. Le terme $2\sum_R Z_R^{0,0} V_R^{0,0} c_0$ intervenant dans l'expression de $\Delta H_0^{interaction}$ (équation 2.27) ne peut alors plus être négligé et ΔH_0^{seg} dépend des concentrations locales. Pour quantifier cette grandeur, nous présentons le résultat du calcul à $T=0$ K des interactions de paire effectives, $V_R^{p,p+p'}$, limitées aux premiers ($R=1$) et seconds voisins ($R=2$), pour le plan de surface et les deux premiers plans sous-jacents dans le tableau (4.9), dans la limite infiniment diluée tant en volume qu'en surface, celle-ci ayant donc la structure (1×1) non reconstruite.

On peut voir que les interactions de paire effectives dans le plan de surface, $V_R^{0,0}$, sont plus faibles (en valeur absolue) qu'en volume impliquant une tendance à la démixtion moins forte qu'en volume. Une évolution similaire a déjà été obtenue par Meunier *et al.* [MTL99], utilisant un potentiel interatomique légèrement différent pour le système

	$p'=0$	$p'=1$	$p'=2$
$p=0$	-18, -7	-51, -	-, -8
$p=1$	-31, -19	-30, -	-, -16
$p=2$	-25, -18	-24, -	-, -16
volume	-23, -16	-23, -	-, -16

Tableau 4.9: Interactions de paire effectives, $V_R^{p,p+p'}$ (en meV) pour les plans proches de la surface (001) limitées aux interactions entre premiers voisins ($R=1$, valeur de gauche) et seconds voisins ($R=2$, valeur de droite). Un "-" signifie qu'il n'existe pas de voisin correspondant entre les plans p et $p+p'$ considérés.

Cu-Ag. Inversement, les interactions de paire effectives dans le premier plan sous-jacent sont renforcées (en valeur absolue) comme celles entre deux plans successifs, $V_1^{0,1}$ (de plus d'un facteur 2) et $V_1^{1,2}$. Enfin, les interactions de paire effectives atteignent leurs valeurs de volume dès le deuxième plan sous-jacent. On peut alors déterminer l'ordre de grandeur du terme d'effet d'alliage $\Delta H_0^{interaction}$ en prenant les concentrations issues des simulations Monte Carlo et les interactions de paire effectives obtenues ci-dessus. La résolution de (2.27) conduit à une estimation de $\Delta H_0^{interaction}$ supérieure à 200 meV (en valeur absolue), soit plus d'un tiers de ΔH_0^{seg} ! Nous présentons figure (4-10) l'isotherme de ségrégation obtenue par les équations classiques du T.B.S.M.A. - I.M., *i.e.* à nombre de sites par plan constant et sans prise en compte de la surstructure.

Cette isotherme suscite deux remarques importantes :

- comme le laissait présager l'évaluation de ΔG_0^{seg} dans le domaine dilué de la solution solide ($c < 4.10^{-6}$), l'accord entre T.B.S.M.A. - I.M. et simulations Monte Carlo est très bon en bas d'isotherme. Inversement, pour des concentrations volumiques supérieures à la concentration de transition il existe un désaccord relativement important entre les deux approches. Cependant, celui-ci n'est pas étonnant puisque, dans cette partie, la présence de la surstructure $c(10 \times 2)$ a été négligée dans le T.B.S.M.A. - I.M. "classique", tant dans la dérivation des équations d'équilibre (où le nombre de sites par plan est considéré comme identique dans tous les plans) que dans l'estimation des paramètres énergétiques, qui ont été obtenus en considérant la surface non reconstruite. Nous verrons plus loin qu'il est possible, dans certaines limites, de tenir compte d'une surstructure dans les équations du T.B.S.M.A. - I.M.
- Le T.B.S.M.A. - I.M. "classique" ne prévoit pas de transition de phase du premier ordre à la température étudiée (600 K), l'isotherme de ségrégation ne présentant

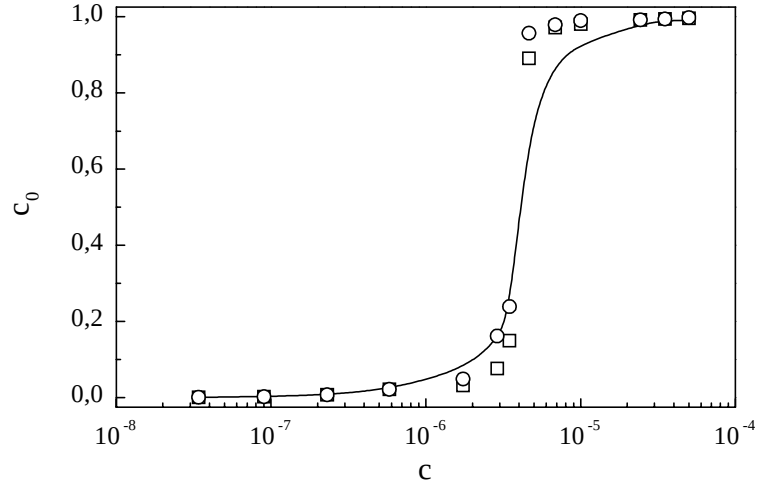


Figure 4-10: Isotherme à $T=600$ K représentant l'évolution de la concentration en argent du plan de surface (c_0) en fonction de celle du volume, en $\log_{10}$. (—) T.B.S.M.A. - I.M. "classique", ($\square$) montée et ($\circ$) descente d'isotherme obtenue par simulations Monte Carlo, les adatoms ayant été supprimés (*cf* figure 3.25).

pas de boucle de Van der Waals caractéristique de ce type de transition. Ce résultat signifie que malgré la valeur importante du terme d'effet d'alliage, celui-ci n'induit pas de transition de phase à $T=600$ K, transition pourtant observée dans les simulations Monte Carlo. Celle-ci est donc une conséquence directe de la formation de la surstructure cristallographique, à cette température.

Il apparaît alors clairement que l'analyse de la partie haute de l'isotherme par le T.B.S.M.A. - I.M. doit être réalisée en tenant compte de la variation de l'environnement cristallographique liée à l'apparition d'une surstructure. Pour une meilleure lisibilité du manuscrit, nous renvoyons le lecteur à l'annexe C pour la formulation du T.B.S.M.A. - I.M. avec nombre de sites variable selon les plans et la détermination des grandeurs énergétiques ($\Delta H_p^{impureté}$ et $V_R^{p,p+p'}$) en présence de la surstructure de surface. Le résultat principal du développement réalisé dans l'annexe C est l'obtention d'une nouvelle expression pour l'isotherme de ségrégation :

$$\frac{c_p}{1 - c_p} = \left(\frac{c}{1 - c} \right)^{X_p} \exp \left(- \frac{\Delta H_p^{seg}}{k_B T} \right) \quad (4.6)$$

avec

$$\Delta H_p^{seg} = \Delta H_p^{impureté} + \sum_R \left[\sum_{p'} \left(Z_R^{p,p'} V_R^{p,p'} (1 + X_{p,p'}) c_{p+p'} \right) - 2Z_R^{tot} V_R X_p c \right], \quad (4.7)$$

où

$$X_p = \frac{N_{volume}}{N_p} \quad \text{et} \quad X_{p,p'} = \frac{N_{p+p'}}{N_p},$$

N_{volume} , N_p et $N_{p+p'}$ étant respectivement les nombres de sites par plan pour un plan de volume, le plan p et le plan $p+p'$. Dans le cas de la surstructure $c(10 \times 2)$, $X_0=10/9$ et $X_p=1 \forall p>0$, $X_{0,0}=1$ et $X_{0,p'}=10/9 \forall p'>0$, $X_{p,0}=9/10 \forall p>0$ et $X_{p,p'}=1 \forall (p,p')>(0,0)$. L'entropie vibrationnelle de ségrégation est négligée au vu des précédents résultats obtenus pour la surface (001) sans surstructure.

Nous avons évalué les grandeurs énergétiques liées à la présence de la surstructure dans la limite infiniment diluée en volume et nous avons testé de nouveau la décomposition de l'enthalpie de ségrégation en ses trois composantes :

$$\widetilde{\Delta H}_p^{impureté} = \Delta h_p^{site} + \Delta h_p^{taille} + \Delta h_p^{chimique} \stackrel{??}{=} \Delta H_p^{impureté}.$$

Cependant, la prise en compte d'un plan de surface pur en l'élément dilué en volume et lieu d'une surstructure modifie légèrement l'évaluation de ces quantités :

- l'enthalpie de ségrégation en présence de surstructure, $\Delta H_p^{impureté}$, est reliée à la différence d'enthalpie lorsqu'un atome d'argent en volume et un atome de cuivre en surface sont échangés. Cependant, comme indiqué dans l'annexe C, cette méthode de calcul introduit un terme supplémentaire dans $\Delta H_p^{impureté}$ que nous devons retirer. Ce terme est lié à la saturation du plan de surface en soluté et son expression est $2 \sum_R Z_R^{p,0} V_R^{p,0}$.
- Le terme Δh_p^{site} fait intervenir la différence d'enthalpie entre un site de surface et un site de volume dans les métaux purs. La surstructure $c(10 \times 2)$ n'étant stable dans aucun d'eux, nous avons déterminé cette grandeur en relaxant la configuration $c(10 \times 2)$ de A (resp. B) sur un substrat de A (resp. B) à $T=0$ K par dynamique moléculaire trempée en annulant les composantes des forces parallèles au plan de surface. Sans cette contrainte, la surstructure disparaît au profit d'une surface (001) contenant 10% de lacune.

- Le terme Δh_p^{taille} résulte du même bilan d'enthalpie que $\Delta H_p^{impureté}$ mais, cette fois-ci, l'atome d'argent est remplacé par un atome de cuivre mis au rayon atomique de l'argent. De manière analogue à $\Delta H_p^{impureté}$, il faut soustraire à ce calcul le terme $2\sum_R Z_R^{p,0} V_R^{p,0}$, les $V_R^{p,0}$ étant déterminées dans un système $\text{Cu}_{1-c}\text{Cu}_c^*$, où Cu^* représente le cuivre avec le rayon atomique de l'argent.
- Le terme $\Delta h_p^{chimique}$ tient compte du changement d'environnement cristallographique en plus de la coupure des liaisons. Son expression est :

$$\Delta h_p^{chimique} = \sum_R V_R \left(Z_R^{tot} - \sum_{p'=-q}^{p'=+q} Z_R^{p,p'} \right). \quad (4.8)$$

Pour les nombres de coordination du plan de surface reconstruit et des plans sous-jacents, nous considérerons la moyenne du nombre de liaisons, notée Z_R^{surf} .

- La détermination des $V_R^{p,p+p'}$ est détaillée dans l'annexe C.
- Enfin, nous avons constaté que ces différentes grandeurs varient peu suivant le site considéré de la surstructure, l'écart maximum étant de l'ordre de 100 meV. Les résultats que nous présenterons par la suite sont donc des moyennes effectuées sur l'ensemble des sites cristallographiquement non équivalents de la surstructure c (10×2).

Les tableaux (4.10) et (4.11) rassemblent l'évaluation de ces grandeurs, les valeurs de $\Delta H_p^{impureté}$ et de Δh_p^{taille} étant corrigées comme indiqué ci-dessus, alors que celles issues du calcul en dynamique moléculaire trempée à $T=0$ K sont notées $\Delta H_{p,calc}^{impureté}$. En fait, la correction à appliquer au terme d'effet de taille est négligeable (voire nulle !) pour tous les plans. $\tilde{\Delta H}_p^{impureté}$ est la reconstruction de l'enthalpie de ségrégation par ses trois composantes alors que $\tilde{\Delta H}_p^{*impureté}$ ne tient compte que des termes d'effet de site et de taille. Pour le calcul des interactions de paire effectives entre les sites de surface avec la surstructure, $V_1^{0,0}$, nous avons distingué les premiers voisins situés sur la même rangée dense (*i.e.* suivant la direction $[110]$), valeur de gauche dans le tableau (4.11), et ceux situés sur les rangées adjacentes, valeur de droite dans le tableau (4.11) (*cf* §3.4 figure 3-19).

plan p	0	1	2
Δh_p^{site}	-122	-17	-4
Δh_p^{taille}	-330	-112	-8
$Z_1^{surf} - Z_2^{surf}$	8,8 - 0,6	10,2 - 5	12 - 5,6
$\Delta h_p^{chimique}$	-160	-57	-6
$\Delta \tilde{H}_p^{*impureté}$	-452	-129	-12
$\Delta \tilde{H}_p^{impureté}$	-612	-186	-18
$\Delta H_p^{impureté}$	-444	-218	-12
$\Delta H_{p,calc}^{impureté}$	-900	-376	-20

Tableau 4.10: Les diverses contributions à l'enthalpie de ségrégation sur les différents plans proches de la surface (001) avec surstructure c (10×2) à $T=0$ K dans la limite infiniment diluée. Une enthalpie négative indique une contribution favorable à la ségrégation d'argent. Toutes ces grandeurs sont exprimées en meV.

	$p'=0$	$p'=1$	$p'=2$
$p=0$	-64/-25, -	-36, -	-, -7
$p=1$	-22, -20	-42, -	-, -16
$p=2$	-25, -18	-24, -	-, -16

Tableau 4.11: Interactions de paire effectives, $V_R^{p,p+p'}$ (en meV) pour les plans proches de la surface reconstruite c (10×2) limitées aux interactions entre premiers voisins ($R=1$, valeur de gauche) et seconds voisins ($R=2$, valeur de droite). Un "-" signifie qu'il n'existe pas de voisin correspondant entre les plans p et $p+p'$ considérés.

On peut remarquer que la reconstruction de l'enthalpie de ségrégation par ses trois composantes est globalement bien reproduite même si pour le plan de surface l'écart atteint une valeur supérieure à 160 meV (soit environ un tiers de $\Delta H_0^{impureté}$). Cependant, le terme $\Delta h_0^{chimique}$, qui tient compte de la coupure des liaisons, n'est justifié que lorsque celles-ci sont peu distordues, ceci n'étant pas le cas pour la surstructure c (10×2). En revanche, $\Delta H_p^{impureté}$ est très bien reproduite par $\Delta \tilde{H}_p^{*impureté}$, comme pour le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$. De plus, comparé au cas de la surface (001) sans surstructure, le premier plan sous-jacent devient favorable à la ségrégation de l'argent alors que les enthalpies de ségrégation demeurent négligeables à partir du deuxième plan sous-jacent. Pris dans leur ensemble, ces résultats sont très similaires à ceux obtenus précédemment pour la surface (001) sans surstructure : le terme d'effet de taille demeure la force motrice principale de la ségrégation de l'argent et le terme d'effet de site est significatif uniquement pour le plan de surface. Concernant les interactions de paire effectives, on constate que certaines sont nettement renforcées (en valeur absolue) par rapport à celles de volume.

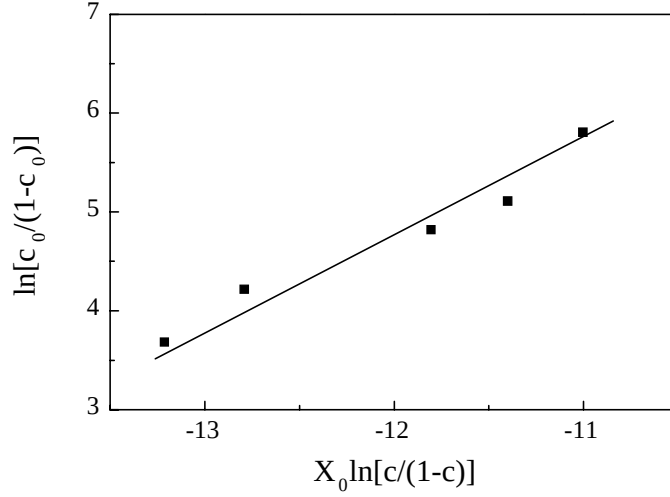


Figure 4-11: $\ln [c_0 / (1 - c_0)]$ représenté en fonction de $X_0 \ln [c / (1 - c)]$ pour $c > 4.10^{-6}$, c_0 , concentration du plan de surface, étant issue des simulations Monte Carlo à $T=600$ K.

En particulier, l'interaction de paire effective entre premiers voisins du plan de surface situés sur la même rangée dense est renforcée d'un facteur 2,8 alors que $V_1^{0,0}$ était plus faible que la valeur de volume pour la surface non reconstruite (*cf* tableau 4.9).

Afin d'étudier l'évolution de l'enthalpie de ségrégation du plan de surface, ΔH_0^{seg} , avec la température et la concentration volumique en présence de la surstructure cristallographique, nous analysons les points issus des simulations Monte Carlo de la partie haute de l'isotherme de ségrégation (voir figure 4-10) à l'aide de l'équation (4.6). La figure (4-11) représente ainsi $\ln [c_0 / (1 - c_0)]$ en fonction de $X_0 \ln [c / (1 - c)]$. Grâce à l'équation (4.6), il est de nouveau possible d'interpoler l'ensemble de ces points par une relation linéaire de type $y = A'x + B'_0$ avec $A' = 1$. Ceci signifie que la variation de ΔH_0^{seg} avec les concentrations locales et volumique est encore négligeable dans ce régime de ségrégation (c_0 restant proche de 1, c et tous les autres c_p restant proches de 0). B'_0 étant liée à ΔG_0^{seg} par :

$$B'_0 = -\frac{\Delta G_0^{seg}}{k_B T},$$

on obtient $\Delta G_0^{seg} = -875$ meV.

La comparaison de cette valeur avec celle obtenue dans la limite infiniment diluée à $T=0$ K par le calcul direct à un soluté n'est pas immédiate. En effet, pour se ramener

à un véritable calcul d'enthalpie de ségrégation dans la limite infiniment diluée ($c \rightarrow 0$, $T \rightarrow 0$) en prenant en compte l'influence complète de la surstructure, on doit retrancher les termes Δh_0^{site} , Δh_0^{taille} et $\Delta h_0^{chimique}$ à $\Delta H_{0,calc}^{impureté}$ et lui ajouter leurs équivalents avec surstructure, *i.e.* $(h_0^{eff} - X_0 h_{volume}^{eff})$, $(h_0^{el} - X_0 h_{volume}^{el})$ et $\sum_R V_R \left[X_0 Z_R^{tot} - \sum_{p'} Z_R^{0,p'} \right]$ respectivement (*cf* annexe C). On obtient ainsi $\Delta \tilde{H}_0^{seg} = -885$ meV, résultat en très bon accord avec les simulations Monte Carlo. Ceci valide remarquablement l'approche T.B.S.M.A. - I.M. avec prise en compte d'une surstructure.

Ainsi, l'analyse des résultats issus des simulations Monte Carlo par le T.B.S.M.A. - I.M. montre que ce modèle sur réseau rigide est un outil précieux dans l'étude de la ségrégation superficielle. Il permet de montrer d'une part que l'effet de taille est le principal moteur de la ségrégation de l'argent à la surface (001) et d'autre part que la transition de phase du premier ordre à la surface, observée à $T = 600$ K, est due à l'apparition d'une surstructure cristallographique et non à la dépendance de l'enthalpie de ségrégation avec les concentrations locales à cette température. Mentionnons cependant qu'à plus basse température (environ en dessous de 500 K), l'isotherme obtenue sur réseau rigide sans prise en compte de la surstructure présente également une discontinuité (qui dans ce cas est strictement de type Fowler-Guggenheim) et il faudrait approfondir cette étude par simulations Monte Carlo pour déterminer si la concentration critique de transition correspond à la transition d'origine chimique ou structurale.

4.3 Etude de la ségrégation interfaciale dans l'approche sur réseau rigide

L'analyse détaillée de la ségrégation interfaciale que nous venons de réaliser ayant permis de valider l'approche T.B.S.M.A. - I.M., nous allons nous servir de ce formalisme pour étudier l'influence de différents paramètres (température, concentration volumique, en particulier à l'approche de la limite de solubilité) sur les isothermes de ségrégation, étude qui serait très fastidieuse par simulations Monte Carlo. Pour faire la distinction entre les comportements liés au type d'interface (surface ou joint de grains) de ceux liés à l'orientation cristallographique (plan de l'interface dense ou peu dense) nous avons choisi d'ajouter l'étude de la surface (310), l'orientation de cette dernière étant la même que

celle du plan du joint de grains étudié. De plus, il semble que ce soit une des premières études théoriques de ségrégation superficielle pour une orientation ouverte, comme la surface (310), et nous espérons que les résultats que nous présentons motiveront des études expérimentales de ségrégation sur les surfaces vicinales.

4.3.1 Le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$

Stabilité du composé ordonné bi-dimensionnel

Comme nous l'avons vu, un résultat remarquable concernant la ségrégation de l'argent au joint de grains de flexion $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ est l'apparition d'un composé ordonné bi-dimensionnel dans le plan de l'interface, alors que le système étudié a une très forte tendance à la démixtion en volume. L'existence de ce composé est due à la présence de deux types de sites inéquivalents dans le plan du joint de grains, l'un (site de type 0) étant très favorable à la ségrégation de l'argent ($\Delta H_0^{impureté} = -565$ meV) et l'autre (site de type 0') beaucoup moins ($\Delta H_{0'}^{impureté} = -138$ meV). Ainsi, cet ordre bi-dimensionnel n'est pas dû aux interactions de paire effectives entre sites comme dans le cas usuel des alliages à tendance à l'ordre. Dans ce dernier cas, il est connu que le paramètre d'ordre à longue distance décroît lorsque la température augmente en raison de la compétition entre l'entropie de configuration (qui favorise le désordre) et l'énergie interne (qui favorise l'ordre à travers les interactions de paire effectives). En revanche, dans notre cas où l'ordre n'est pas induit par les interactions de paire effectives, le paramètre d'ordre à longue distance, $\eta_0(T, c) = c_0(T, c) - c_{0'}(T, c)$, peut avoir un comportement inattendu en fonction de la température. En effet, la ségrégation de l'argent augmentant lorsque la température décroît, on s'attend à ce que c_0 et $c_{0'}$ convergent vers 1 quand T tend vers 0, voir équation (2.23), et donc $\eta_0 \rightarrow 0$ dans cette limite. Réciproquement, à température infinie et en négligeant les effets vibrationnels, la ségrégation disparaît. Ainsi, à très haute température, c_0 et $c_{0'}$ convergent vers c et $\eta_0 \rightarrow 0$ de nouveau. A température finie, la valeur plus grande (en valeur absolue) de l'enthalpie de ségrégation du site de type 0 par rapport à celle du site de type 0' implique :

$$c < c_{0'} < c_0 < 1. \quad (4.9)$$

Ceci signifie que η_0 a alors une valeur positive finie et qu'il passe par un maximum en fonction de la température ! Cependant, la limite basse température doit être étudiée

avec plus de précaution, dû à la contrainte de rester dans le domaine de la solution solide. Ceci impose que c demeure inférieure à c_α , alors que c_α tend vers 0 lorsque T tend vers 0 (cf équation 2.50). Qualitativement cela signifie que c_0 et $c_{0'}$ convergent vers 1 (et donc $\eta_0 \rightarrow 0$) à basse température seulement si l'augmentation de la ségrégation est plus importante que la décroissance de la limite de solubilité. Quantitativement cette condition peut s'exprimer à l'aide de l'équation de base de la ségrégation (2.23) avec $c=c_\alpha$, c_α étant donnée par l'équation (2.50), soit :

$$\frac{c_p}{1 - c_p} = \frac{c}{1 - c} \exp \left[-\frac{\Delta G_p^{seg}(c, c_p, c_{p+p'})}{k_B T} \right],$$

avec

$$\Delta G_p^{seg}(c, c_p, c_{p+p'}) = \Delta H_p^{impureté} + \Delta H_p^{interaction}(c, c_p, c_{p+p'}) - T \Delta S_p^{seg}$$

et

$$\frac{c_\alpha}{1 - c_\alpha} = \exp \left[\frac{(1 - 2c_\alpha) \sum_R Z_R^{tot} V_R}{k_B T} \right].$$

En négligeant dans un premier temps le terme d'effet d'alliage, $\Delta H_p^{interaction}(c, c_p, c_{p'})$, dans l'expression de l'enthalpie libre de ségrégation et à très basse température ($T \rightarrow 0$), on obtient :

$$\frac{c_p}{1 - c_p} \approx \exp \left(\frac{\sum_R Z_R^{tot} V_R - \Delta H_p^{impureté}}{k_B T} \right). \quad (4.10)$$

Ceci montre que c_p converge vers 1 pour $c \leq c_\alpha$ seulement si :

$$|\Delta H_p^{impureté}| > \left| \sum_R Z_R^{tot} V_R \right|. \quad (4.11)$$

Dans le cas présent, l'inégalité (4.11) est vérifiée pour le site de type 0 mais pas pour le site de type 0' ($\Delta H_0^{impureté} = -565$ meV, $\Delta H_{0'}^{impureté} = -138$ meV et $\sum_R Z_R^{tot} V_R = -370$ meV) ; η_0 n'atteint donc pas 0 quand T tend vers 0. Plus précisément, on observe uniquement une décroissance continue de η_0 en fonction de T dans l'étendue de la solution solide de volume, quelle que soit la concentration volumique considérée (voir figure 4-12). Nous verrons cependant plus loin que cette conclusion peut être modifiée lorsqu'on tient compte du terme d'effet d'alliage dans l'expression de l'enthalpie libre de ségrégation.

Cependant, si on considère un alliage ayant une tendance à la démixtion en volume plus

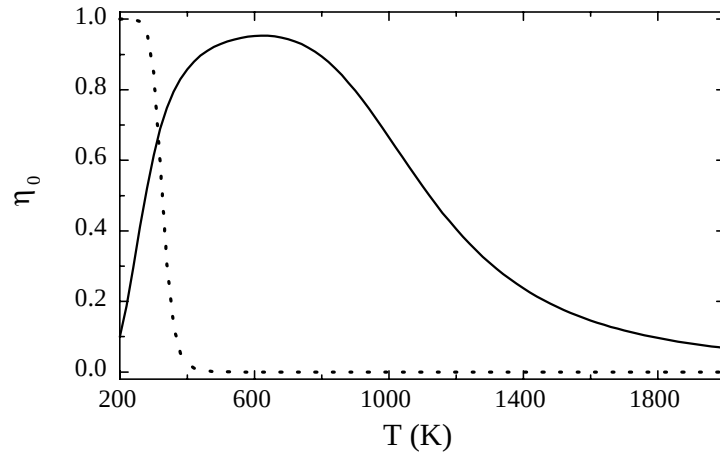


Figure 4-12: Dépendance en température du paramètre d'ordre à longue distance η_0 obtenue à l'aide de l'équation (4.11) avec les paramètres énergétiques de la solution solide Cu(Ag) ($\cdots$) et quand les interactions de paire effectives d'alliage sont réduites d'un facteur 3 (—), pour $c=c_\alpha(200\text{ K})$.

faible (par exemple Au-Ni) pour lequel l'inégalité (4.11) est vérifiée pour les deux types de site du plan de l'interface, nous prédisons l'existence d'un intervalle de température où le paramètre d'ordre à longue distance, η_0 , augmente en fonction de la température. Un tel comportement est présenté sur la figure (4-12), pour lequel nous avons utilisé les mêmes enthalpies de ségrégation ($\Delta H_p^{impureté}$) que pour la solution solide Cu(Ag), mais où nous avons réduit les interactions de paire effectives d'alliage ($\sum_R Z_R^{tot} V_R$) d'un facteur 3.

Pour conclure cette partie, faisons deux remarques concernant la possible extension spatiale de ce composé intergranulaire. Tout d'abord, cette structure ordonnée ne peut pas exister dans le volume puisqu'elle nécessite l'existence de plans (310) contenant deux fois plus de sites qu'un plan (310) de volume. De plus, même dans les premiers plans (310) adjacents au plan du joint de grains, tous les sites sont équivalents en terme de nombre de coordination avec les sites de type 0 et 0'. Ceci empêche donc toute extension du composé intergranulaire de part et d'autre du joint de grains.

Isothermes de ségrégation intergranulaire dans l'approche T.B.S.M.A. - I.M.

Si l'ordre intergranulaire ne peut s'étendre de part et d'autre du plan du joint de grains, il en va différemment de la ségrégation intergranulaire. En particulier, à l'approche de

la limite de solubilité volumique, la possibilité d'une pré-précipitation au joint de grains doit être envisagée, en analogie avec le cas des surfaces [TS91] - [SLT95]. Ce phénomène correspond à l'apparition d'une région fortement enrichie en argent ségrégué près du joint de grains, l'épaisseur de cette région augmentant à l'approche de la limite de solubilité comme le prédisent les théories de mouillage [TS91] - [L93] - [SLT95]. De plus, l'augmentation de la ségrégation d'argent sur chaque plan peut être continue ou discontinue quand la température diminue ou quand la concentration volumique augmente [SLT95]. En particulier, pour les surfaces, il est connu qu'une transition du premier ordre intervient dans l'isotherme de ségrégation de type Fowler-Guggenheim (équation 2.23) due au terme d'effet d'alliage (équation 2.27), négligé jusqu'à présent.

Cette transition du premier ordre apparaît en-deçà d'une température critique T_c . La valeur maximale de T_c peut être aisément déterminée dans un modèle monocouche, *i.e.* lorsque la ségrégation est supposée localisée dans le seul plan de surface, comme cela est vérifié dans le cas des surfaces de bas indices (*cf* annexe D) [TS91] - [TL+91] - [SLT95]. Une telle hypothèse semble raisonnable dans le cas du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ au vu de la différence importante d'enthalpie de ségrégation entre les sites de type 0 et les autres, au moins dans la limite infiniment diluée (*cf* tableau 4.1). Dans ce modèle monocouche, la température critique maximale pour l'isotherme sur les sites de type 0, T_c^0 , est donnée par [TL+91] :

$$T_c^0 = -\frac{\sum_R Z_R^{0,0} V_R^{0,0}}{2k_B}. \quad (4.12)$$

D'après l'équation (4.12), T_c^0 dépend des nombres de coordination et des interactions de paire effectives intra-plan, $Z_R^{0,0}$ et $V_R^{0,0}$. Etant donnée la faible densité des plans (310), ces nombres de coordination intra-plan sont faibles : $Z_1^{0,0}=0$, $Z_2^{0,0}=2$, conduisant à une très faible valeur de T_c^0 . Avec les paramètres du système Cu(Ag), $V_2^{0,0}=-5$ meV et $T_c^0=60$ K. Ainsi, dans ce modèle monocouche très simple, une transition de phase de type Fowler-Guggenheim sur l'isotherme des sites de type 0 n'est attendue qu'à très basse température.

Inversement, les nombres de coordination inter-plan sont très grands en raison de la structure peu dense des plans (310). Ceci augmente considérablement l'influence des couplages entre plans par rapport au cas des surfaces de bas indices et risque de mettre à mal le modèle monocouche. Afin d'aller au-delà de ce modèle et d'étudier la possible existence d'un phénomène de mouillage lorsque la concentration volumique tend vers la

limite de solubilité c_α pour une température donnée, nous calculons les isothermes de ségrégation par la résolution des équations du T.B.S.M.A. - I.M. en tenant compte donc à la fois du terme $\Delta H_p^{interaction}$ et de l'entropie vibrationnelle de ségrégation pour les sites de type 0.

D'un point de vue technique, nous résolvons le système (2.23) en considérant un nombre d'équations, N_E , égal à environ 20 plans de part et d'autre du joint de grains. En fait, nous imposons un profil symétrique avec pour condition limite: $c_p=c \ \forall p>N_E$. Nous utilisons l'algorithme de Newton-Raphson dans lequel c_0 , et plus généralement la concentration sur le plan p , c_p , est fixée, et l'ensemble des autres concentrations ($c_{0'}$, $c_{\pm 1}$, ..., $c_{\pm 20}$ et c) sont variables. Cette méthode conduit à la détermination des profils stable, métastable et instable, la valeur de l'énergie libre d'excès de chaque profil permettant de séparer les parties stable et métastable.

Nous présentons figure (4-13) les isothermes de ségrégation obtenues à $T=900$ K, $T=600$ K et $T=300$ K pour les sites de type 0 et 0' du joint de grains ainsi que pour les six premiers plans adjacents. La principale caractéristique de ces isothermes est la présence d'une **transition de phase multicouche** affectant les quatre premiers plans adjacents de part et d'autre du plan du joint de grains ($p=\pm 1$ à $p=\pm 4$) à une concentration volumique bien inférieure à la limite de solubilité déterminée par le T.B.S.M.A. - I.M. (cf équation 2.50): $c_\alpha(900 \text{ K})=8,5 \cdot 10^{-3}$, $c_\alpha(600 \text{ K})=7,1 \cdot 10^{-4}$ et $c_\alpha(300 \text{ K})=5 \cdot 10^{-7}$. A notre connaissance, une telle transition de phase multicouche n'avait pas encore été prédite pour la ségrégation intergranulaire et est très différente du phénomène de transition "couche par couche" observé dans le cas des surfaces denses [TS91] - [SLT95].

Concernant le plan du joint de grains (sites de type 0 et 0'), une analyse plus détaillée est nécessaire. Pour les sites de type 0', la discontinuité en concentration à la transition de phase est toujours visible, même si la partie instable de l'isotherme est très plate, en particulier à $T \leq 600$ K (figure 4-13). Pour les sites de type 0, l'influence de la température conduit à un phénomène remarquable. A $T=900$ K et $T=600$ K, ces sites contribuent clairement à la transition de phase multicouche, contribution mise en évidence par le saut important de c_0 à la transition. Inversement, à plus basse température ($T=300$ K), l'isotherme des sites de type 0 est déplacée vers des concentrations volumiques plus faibles par rapport à la concentration de transition et n'est du coup plus affectée par la transition de phase multicouche. Cette forte dépendance en température des isothermes de ségrégation

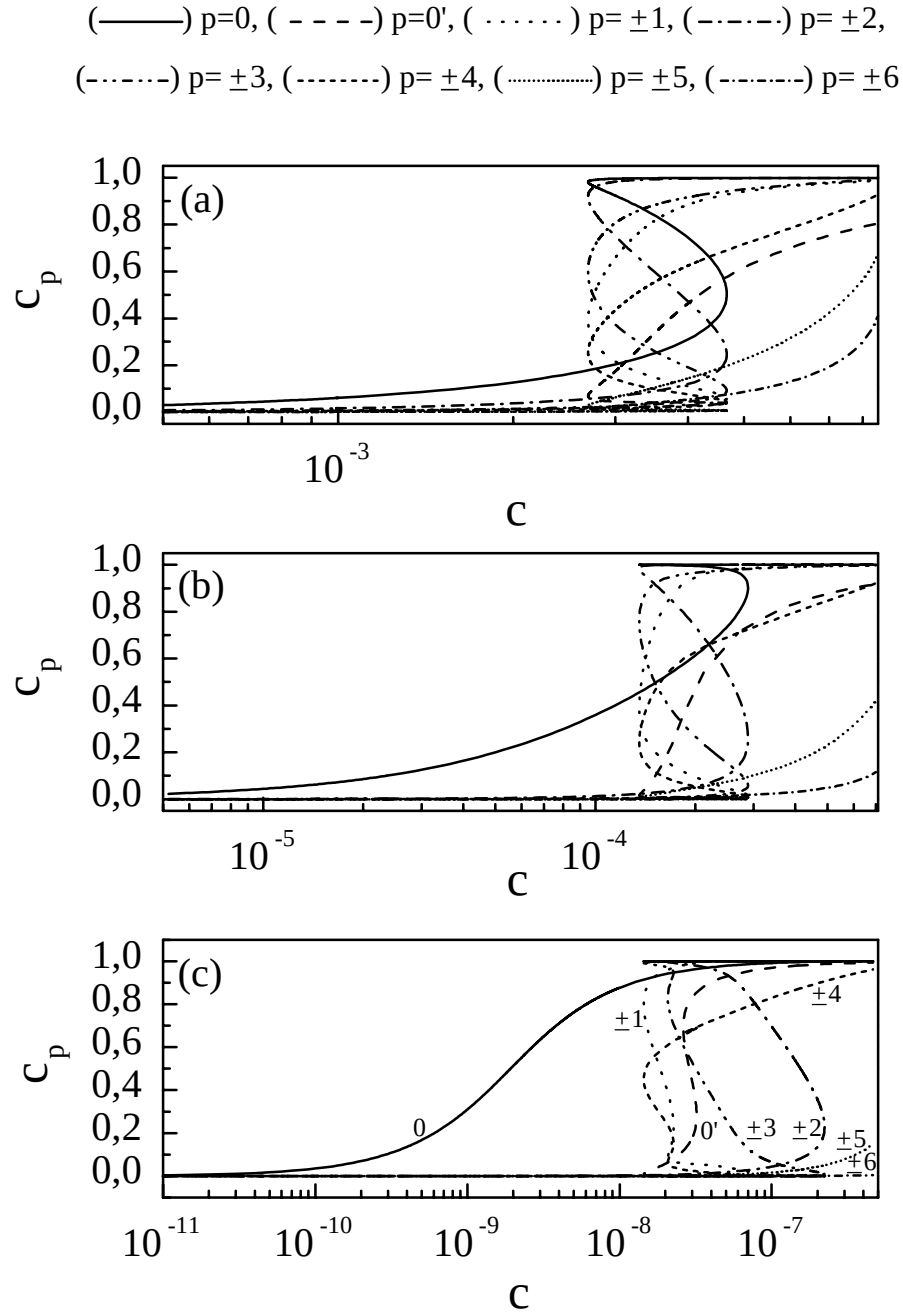


Figure 4-13: Isothermes de ségrégation obtenues par le T.B.S.M.A. - I.M. à $T=900$ K (a), $T=600$ K (b) et $T=300$ K (c) pour le joint de grains de flexion $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$. L'échelle des concentrations volumiques s'étend jusqu'aux limites de solubilité des températures considérées.

sur les sites de type 0 est due à la contribution importante de l'entropie vibrationnelle de ségrégation sur ces sites qui diminue fortement la valeur de l'enthalpie libre de ségrégation quand la température augmente. A basse température, cette contribution devient négligeable par rapport à l'enthalpie de ségrégation, ce qui permet la saturation en argent des sites de type 0 avant la transition de phase multicouche.

Revenons sur la transition de phase multicouche et analysons ses propriétés en fonction de la température. Pour cela, nous allons considérer les isothermes de ségrégation et les énergies libres d'excès associées obtenues à $T=600$ K et $T=300$ K. Dans le premier cas, l'énergie libre d'excès (figure 4-14a) présente un comportement caractéristique d'une transition de phase du premier ordre. On peut ainsi distinguer les parties stables (AO et DO) et métastables (OB et OC) de la partie instable (BC) du profil. La concentration de transition est alors obtenue par l'intersection des branches AB et CD (*i.e.* le point O) et se situe, à $T=600$ K, vers $c=1,9 \cdot 10^{-4}$, concentration effectivement bien inférieure à la limite de solubilité volumique $c_\alpha(600 \text{ K})=7,1 \cdot 10^{-4}$.

Les états métastables peuvent avoir une influence sur les cinétiques de ségrégation et de dissolution, comme le montre le concept d'équilibre local [LD75]. Plus précisément, la boucle d'hystérésis observée dans ces isothermes d'équilibre (*cf* figure 4-13), conduit à une transition lorsque c croît (transition explorée lors d'une cinétique de ségrégation, figure 4-14b) et à une autre transition lorsque c décroît (apparaissant lors d'une cinétique de dissolution, figure 4-14c).

Si nous examinons maintenant la transition de phase intergranulaire à $T=300$ K, on peut remarquer que la transition de phase multicouche, unique à plus haute température, est dans ce cas la superposition de trois transitions de phase localisées. En effet, l'énergie libre d'excès (figure 4-15a) possède plusieurs points d'intersection (O_1 , O_2 et O_3), chacun étant caractéristique d'une de ces trois transitions. En comparant les valeurs des concentrations volumiques aux limites de métastabilité (B_i et C_i sur la figure 4-15a) à celles des c_p correspondantes, l'analyse des isothermes de ségrégation (figure 4-13c) à l'aide des variations de l'énergie libre d'excès montre que la première transition (O_1) affecte principalement $c_{\pm 2}$ et $c_{\pm 3}$ (vers $c=3,8 \cdot 10^{-8}$). Lorsque ces concentrations sont dans la partie haute de l'isotherme une deuxième transition (O_2) affecte $c_{\pm 1}$ et $c_{\pm 4}$ (vers $c=2,2 \cdot 10^{-8}$),

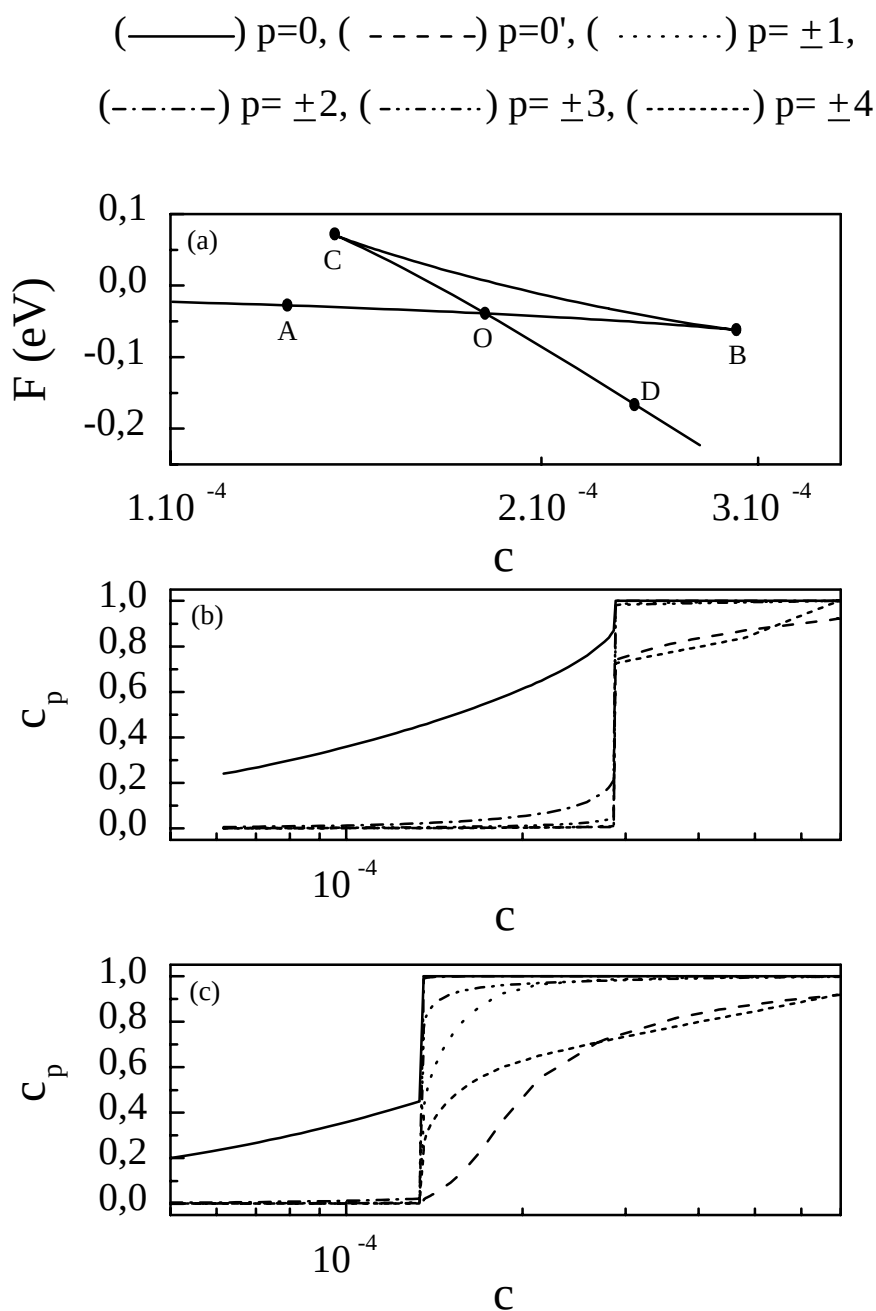


Figure 4-14: Ségrégation intergranulaire à $T=600$ K en considérant les états stable et métastable. (a) Variation de l'énergie libre d'excès en fonction de la concentration volumique c , (b) montée d'isotherme (c croissante) et (c) descente d'isotherme (c décroissante).

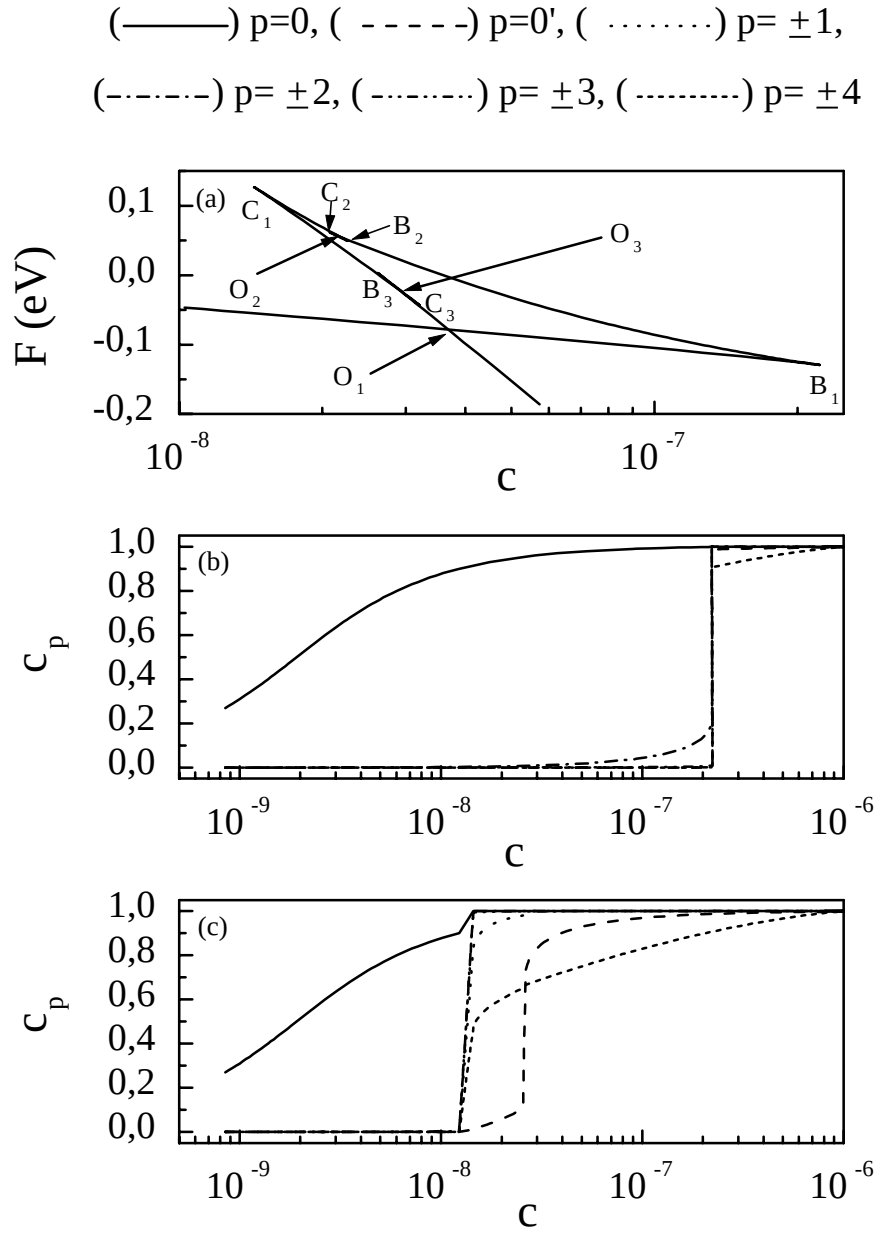


Figure 4-15: Ségrégation intergranulaire à $T=300$ K en considérant les états stable et métastable. (a) Variation de l'énergie libre d'excès en fonction de la concentration volumique c , (b) montée d'isotherme (c croissante) et (c) descente d'isotherme (c décroissante).

transition située toutefois dans la partie instable du profil de concentration. La troisième transition (O_3) affecte $c_{0'}$ (vers $c=3.10^{-8}$) dans la partie métastable des branches hautes des isothermes de ségrégation.

Cependant, si nous considérons uniquement l'état le plus stable pour chaque concentration volumique, il n'y a alors plus qu'une unique transition de phase à $c=3,8.10^{-8}$, affectant le plan du joint de grains (sites de type $0'$) et les quatre premiers plans adjacents de part et d'autre du plan de l'interface. Enfin, contrairement au cas précédent à $T=600$ K, la complexité des isothermes d'équilibre à $T=300$ K doit conduire à un comportement cinétique plutôt inattendu. En effet, la boucle d'hystérésis de ces isothermes d'équilibre possède la particularité de conduire à une transition lorsque c croît (explorée lors d'une cinétique de ségrégation, voir figure 4-15b) et à **deux transitions** lorsque c décroît (apparaissant lors d'une cinétique de dissolution, voir figure 4-15c) : la première, monocouche, affecte l'isotherme des sites de type $0'$, puis elle est suivie d'une transition multicouche affectant les isothermes $c_{\pm 1}$, $c_{\pm 2}$, $c_{\pm 3}$ et $c_{\pm 4}$.

Pour aller plus loin dans l'explication de ce caractère multicouche de la transition de phase, les interactions entre les différents plans ont été progressivement annulées. Ainsi, nous obtenons que les couplages entre les sites de type 0 , ± 1 et ± 2 sont suffisants pour reproduire de manière précise la forme générale des isothermes de ségrégation, *i.e.* la transition de phase multicouche pour une concentration volumique inférieure à la limite de solubilité. Ce résultat montre une intéressante synergie entre des effets liés à la cristallographie de l'interface qui conduit à une forte ségrégation de l'argent sur les sites de type 0 et ± 2 dans la limite infiniment diluée et l'effet d'alliage piloté par les interactions de paire effectives : en particulier, les sites de type ± 1 ont un fort couplage avec les sites de type 0 et ± 2 , dû au grand nombre de premiers voisins entre eux.

Cette étude montre donc que la ségrégation intergranulaire ne peut pas être expliquée simplement à l'aide d'un modèle monocouche pour les différents plans proches de l'interface, celui-ci ne pouvant rendre compte d'une transition de phase affectant plusieurs plans simultanément. Une conséquence inattendue du caractère multicouche de cette transition de phase est le changement de comportement du paramètre d'ordre à longue distance η_0 . A basse température pour une concentration volumique suffisamment élevée, les concentrations c_0 et $c_{0'}$ sont désormais situées toutes les deux dans la partie haute de l'isotherme, induisant une valeur très faible de η_0 . A la température critique, c_0 et $c_{0'}$ sont plus faibles

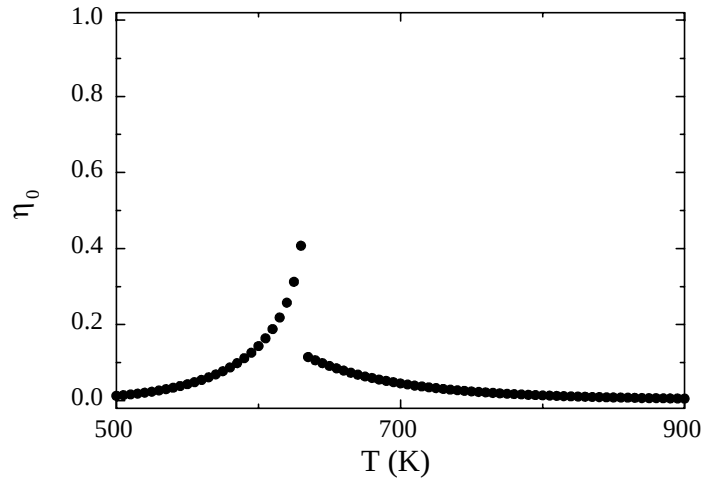


Figure 4-16: Dépendance en température du paramètre d'ordre à longue distance η_0 obtenue à l'aide des équations (2.22) et (2.26) avec les paramètres énergétiques de la solution solide Cu(Ag), en ne négligeant ni l'entropie vibrationnelle de ségrégation ni le terme d'effet d'alliage, pour $c=c_\alpha(500\text{ K})=9,2\cdot 10^{-5}$.

mais la différence entre elles augmente (voir figure 4-13) et η_0 croît. A plus haute température, c_0 et $c_{0'}$ sont dans la partie basse de l'isotherme et η_0 décroît progressivement. Ainsi, le comportement non monotone de η_0 en fonction de la température, montré sur la figure (4-12), est retrouvé, même avec les paramètres de l'alliage Cu-Ag, dès que le terme d'effet d'alliage est pris en compte (voir figure 4-16).

Isothermes de ségrégation à l'approche de la limite de solubilité

Le principal résultat de l'étude des isothermes de ségrégation intergranulaire par le T.B.S.M.A. - I.M. est la présence d'une transition de phase multicouche pour une concentration volumique nettement inférieure à la limite de solubilité, même à haute température. Il est alors tentant de penser que le fin précipité d'argent obtenu va croître lorsque la concentration volumique se rapproche de plus en plus de la limite de solubilité. Nos résultats ne confirment pas cette idée. En effet, en étudiant le comportement de la solution solide sursaturée en argent, nous n'obtenons une croissance du précipité que bien au-delà de la limite de solubilité. Plus précisément, au-delà de c_α , seuls les quatre premiers plans adjacents du joint de grains sont saturés en argent. A $T=900\text{ K}$, nous trouvons cependant une coexistence entre ce profil et un deuxième dans lequel les huit premiers plans adja-

cents sont également purs en argent. Ce second profil n'apparaît néanmoins que pour des concentrations volumiques $c > 11,3 \cdot 10^{-3}$, *i.e.* au-delà de $c_\alpha = 8,5 \cdot 10^{-3}$, l'inversion de stabilité entre ces deux profils n'étant observée qu'à $c = 11,7 \cdot 10^{-3}$. Ceci confirme l'absence de mouillage à cette température. Des résultats similaires sont obtenus pour les deux autres températures étudiées (600 K et 300 K). Rappelons que ces configurations pour $c > c_\alpha$ sont naturellement moins stables qu'un joint de grains quasiment pur en argent entouré de la solution solide Ag(Cu). Elles ne peuvent être obtenues que du fait de la condition limite que nous imposons à notre système de N_E équations, *i.e.* $c_p = c \ \forall p > N_E$, et c'est grâce à cet artefact de calcul que nous sommes en mesure de conclure à l'absence de mouillage intergranulaire dans le cadre du T.B.S.M.A. - I.M.

Nous devons toutefois garder en mémoire que le T.B.S.M.A. - I.M. est un traitement sur réseau rigide qui ne prend pas en compte *a priori* l'apparition d'une surstructure. Même si les plans (310) sont des plans peu denses, il est peu probable de pouvoir remplacer tous les atomes de cuivre par la même quantité d'argent sans qu'un changement structural n'intervienne, pour des raisons d'encombrement stérique évidentes. De plus, le précipité ainsi formé est cohérent avec la matrice de cuivre et nous avons vu, au travers de l'évaluation de la limite de solubilité, qu'il s'agit aussi d'une des limites du modèle sur réseau rigide. Enfin, rappelons que nous n'avons pas observé de transition de phase multicouche dans nos simulations Monte Carlo, qui ne souffrent pas des limitations décrites ci-dessus. Cependant, nous savons que les limites de solubilité incohérentes obtenues à l'aide du potentiel utilisé sont largement sous-estimées et empêchent ainsi l'étude des isothermes à des concentrations volumiques aussi élevées que celles considérées en T.B.S.M.A. - I.M. Nous reviendrons sur la recherche d'une transition de phase intergranulaire multicouche par simulations Monte Carlo dans le chapitre suivant, qui illustrera la synergie de l'emploi des deux méthodes (T.B.S.M.A. - I.M. et simulations Monte Carlo) pour la modélisation de la ségrégation interfaciale.

L'étude des isothermes de ségrégation intergranulaire pour le joint de grains de flexion $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ dans la solution solide Cu(Ag) par le T.B.S.M.A. - I.M. met donc en évidence une transition de phase multicouche affectant quatre plans de part et d'autre du plan de l'interface. Ce caractère multicouche est directement lié à la portée des couplages inter-plan, induite par la faible densité des plans (310). Ce résultat, inédit à notre connaissance, motive une étude supplémentaire pour une surface ouverte, *i.e.* d'orienta-

tion cristallographique peu dense, de manière à distinguer les rôles respectifs de l'interface considérée (liaisons coupées pour la surface ou distordues pour le joint de grains) et de l'orientation cristallographique. Dans un souci d'homogénéité, nous avons choisi la surface (310).

4.3.2 La surface (310)

La surface (310) peut être vue comme une surface vicinale de la surface (100) avec des terrasses (100) et des marches monoatomiques périodiques le long de la direction $[001]$ (voir figure 4-17).

Cette surface est caractérisée par l'absence de liaison premiers voisins intra-plan ($Z_1^{0,0}=0$) et par des coupures de liaison entre premiers et seconds voisins affectant le plan de surface et les six premiers plans sous-jacents. Nous verrons par la suite que cela a d'importantes conséquences sur les isothermes de ségrégation.

Ségrégation à la surface (310) dans la limite infiniment diluée

Dans un premier temps, nous présentons dans le tableau (4.12) les résultats de l'étude des forces motrices de la ségrégation superficielle pour la surface (310) dans la limite infiniment diluée à $T=0$ K.

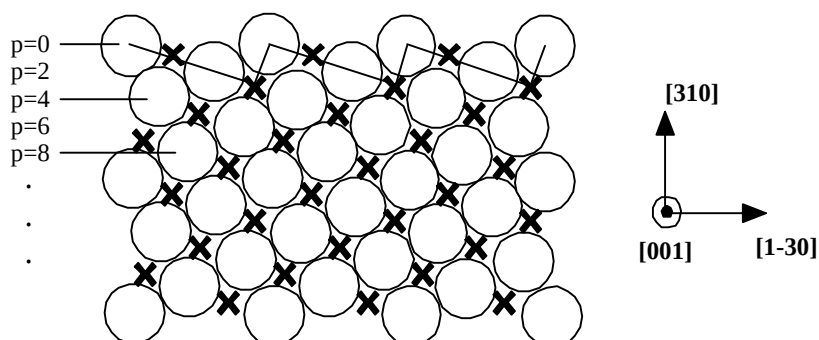


Figure 4-17: Structure de la surface (310). Pour une meilleure vision de cette structure, nous avons représenté un des deux plans de l'empilement dans la direction $[001]$ par des cercles, l'autre étant représenté par des croix et dénombré par des indices impairs.

plan p	0	1	2	3	4	5	6
Δh_p^{site}	-213	-139	-98	-41	-12	-12	-1
Δh_p^{taille}	-317	-288	-282	-83	+40	+4	-12
$\Delta h_p^{chimique}$	-172	-125	-85	-40	-16	-16	0
$\Delta H_p^{impureté}$	-702	-552	-465	-164	+12	-24	-13
$\Delta \tilde{H}_p^{impureté}$	-659	-532	-457	-157	-31	0	-2

Tableau 4.12: Les diverses contributions à l'enthalpie de ségrégation sur les différents plans proches de la surface (310) à $T=0$ K dans la limite infiniment diluée en argent. Une enthalpie négative indique une contribution favorable à la ségrégation d'argent. Toutes ces grandeurs sont exprimées en meV.

De même que pour la surface (001), on constate que la reconstruction de $\Delta H_p^{impureté}$ à l'aide de ses trois composantes, $\Delta \tilde{H}_p^{impureté}$, est remarquablement bonne, l'écart maximum étant inférieur à 50 meV. De plus, on peut voir que l'enthalpie de ségrégation est supérieure (en valeur absolue) à 100 meV sur le plan de surface et les trois premiers plans sous-jacents. Cette extension spatiale correspond à l'existence sur ces plans de liaisons coupées en premiers voisins. Rappelons que pour le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$, $\Delta H_p^{impureté}$ affecte le plan du joint de grains et les quatre premiers plans de part et d'autre de l'interface, soit un plan de plus que pour la surface (310). L'effet de taille est de nouveau la force motrice principale de la ségrégation de l'argent à la surface (310), l'influence relative de l'effet de site et de l'effet d'alliage étant très comparable à celle observée pour la surface (001) (de 20 à 30%, cf tableau 4.2 et 4.12), même si, en valeur absolue, ces quantités sont relativement plus fortes pour la surface (310) par rapport à la surface (001) (de 50% environ). En considérant la surface (310) comme une surface vicinale possédant des terrasses (001) (cf figure 4-18), les sites appartenant au plan 1, qui sont situés au centre des terrasses, doivent avoir des propriétés très similaires avec les sites du plan de la surface (001). La comparaison des résultats des tableaux (4.2) et (4.12) montre que c'est effectivement le cas: $\Delta H_0^{impureté} = -541$ meV et $\Delta H_1^{impureté} = -532$ meV.

Isothermes de ségrégation pour la surface (310) dans la solution solide Cu(Ag)

Au-delà de la limite infiniment diluée, nous avons vu que la dépendance de l'enthalpie de ségrégation avec les concentrations locales est donnée par les interactions de paire effectives, qui varient aux abords des interfaces par rapport à leurs valeurs en volume. Comme pour la surface (001), les interactions de paire effectives intra-plan, $V_2^{p,p}$, sont plus faibles (en valeur absolue) que celles du volume pour les trois premiers plans ($0 \leq p \leq 2$), voir

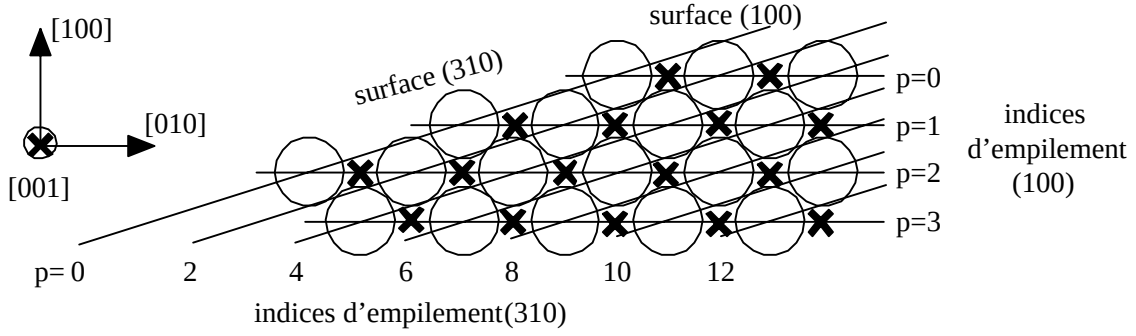


Figure 4-18: Correspondance entre les indices de plan de la surface (100) et de la surface (310), cette dernière étant considérée comme vicinale de la première. Les plans empilés le long de la direction [001] sont représentés par des cercles (indices pairs pour l'empilement (310)) et des croix (indices impairs pour l'empilement (310)).

tableau (4.13), alors que certaines interactions de paire effectives inter-plan sont fortement renforcées (toujours en valeur absolue).

	$p'=0$	$p'=1$	$p'=2$	$p'=3$	$p'=4$	$p'=5$	$p'=6$
$p=0$	-, -7	-29, -	-25, +12	-50, -	-60, -	-, -	-, -12
$p=1$	-, -6	-13, -	-51, -16	-54, -	-55, -	-, -	-, -13
$p=2$	-, -12	-28, -	-47, -3	-53, -	-50, -	-, -	-, -13
$p=3$	-, -23	-44, -	-34, -16	-42, -	-48, -	-, -	-, -13
$p=4$	-, -22	-31, -	-29, -30	-29, -	-30, -	-, -	-, -18
$p=5$	-, -21	-27, -	-29, -19	-30, -	-29, -	-, -	-, -18
volume	-, -16	-23, -	-23, -16	-23, -	-23, -	-, -	-, -16

Tableau 4.13: Interactions de paire effectives, $V_R^{p,p'}$ (en meV) pour les plans proches de la surface (310) limitées aux interactions entre premiers voisins ($R=1$, valeur de gauche) et seconds voisins ($R=2$, valeur de droite). Un "-" signifie qu'il n'existe pas de voisin correspondant entre les plans p et $p+p'$ considérés.

De plus, si on analyse les résultats de la surface (310) comme étant ceux d'une surface vicinale de la surface (100) (cf figure 4-18), on obtient un très bon accord entre les différentes valeurs des interactions de paire effectives pour la surface vicinale et pour la surface plane (voir tableau 4.14). On peut remarquer que les interactions de paire effectives atteignent leurs valeurs de volume à partir du plan $p=6$, ce qui correspond au plan $p=2$ pour la surface (100).

(100)	$V_2^{0,0}=-7$	$V_1^{0,1}=-51$	$V_2^{0,2}=-8$	$V_1^{1,1}=-31$	$V_2^{1,1}=-19$	$V_1^{1,2}=-30$	$V_2^{1,3}=-16$
	$V_2^{0,0}=-7$	$V_1^{1,3}=-51$	$V_2^{0,6}=-12$	$V_1^{3,4}=-44$	$V_2^{4,4}=-22$	$V_1^{4,6}=-29$	$V_2^{4,10}=-18$
(310)	$V_2^{1,1}=-6$	$V_1^{1,4}=-54$	$V_2^{1,7}=-13$			$V_1^{4,7}=-29$	
		$V_1^{1,5}=-55$	$V_2^{2,8}=-13$			$V_1^{4,8}=-30$	

Tableau 4.14: Correspondance entre les $V_R^{p,q}$ de la surface plane (100) et de la surface (310) vue comme une surface vicinale de (100). Toutes ces quantités sont exprimées en meV.

Enfin, ces résultats diffèrent sensiblement de ceux obtenus pour le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$. En effet, même si la convergence vers les valeurs de volume est très comparable pour ces deux types d'interface, les valeurs obtenues pour le plan du joint de grains (sites de type 0 et 0') et les premiers plans adjacents (sites ± 1) sont très différentes. En particulier, le facteur de renforcement maximum (en valeur absolue) est plus faible pour le joint de grains : 2,1 au lieu de 2,6 pour la surface (310), et une valeur fortement positive est obtenue pour $V_1^{1,-1}$, dans le joint de grains, qui n'a pas son équivalent dans le cas de la surface (310).

Les isothermes de ségrégation pour cette surface ouverte sont présentées sur la figure (4-19) pour $T=900$ K, $T=600$ K et $T=300$ K, dans l'approche T.B.S.M.A. - I.M. La caractéristique principale de ces isothermes est la présence d'une transition multicouche du premier ordre affectant les plans 2, 3 et 4. Ceci ne doit de nouveau pas être confondu avec le phénomène de transition "couche par couche" observé dans le cas des surfaces denses [TS91] - [SLT95]. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle transition de phase multicouche en surface est mise en évidence, probablement en raison du faible nombre d'études sur la ségrégation pour les surfaces ouvertes ou vicinales. L'augmentation discontinue de c_2 , c_3 et c_4 à la concentration de transition, c_{trans} , est précédée, pour des concentrations volumiques plus faibles, par une augmentation continue de c_0 et c_1 . A c_{trans} , ces deux concentrations subissent une petite "transition d'accompagnement" dans la partie haute des isothermes. Le même phénomène est observé dans la partie basse des isothermes pour les plans $p \geq 5$, mais, en raison de la faible amplitude de cette "transition d'accompagnement", seule celle concernant le plan $p=5$ peut être clairement distinguée sur la figure (4-19). Enfin, pour $c > c_{trans}$, on peut noter une augmentation continue des concentrations pour les plans $5 \leq p \leq 9$ selon un mode pratiquement "couche par couche", de plus en plus raide à l'approche de la limite de solubilité. La température

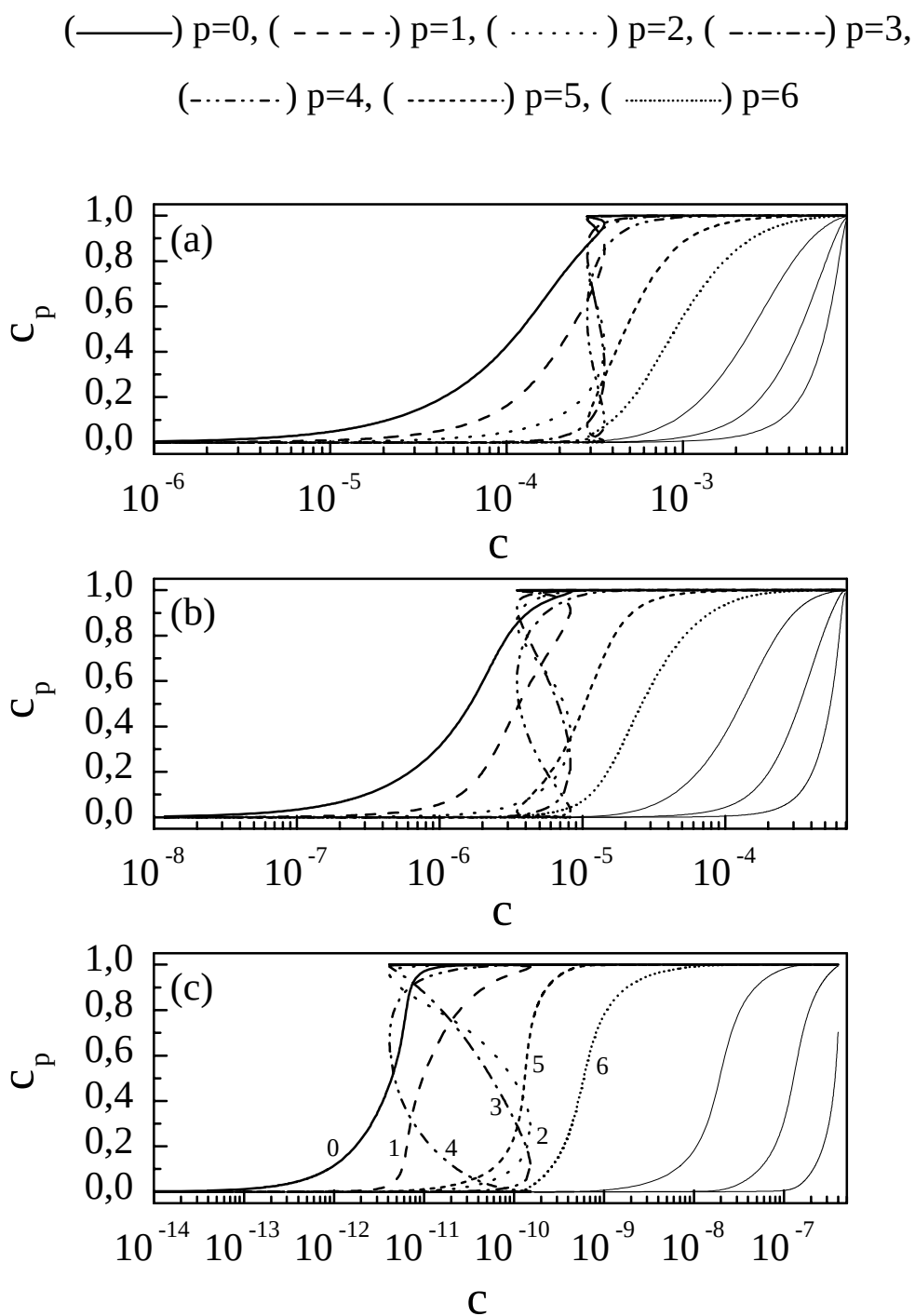


Figure 4-19: Isothermes de ségrégation obtenues par le T.B.S.M.A. - I.M. à $T=900$ K (a), $T=600$ K (b) et $T=300$ K (c), pour la surface (310). Les plans d'indice $p=7, 8$ et 9 sont représentés en trait plein plus fin. L'échelle des concentrations volumiques s'étend jusqu'aux limites de solubilité des températures considérées.

critique de transition au-delà de laquelle nous n'observons plus de transition multicouche mais une augmentation continue de la ségrégation a été déterminée numériquement, *i.e.* en augmentant progressivement la température jusqu'à ce que la transition multicouche disparaisse : nous la trouvons égale à environ 1500 K. Cette valeur est bien supérieure à celle que donnerait l'application d'un modèle monocouche (équation 4.12) : environ 140 K, pour c_2 , et environ 265 K, pour c_3 et c_4 , montrant à nouveau l'insuffisance de ce modèle pour décrire un tel comportement.

Si cette transition de phase multicouche observée pour la surface (310) est très similaire à celle apparaissant dans le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$, le comportement des plans situés au-delà de ceux affectés par la transition présente quelques différences entre ces deux types d'interface. En particulier, dans le cas du joint de grains, il n'existe pas d'augmentation selon un mode "couche par couche" de la concentration en argent pour ces plans (voir figure 4-13). En effet, on peut observer sur la figure (4-13) que $c_{\pm 5}$ et $c_{\pm 6}$ augmentent presque simultanément mais restent inférieures à 0,5 jusqu'à la limite de solubilité volumique. Cette différence de comportement entre le joint de grains et la surface s'explique principalement par l'écart relatif des concentrations de transition pour ces deux interfaces. En effet, la transition de phase multicouche affectant la surface (310) a lieu à une concentration volumique nettement plus faible que dans le cas du joint de grains, laissant une plus grande plage en c pour l'augmentation des concentrations subséquentes.

Le caractère multicouche des transitions de phase observées dans le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ et à la surface (310) est donc lié à la faible densité des plans parallèlement au plan de l'interface, l'extension spatiale de cette transition dépendant directement de la portée du couplage entre ces plans. Le modèle monocouche est donc impropre à reproduire une telle caractéristique mais il est possible de l'étendre, au moins dans un premier temps, à un modèle bicouche, que nous présentons dans le paragraphe suivant.

4.3.3 Application d'un modèle bicouche aux transitions multicouches

De manière analogue à l'étude de la surstructure $c(10 \times 2)$ par le T.B.S.M.A. - I.M., nous renvoyons le lecteur à l'annexe D pour les détails techniques de la formulation du modèle bicouche. Cependant, nous tenons à préciser dès à présent que les résultats présentés dans

ce paragraphe concernent uniquement la surface (310). Les isothermes de ségrégation intergranulaires sont en effet plus complexes et la transition multicouche observée n'a pas pu être réduite à une "simple" transition bicouche (nous avons vu précédemment (§4.3.1) qu'il faut considérer au moins les trois isothermes $p=0, \pm 1$ et ± 2 pour reproduire le caractère multicouche de la transition) et l'extension du modèle monocouche à une transition multicouche couplant plus de deux isothermes ne permet pas d'accéder à des expressions analytiques simples des température et concentration volumique critiques de la transition.

Dans le cadre d'un modèle monocouche, comme celui décrit dans l'annexe D, la température critique de transition dépend uniquement du nombre de coordination intra-plan. Or la surface (310) est caractérisée par l'absence de premiers voisins et par un faible nombre de seconds voisins ($=2$) dans le plan, conduisant à une très faible valeur de la température critique de transition (267 K pour c_3 , par exemple). Les isothermes obtenues à $T=900$ K (figure 4-19a) mettent en évidence la présence de la transition multicouche à cette température, bien supérieure à la température critique calculée par le modèle monocouche, montrant ainsi que celui-ci ne peut pas être appliqué pour cette surface. En effet, comme les enthalpies de ségrégation sont significatives pour les quatre premiers plans de surface et les nombres de premiers voisins entre les plans p et $p+p'$ (avec $0 < p' < 5$) sont non nuls, la variation de l'enthalpie libre de ségrégation d'un plan p avec les concentrations locales ne peut plus être approchée par le seul terme qui décrit les interactions intra-plan, comme dans le modèle monocouche.

Rappelons que les isothermes concernant c_0 et c_1 présentent une augmentation continue à des concentrations volumiques inférieures à celle de la transition affectant les plans 2, 3 et 4. De plus, une croissance pratiquement "couche par couche" des c_p ($p \geq 5$) est observée pour des concentrations volumiques supérieures. Ainsi, au début de l'augmentation de c_2 , c_3 et c_4 , $c_0 \approx c_1 \approx 1$, et à la fin, lorsque $c_2 \approx c_3 \approx c_4 \approx 1$, $c_p \approx 0$ pour $p \geq 5$. Trois domaines de variation des concentrations peuvent alors être distingués ($c < c_{trans}$, $c \approx c_{trans}$ et $c > c_{trans}$) et nous allons commencer par détailler celui de la transition multicouche.

En tenant compte des conditions aux limites pertinentes pour ce domaine ($c_0 \approx c_1 \approx 1$, et $c_p \approx 0$ pour $p \geq 5$), il est possible de réduire à trois le nombre d'équations (2.23), donnant la variation de c_p ($2 \leq p \leq 4$) en fonction de la concentration volumique. Les isothermes ainsi calculées sont présentées figure (4-20) et sont très proches de celles de la figure (4-19), bien

que dans le calcul tricouche, la température critique de transition semble proche de 900 K, alors que le calcul numérique complet la prévoit à $T=1500$ K. Cependant, le modèle tricouche permet bien de rendre compte du caractère multicouche de la transition.

On peut de plus remarquer que les valeurs de c_2 et de c_3 sont très proches quelle que soit la concentration volumique. Nous avons donc choisi de simplifier à nouveau le système en posant $c_2=c_3$, ce qui permet de décrire cette transition multicouche à l'aide du modèle bicouche :

$$\begin{aligned}\frac{c_{2,3}}{1-c_{2,3}} &= \frac{c}{1-c} \exp\left(-\frac{A_{2,3} + B_{2,3}c_{2,3} + C_{2,3}c_4}{k_B T}\right) \\ \frac{c_4}{1-c_4} &= \frac{c}{1-c} \exp\left(-\frac{A_4 + B_4c_{2,3} + C_4c_4}{k_B T}\right),\end{aligned}\quad (4.13)$$

avec

$$\begin{aligned}A_p &= \Delta H_p^{impureté} + 2 \sum_R (Z_R^{p,0} V_R^{p,0} + Z_R^{p,1} V_R^{p,1}), \\ B_p &= 2 \sum_R (Z_R^{p,2} V_R^{p,2} + Z_R^{p,3} V_R^{p,3}) \text{ et } C_p = 2 \sum_R Z_R^{p,4} V_R^{p,4}.\end{aligned}\quad (4.14)$$

Concernant les termes apparaissant dans l'exponentielle de l'équation liée à c_2 et c_3 , nous avons considéré un plan "moyen" de concentration $c_{2,3}$ caractérisé par la moyenne arithmétique des grandeurs énergétiques des plans 2 et 3. Le développement analytique donné dans l'annexe D conduit à l'existence d'une température critique de transition bicouche dont l'expression est :

$$T_c^{bc} = -\frac{B_{2,3} + C_4 - \sqrt{(B_{2,3} - C_4)^2 + 4C_{2,3}B_4}}{8k_B}.\quad (4.15)$$

La température critique ne dépend alors plus uniquement des termes liés aux interactions de paire effectives et aux nombres de coordination intra-plan ($B_{2,3}$ et C_4), elle fait aussi intervenir les couplages entre plans adjacents ($C_{2,3}$ et B_4). On peut remarquer que si ces couplages inter-plan sont nuls, impliquant $C_{2,3}=B_4=0$, alors :

$$T_c^{bc} = \frac{\text{Max}(-B_{2,3}, -C_4)}{4k_B} = \frac{\text{Max}\left(-\sum_R Z_R^{(2,3),(2,3)} V_R^{(2,3),(2,3)}, -\sum_R Z_R^{4,4} V_R^{4,4}\right)}{2k_B}\quad (4.16)$$

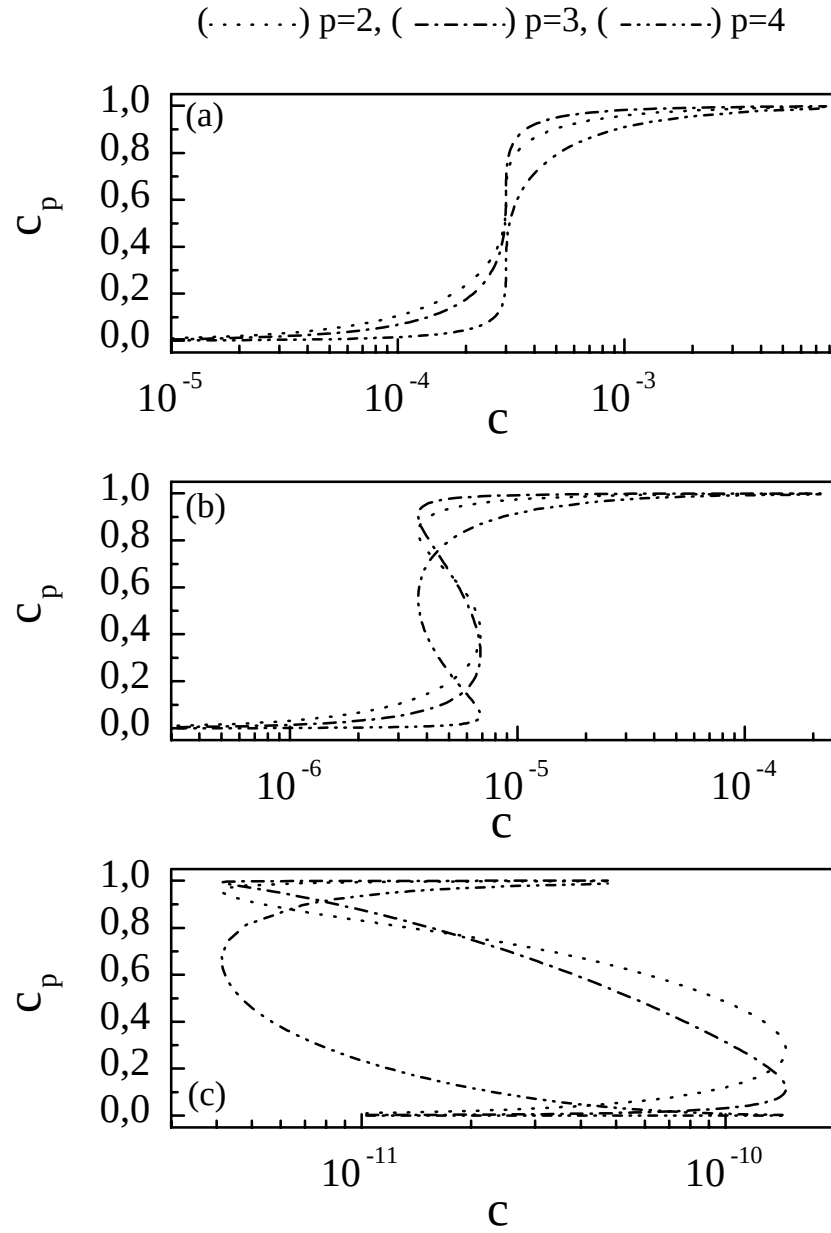


Figure 4-20: Isothermes de ségrégation pour les plans $p=2$, $p=3$ et $p=4$ de la surface (310) avec pour conditions aux limites $c_0=c_1=1$, et $c_p=0$ pour $p \geq 5$, à $T=900$ K (a), $T=600$ K (b) et $T=300$ K (c).

et on retrouve une expression de la température critique de transition équivalente à celle obtenue par le modèle monocouche (équation 4.12). Il est alors intéressant de remarquer que l'intervention des couplages inter-plan dans le modèle bicouche conduit nécessairement à une température de transition supérieure à celle prévue par le modèle monocouche, du moins si les couplages inter-plan conduisent également à une tendance à la démixtion, *i.e.* $C_{2,3} < 0$ et $B_4 < 0$.

Une valeur approchée de la concentration volumique critique de transition c_{trans}^{bc} est alors donnée par $c_{trans}^{bc}(T) \approx c(c_{2,3}=0, 5) \approx c(c_4=0, 5)$:

$$c_{trans}^{bc}(T) = \exp \left(\frac{A_{2,3} + \frac{B_{2,3} + C_{2,3}}{2}}{k_B T} \right) \approx \exp \left(\frac{A_4 + \frac{B_4 + C_4}{2}}{k_B T} \right) \quad (4.17)$$

et de nouveau, lorsque $C_{2,3}=B_4=0$, l'expression de $c_{trans}^{bc}(T)$ est équivalente à celle obtenue par le modèle monocouche (*cf* annexe D).

Cependant, les équations (4.15) et (4.17) sont obtenues en considérant qu'à la température critique de transition, $c_{2,3}=c_4=0, 5$. Ces expressions ne sont donc valables que lorsque les paramètres énergétiques vérifient la relation :

$$A_{2,3} + \frac{B_{2,3} + C_{2,3}}{2} \approx A_4 + \frac{B_4 + C_4}{2}. \quad (4.18)$$

Cette relation conditionne le fait que les isothermes des plans incriminés sont proches l'une de l'autre et que leur couplage est possible. Cela montre en particulier qu'un fort écart entre les enthalpies de ségrégation dans la limite infiniment diluée (intervenant dans les termes A_p) doit être compensé par les couplages intra- ($B_{2,3}$ et C_4) et inter- ($C_{2,3}$ et B_4) plan pour permettre une transition multicouche.

Pour la surface (310), décrite par le modèle bicouche [défini par les équations (4.13) et (4.14)], l'écart relatif entre les deux termes de l'égalité (4.18) est d'environ 20%. Celui-ci est relativement important et montre qu'imposer la symétrie de la transition par rapport à $c(c_{2,3}=c_4=0, 5)$ est probablement trop drastique dans ce cas. La comparaison des températures critiques de transition obtenues par le modèle bicouche et par le calcul numérique complet ne peut alors être que qualitative. De plus, la concentration volumique critique

de transition est désormais comprise dans l'intervalle :

$$\begin{aligned} & \min \left[\exp \left(\frac{A_{2,3} + \frac{B_{2,3} + C_{2,3}}{2}}{k_B T} \right), \exp \left(\frac{A_4 + \frac{B_4 + C_4}{2}}{k_B T} \right) \right] \\ & \leq c_{trans}^{bc}(T) \leq \\ & \max \left[\exp \left(\frac{A_{2,3} + \frac{B_{2,3} + C_{2,3}}{2}}{k_B T} \right), \exp \left(\frac{A_4 + \frac{B_4 + C_4}{2}}{k_B T} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Les résultats obtenus par le modèle bicouche, ainsi qu'un rappel de ceux issus du calcul complet, sont rassemblés dans le tableau (4.15), les concentrations volumiques critiques de transition du calcul complet étant déduites des courbes d'énergie libre associées aux isothermes de ségrégation.

	T_c	$c_{trans}(300 \text{ K})$	$c_{trans}(600 \text{ K})$	$c_{trans}(900 \text{ K})$
B.C.	975	$[5, 1.10^{-12}, 6, 1.10^{-10}]$	$[2, 3.10^{-6}, 2, 5.10^{-5}]$	$[1, 7.10^{-4}, 8, 5.10^{-4}]$
C.C.	1500	$2,8.10^{-11}$	$5,5.10^{-6}$	$3,2.10^{-4}$

Tableau 4.15: Comparaison des valeurs de la température critique de transition, T_c exprimée en K, et de la concentration volumique de transition, $c_{trans}(T)$ pour $T=300 \text{ K}$, $T=600 \text{ K}$ et $T=900 \text{ K}$, obtenues par le modèle bicouche (B.C.) et le calcul numérique complet (C.C.), pour la surface (310).

La concentration volumique critique de transition est correctement encadrée par le modèle bicouche et la température critique de transition du modèle bicouche est bien supérieure à celle prédite par le modèle monocouche (267 K pour c_3 , par exemple), montrant ainsi l'importance de la prise en compte des couplages inter-plan dans ce type de transition. La température critique obtenue (975 K), très comparable à celle obtenue par la résolution numérique du modèle tricouche (environ 900 K, voir figure 4-20), reste néanmoins inférieure à la température obtenue par le calcul complet (environ 1500 K). Ceci provient de la simplification abusive des couplages avec les plans adjacents et en particulier ceux avec le plan $p=1$, dont la concentration est assez différente de 1 lors de la transition multicouche pour les températures élevées (*cf* figure 4-19a). Le modèle bicouche ne peut donc être que qualitatif lorsque la portée des couplages entre plans augmente. Il a cependant le mérite de montrer l'origine des transitions de phase multicouches et de l'augmentation de la température critique associée. De plus, il conduit, via la relation (4.18), à

une estimation, certes grossière, des conditions à respecter sur les quantités énergétiques pour que le couplage entre les isothermes puisse donner lieu à une transition multicouche. Ainsi, pour la surface dense (001) étudiée §4.1.2, la condition (4.18) appliquée aux deux premiers plans conduit à un écart atteignant 100%, parfaitement cohérent avec le fait qu'aucune transition multicouche ne soit observée sur cette surface.

Concernant les deux autres domaines (avant et après la transition multicouche), le modèle monocouche est suffisant pour caractériser le comportement de ces isothermes. Ainsi, pour les deux premiers plans (c_0 et c_1) les températures critiques obtenues sont $T_c^0=80$ K et $T_c^1=70$ K, toutes deux inférieures aux températures que nous avons étudiées. Concernant la positions des isothermes, donnée par $c(c_p=0, 5)$, ce modèle conduit à $1,7.10^{-4}$, $2,3.10^{-6}$ et $5,1.10^{-12}$ pour c_0 et $2,0.10^{-4}$, $2,9.10^{-6}$ et $8,4.10^{-12}$ pour c_1 , à $T=900$ K, $T=600$ K et $T=300$ K respectivement. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par le calcul complet (*cf* figure 4-19) et il en est de même pour les plans d'indice $p \geq 5$.

Pour terminer ce paragraphe, nous présentons sur la figure (4-21) une reconstruction des isothermes de ségrégation pour la surface (310) à l'aide d'une superposition de modèles monocouche et bicouche pour les différents domaines que nous avons définis. L'accord est très satisfaisant (*cf* figure 4-19), excepté naturellement pour la température critique de la transition multicouche, et montre qu'il est possible de rendre compte, au moins d'un point de vue qualitatif, d'une transition multicouche à l'aide d'un modèle encore simple. Cependant, il semble peu probable de pouvoir analyser des transitions multicouches plus compliquées avec ce modèle bicouche, comme dans le cas du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$. De plus, nous avons vu avec l'étude de la surface (001) que des surstructures sont susceptibles de se former à la surface et de modifier les isothermes de ségrégation. L'étude que nous venons de mener sur la surface ouverte (310) n'est donc que préliminaire et nécessiterait d'être comparée à des simulations Monte Carlo, simulations que nous n'avons pas eu le temps de réaliser. Par ailleurs, il serait souhaitable que ce caractère multicouche de la transition, inédit à notre connaissance dans les études de ségrégation superficielle, motive des études expérimentales de ségrégation pour les surfaces vicinales.

(—) $p=0$, (- - - -) $p=1$, (.....) $p=(2,3)$,
 (- - - - -) $p=4$, (- - - - -) $p=5$, (- - - - -) $p=6$

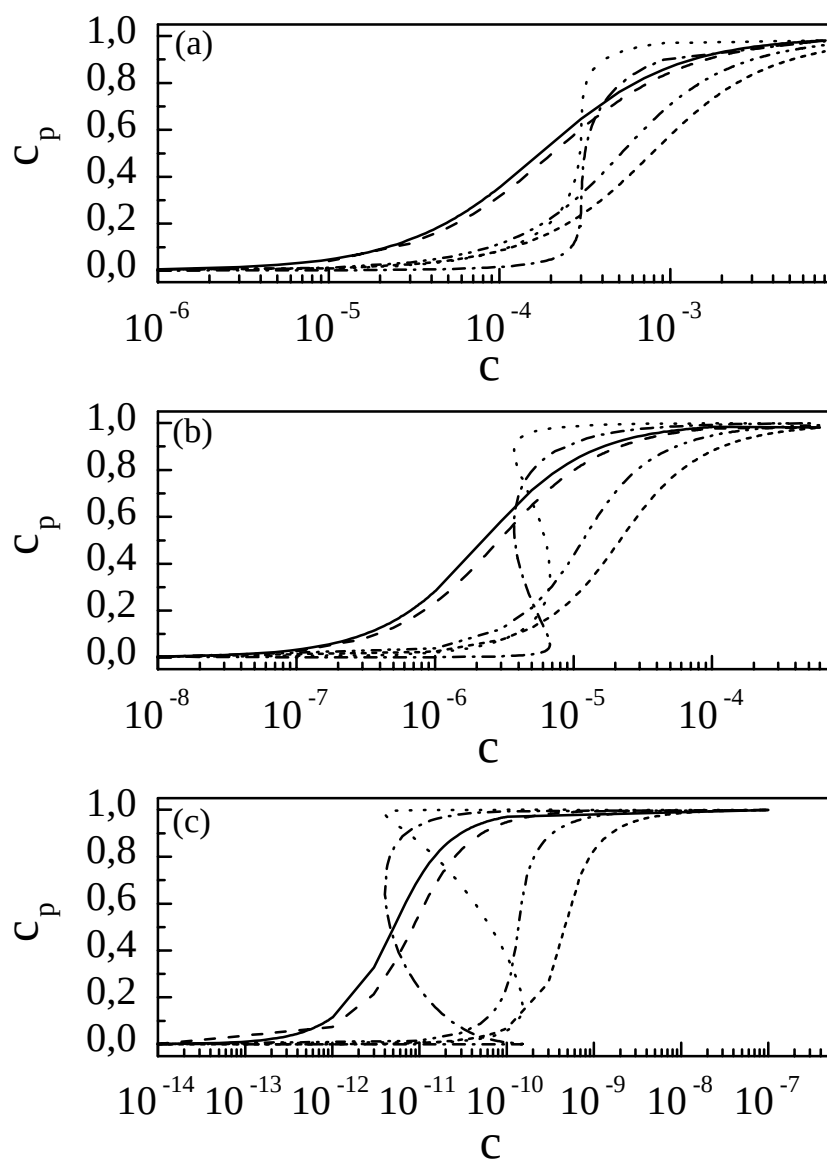


Figure 4-21: Isothermes de ségrégation pour la surface (310) à $T=900$ K (a), $T=600$ K (b) et $T=300$ K (c) obtenues à l'aide d'une superposition de modèles monocouche pour les plans $p=0, 1, 5, 6$ et du modèle bicouche pour les plans $p=2, 3$ et 4.

Chapitre 5

Pré-précipitation au joint de grains

$\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ par simulations Monte Carlo

L'étude de la ségrégation intergranulaire dans la solution solide Cu(Ag) en couplant des simulations Monte Carlo avec déplacements avec une approche thermodynamique sur réseau rigide (T.B.S.M.A. - I.M.) permet de mieux comprendre ce phénomène à l'échelle atomique. Ainsi, les isothermes de ségrégation intergranulaire (rappelées sur les figures 5-1a et 5-1b), obtenues par simulations Monte Carlo pour les différents sites de la structure C du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ (rappelée sur la figure 5-4), mettent en évidence un enrichissement en argent de la zone proche de l'interface, plus particulièrement sur les sites de type 0. L'analyse de ces isothermes par les équations du T.B.S.M.A. - I.M. montre, dans ce cas, que la ségrégation intergranulaire peut être décrite par des isothermes de type Mc Lean (*i.e.* l'influence des concentrations locales est négligeable), pour autant que l'entropie vibrationnelle de ségrégation ne soit plus négligée *a priori* (cf §4.2.1). L'ensemble de ces résultats valide alors entièrement l'emploi du T.B.S.M.A. - I.M. pour l'étude de la ségrégation intergranulaire.

Par ailleurs, la détermination complète des isothermes de ségrégation d'équilibre par la résolution des équations du T.B.S.M.A. - I.M. met d'une part en évidence l'existence d'une transition de phase multicouche affectant le plan du joint de grains et les quatre premiers plans de part et d'autre de celui-ci avant la limite de solubilité volumique et

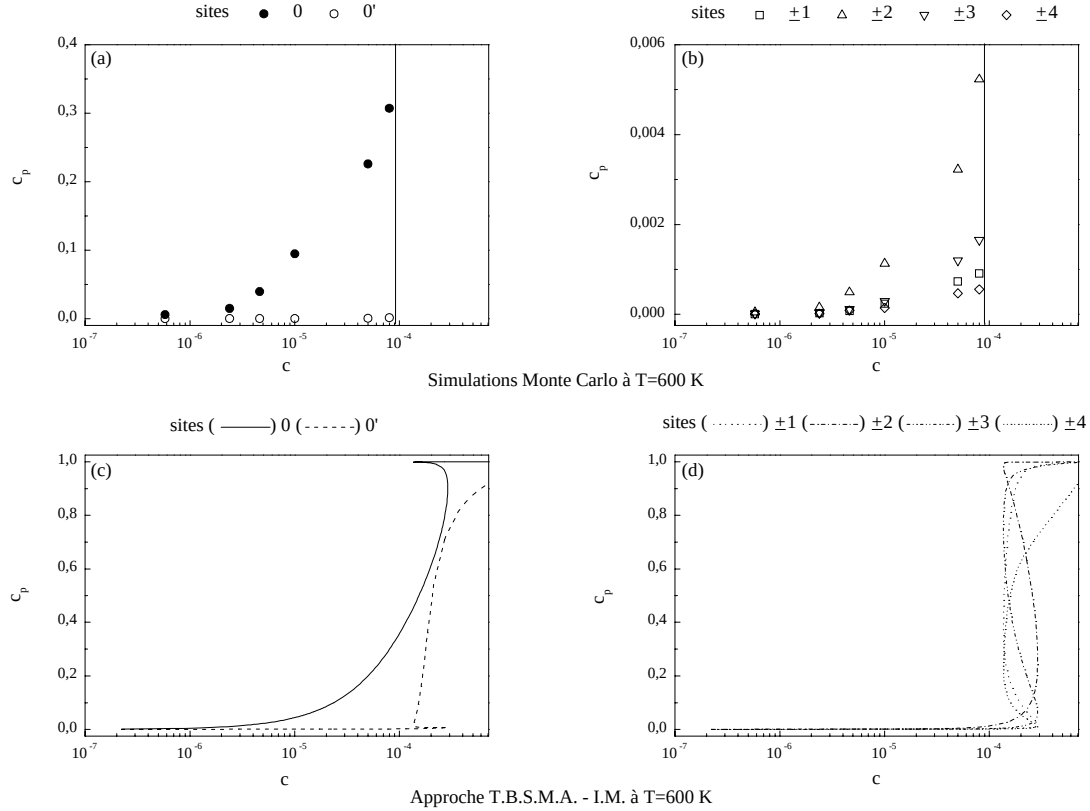


Figure 5-1: Isothermes de ségrégation pour les sites du joint de grains $\Sigma=5$ (310) <001> obtenues à $T=600$ K par simulations Monte Carlo (a), (b) et par le T.B.S.M.A. - I.M. (c), (d). L'échelle des concentrations volumiques est en $\log_{10}$. La limite de solubilité incohérente est représentée en trait plein pour (a) et (b), l'intervalle de concentrations volumiques considéré dans (c) et (d) s'étendant jusqu'à la limite de solubilité cohérente.

d'autre part l'absence de mouillage du joint de grains (*cf* figures 5-1c et 5-1d). Rappelons que le caractère multicouche de la transition de phase est dû à la faible densité des plans cristallographiques (310), conduisant à une extension spatiale importante des couplages chimiques inter-plan par l'intermédiaire des interactions de paire effectives.

Cependant, les résultats obtenus concernant la ségrégation superficielle dans la solution solide Cu(Ag) pour la surface (001) montrent que l'enrichissement de l'interface en argent peut s'accompagner d'une transformation structurale, mise en évidence par les simulations Monte Carlo avec déplacements. De ce point de vue, rappelons qu'il est naturellement impossible de prévoir un changement de structure induit par la ségrégation avec l'approche sur réseau rigide T.B.S.M.A. - I.M. Or, même si les plans (310) sont des plans peu denses, il est peu probable de pouvoir remplacer tous les atomes de cuivre

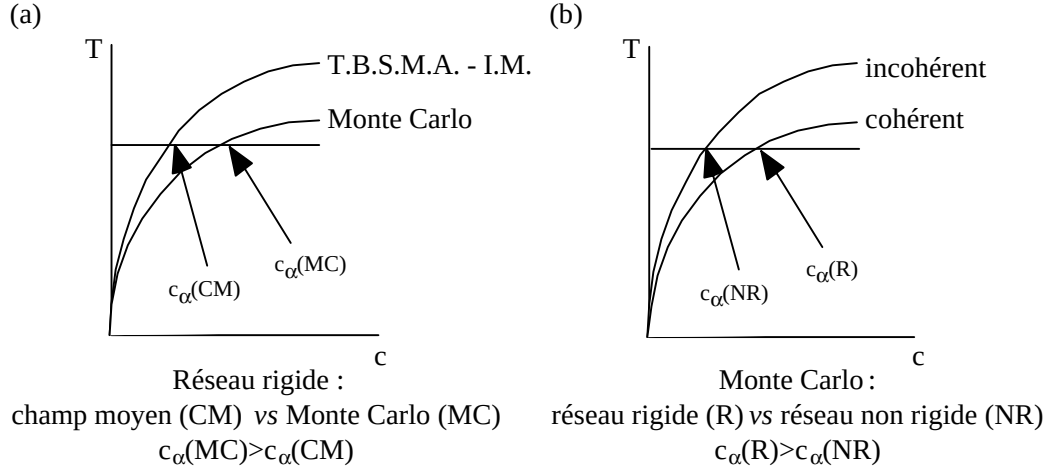


Figure 5-2: Représentation schématique de la position relative des limites de solubilité obtenues dans l'approche T.B.S.M.A. - I.M., $c_{\alpha}^{CM}(T)$, et par simulations Monte Carlo, $c_{\alpha}^{MC}(T)$, (a) sur réseau rigide et (b) avec déplacements.

par la même quantité d'atomes d'argent sans qu'un changement structural n'intervienne, pour des raisons d'encombrement stérique évidentes. De plus, le précipité intergranulaire prévu par le T.B.S.M.A. - I.M. est cohérent avec la matrice de cuivre et nous avons vu, au travers de l'évaluation de la limite de solubilité, qu'il s'agit aussi d'une des limitations du modèle sur réseau rigide. Il paraît donc souhaitable de confronter les prédictions du formalisme sur réseau rigide à des simulations Monte Carlo avec déplacements, affranchies des limitations décrites ci-dessus.

Or nous avons vu dans le chapitre 3 que ces isothermes de ségrégation, obtenues par simulations Monte Carlo, ne font pas apparaître de transition de phase multicouche avant la limite de solubilité volumique ! Quelles sont alors les origines possibles d'un tel désaccord ? Mentionnons tout d'abord que la limite de solubilité (cohérente) du modèle sur réseau rigide traité en champ moyen est plus élevée que celle (incohérente) obtenue par simulations Monte Carlo, résultat de deux effets opposés : d'une part, sur réseau rigide, le champ moyen conduit à des solubilités plus faibles que celles obtenues par simulations Monte Carlo (*cf* figure 5-2a) mais d'autre part, la limite de solubilité incohérente est plus basse que la limite de solubilité cohérente (*cf* figure 5-2b). C'est ce dernier effet qui l'emporte dans le cas considéré ici et qui ne permet pas d'atteindre la concentration

volumique de transition multicouche prédite par le T.B.S.M.A. - I.M. avant la limite de solubilité incohérente déterminée dans les simulations Monte Carlo (*cf* figure 5-3).

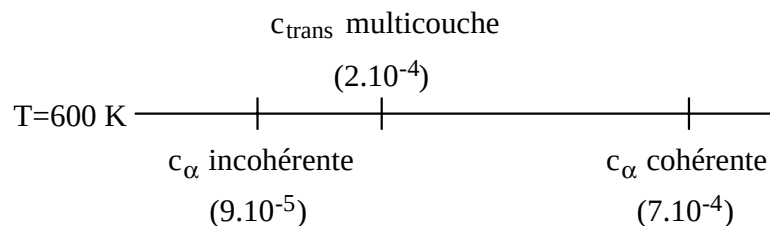


Figure 5-3: Schéma représentant la position relative des différentes concentrations critiques à $T=600$ K sur l'axe des concentrations volumiques.

D'autre part, il est possible que les conditions initiales choisies lors des simulations Monte Carlo effectuées précédemment (*cf* chapitre 3) aient empêché l'apparition d'une ségrégation multicouche analogue à celle prédite par le T.B.S.M.A. - I.M. Rappelons que dans ces simulations Monte Carlo nous n'avions trouvé qu'un unique état d'équilibre, obtenu aussi bien lors de la montée d'isotherme que lors de la descente, c'est-à-dire en augmentant (resp. en diminuant) la concentration volumique, la configuration initiale étant la configuration finale du calcul précédent en concentration. Nous avons de plus pris la précaution de partir également d'une configuration où les sites de type 0 étaient totalement saturés en argent, mais l'état d'équilibre obtenu était à nouveau celui correspondant à l'isotherme de ségrégation obtenue par simulations Monte Carlo, demeurant ainsi dans la partie basse de l'isotherme déterminée par le T.B.S.M.A. - I.M. Nous n'avions cependant jamais introduit de configuration initiale comparable à celle obtenue dans l'état ségrégué multicouche par le formalisme sur réseau rigide.

L'objet de ce chapitre est donc de décrire les résultats obtenus par simulations Monte Carlo dans lesquelles l'état initial est constitué d'un joint de grains enrichi en argent sur une certaine épaisseur. Dans un premier temps, nous présenterons la mise en oeuvre de telles simulations (§5.1) puis nous discuterons les résultats obtenus (§5.2).

5.1 Mise en oeuvre des simulations

Les simulations Monte Carlo sont effectuées à $T=600$ K avec un système contenant $N=7560$ atomes. Plus précisément, la boîte de simulation est constituée de 19 périodes

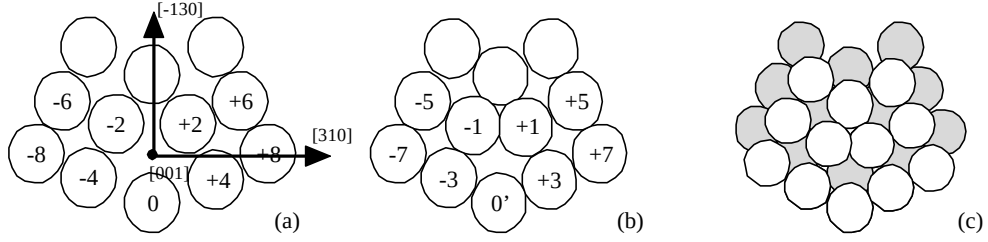


Figure 5-4: Structure C du joint de grains $\Sigma=5$ $(310) \langle 001 \rangle$ obtenue après relaxation à $T=0$ K. Les sites de type 0, ± 2 et ± 4 appartiennent au premier plan (002) (a), alors que les sites de type 0', ± 1 et ± 3 appartiennent au second plan (002) (b). La superposition de ces deux plans le long de l'axe de flexion $[001]$ est montrée en (c), le plan des sites pairs étant en grisé.

de 10 plans (310) dans la direction x , 4 périodes de 10 plans $(\bar{1}30)$ dans la direction y et de 5 périodes de 2 plans (001) dans la direction z . Un macropas Monte Carlo consiste en N propositions de changement de nature chimique, N propositions de déplacement atomique individuel et une proposition de translation rigide perpendiculaire au plan du joint de grains.

5.1.1 Introduction d'un germe intergranulaire d'argent

L'étude réalisée dans l'approche T.B.S.M.A. - I.M. a mis en évidence que les couplages entre les plans 0, ± 1 et ± 2 suffisent à produire le caractère multicouche de la transition de phase observée dans le calcul numérique complet. Nous inspirant de ce résultat, nous avons choisi comme nouvel état initial des simulations Monte Carlo le système décrit précédemment contenant ce germe intergranulaire d'argent. Ceci consiste à remplacer les atomes de cuivre par des atomes d'argent sur l'ensemble des sites de type 0, ± 1 et ± 2 dans chacune des interfaces présentes dans la boîte de simulation (une au centre et une en bord de boîte). Cette configuration est alors relaxée à $T=600$ K en fixant la composition chimique, *i.e.* sans proposer de changement de nature chimique, le nombre de macropas Monte Carlo nécessaire étant égal à environ 20000. Les temps de calcul de ces simulations étant importants, nous n'étudierons que quelques tailles initiales de germe intergranulaire, définies par les $(2n+1)$ plans en argent centrés sur le plan du joint de grains. Avec cette définition, le germe intergranulaire décrit précédemment correspond à $n=2$, soit cinq plans.

5.1.2 Suivi ”*in situ*” de l’évolution structurale du joint de grains

En analogie avec l’apparition de surstructures dans le cas de la ségrégation superficielle, nous devons être en mesure de caractériser précisément la structure du système étudié si une évolution structurale accompagne une évolution chimique du joint de grains. Une technique très simple consiste à obtenir la fonction de distribution radiale, $g(r)$, donnant le nombre de voisins d’un atome contenu dans l’intervalle $[r, r+dr]$. Dans le cas d’un réseau c.f.c. parfait (*cf* figure 5-5), chaque couronne de R -ièmes voisins est représentée par un pic de Dirac à la R -ième distance d’équilibre. La primitive de la distribution radiale, $G(r)$, est donc une fonction en ”escalier” (*cf* figure 5-5), la valeur du palier P étant donnée par $\sum_{R \leq P} Z_R$, conduisant, dans le cas d’un réseau c.f.c., à la succession de paliers suivante: 12, 18, 42, 54...

La zone du joint de grains étant caractérisée par des distorsions de liaison, nous devons préalablement nous assurer qu’il demeure possible de raisonner en couronnes de voisins pour ce type de cristallographie. La figure (5-6) représente la fonction $g(r)$ du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ dans le cuivre pur relaxé à $T=0$ K et dilaté de manière homogène, conformément au coefficient de dilatation thermique du modèle énergétique, à $T=600$ K. En fait, il s’agit de la moyenne des distributions radiales des différents types de site p constituant le motif de la structure C, *i.e.* $|p| < 5$ (voir figure 5-4), $g_p(r)$:

$$g(r) = \frac{1}{N_C} \sum_p g_p(r), \quad (5.1)$$

N_C étant le nombre de sites du motif de la structure C. Nous n’avons plus, comme dans le cas précédent d’un réseau c.f.c. parfait, un pic de Dirac à une distance d’équilibre donnée mais une distribution de pics autour de la distance d’équilibre du réseau parfait, du moins pour les distances relativement courtes. Par ailleurs, la fonction $G(r)$ conserve sa forme en ”escalier”, permettant ainsi de continuer à décrire la zone de l’interface en terme de couronnes de voisins.

Cependant, les résultats que nous venons de présenter sont obtenus pour des systèmes relaxés à température nulle. Les figures (5-7) et (5-8) représentent les distributions radiales du volume et du motif de la structure C après relaxation à $T=600$ K. Celles-ci ont été

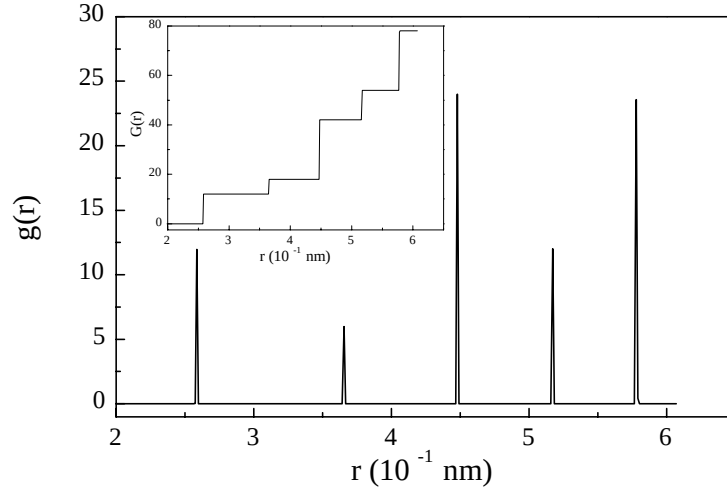


Figure 5-5: Fonction de distribution radiale, $g(r)$, d'un cristal de cuivre sans défaut calculée sur réseau rigide à son paramètre de maille à $T=600$ K. La primitive de cette fonction, $G(r)$, est représentée dans l'encart.

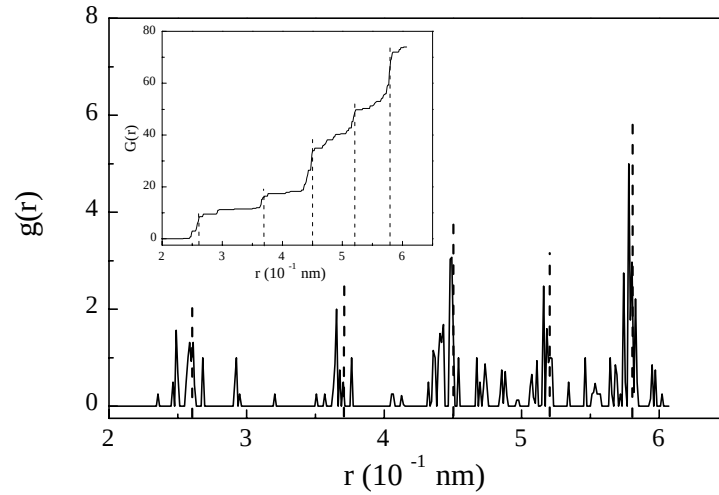


Figure 5-6: Fonction de distribution radiale, $g(r)$, du motif de la structure C du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ dans le cuivre pur relaxé à $T=0$ K, et mis de façon homogène au paramètre de maille à $T=600$ K. Elle représente la moyenne des distributions sur chaque type de site. La primitive de cette fonction, $G(r)$, est représentée dans l'encart. Les distances d'équilibre du réseau c.f.c. parfait sont représentées par les traits pointillés verticaux.

obtenues en considérant les positions moyennes issues des simulations Monte Carlo et en réalisant la moyenne des distributions radiales d'une zone de volume et de la zone proche du joint de grains. De manière analogue au calcul de l'entropie de vibration dans l'approximation quasi-harmonique inhomogène, nous assimilons donc $g(\langle r \rangle)$ à $\langle g(r) \rangle$, cette dernière quantité étant très lourde à obtenir dans les simulations Monte Carlo.

Le principal effet de la température sur la forme des distributions radiales est un élargissement des pics, les fonctions $G(r)$ de chaque zone conservant le même aspect qu'à température nulle. Cependant, pour un cristal parfait, par raison de symétrie, les positions moyennes à une température donnée sont identiques à celles de 0 K à une homotétie près. L'élargissement des pics observé figure (5-7) est en fait dû aux erreurs statistiques de l'évaluation Monte Carlo, erreurs qui devraient disparaître en augmentant la statistique. En revanche, concernant le joint de grains, l'existence d'une dilatation thermique différentielle induit bien quant à elle un élargissement des pics de la distribution radiale. Aux erreurs statistiques près, les quantités $g(\langle r \rangle)$ et $G(\langle r \rangle)$ permettent donc une caractérisation fine d'un éventuel changement structural intergranulaire.

5.2 Pré-précipitation intergranulaire à $T=600$ K

5.2.1 A la recherche d'un état ségrégré multicouche

Nous avons reconsidéré chacun des points de l'isotherme précédemment obtenue à $T=600$ K (*cf* figures 5-1a et 5-1b) avec pour état initial le germe intergranulaire d'argent relaxé de cinq plans d'épaisseur de part et d'autre du plan du joint de grains, dans chaque joint de grains. La figure (5-9) représente l'évolution de la concentration moyenne d'argent de la boîte de simulation en fonction de la différence de potentiel chimique imposée, la concentration initiale étant égale à $c_{tot}^{init}=0,027$, ceci pour un nombre de macropas Monte Carlo constant et égal à 10000. Rappelons que cette concentration initiale est inhomogène et correspond à une région de part et d'autre du joint de grains saturée en argent (*i.e.* $c=1$) alors que les grains de part et d'autre de cette zone ont une concentration volumique inférieure à la limite de solubilité.

Ces résultats mettent en évidence l'existence d'un deuxième état d'équilibre, ou du moins atteint par les simulations au bout de 10000 macropas, pour des valeurs de $\Delta\mu$

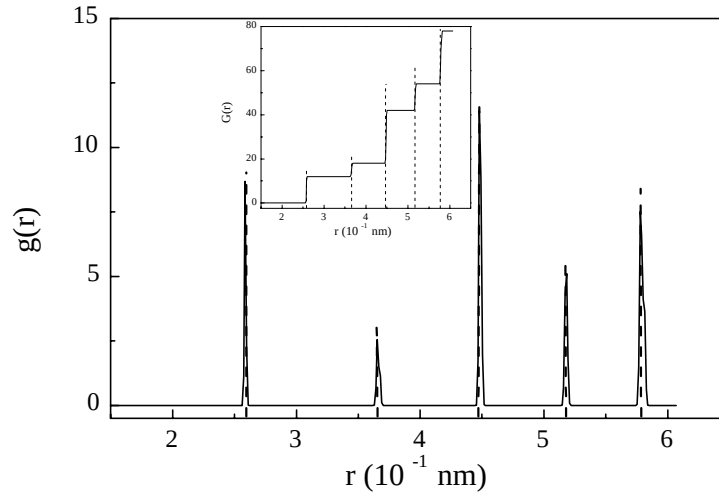


Figure 5-7: Fonction de distribution radiale, $g(r)$, d'une zone de volume dans le cuivre pur calculée à $T=600$ K avec les positions moyennes issues des simulations Monte Carlo. La primitive de cette fonction, $G(r)$, est représentée dans l'encart. Les distances d'équilibre du réseau c.f.c. parfait, à cette température, sont représentées par les traits pointillés verticaux.

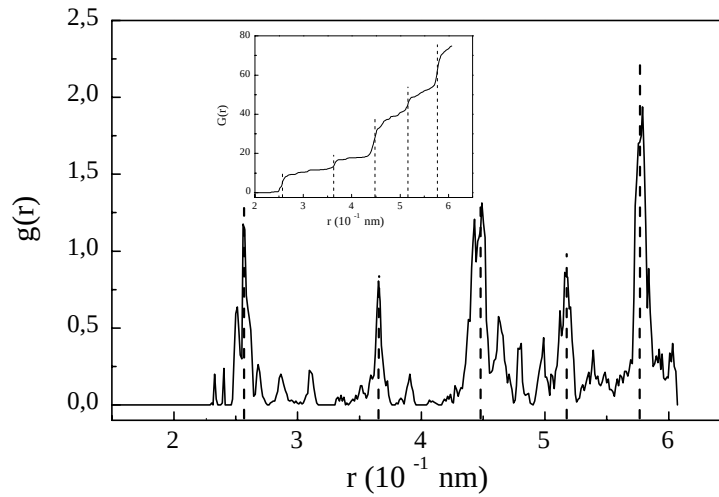


Figure 5-8: Fonction de distribution radiale, $g(r)$, de la zone proche du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ dans le cuivre pur calculée à $T=600$ K avec les positions moyennes issues des simulations Monte Carlo. La primitive de cette fonction, $G(r)$, est représentée dans l'encart. Les distances d'équilibre du réseau de cuivre parfait, à cette température, sont représentées par les traits pointillés verticaux.

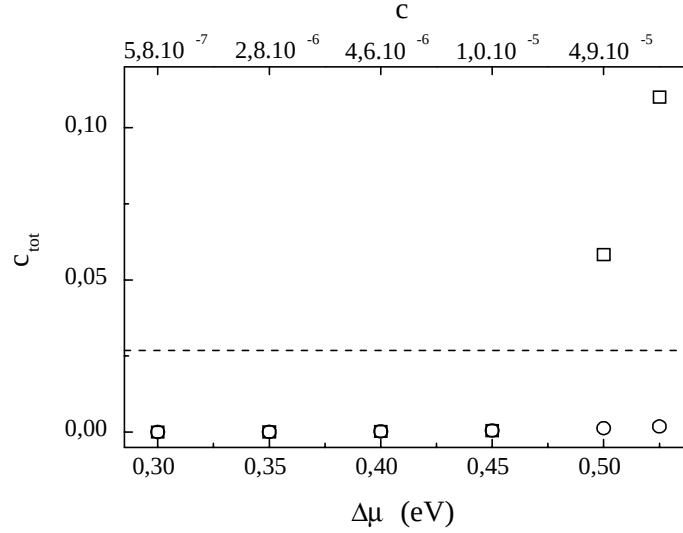


Figure 5-9: Concentration moyenne (en argent) de la boîte de simulation représentée en fonction de la différence de potentiel chimique, $\Delta\mu$, (à laquelle correspond la concentration volumique c , indiquée sur l'axe horizontal supérieur) obtenue après 10000 macropas Monte Carlo sans ($\circ$) et avec ($\square$) germe intergranulaire d'argent. La concentration initiale de la boîte de simulation en présence de ce dernier, $c_{tot}^{init}=0,027$, est représentée par un trait pointillé.

supérieures ou égale à 0,50 eV. Ce deuxième état, que les simulations antérieures n'avaient pas révélé, est caractérisé par une augmentation significative de c_{tot} . La figure (5-10) représente l'évolution du profil des concentrations par plan parallèle au plan du joint de grains en fonction de la différence de potentiel chimique. Ceci montre que l'augmentation de c_{tot} au-delà de $\Delta\mu=0,50$ eV est bien due à la croissance du germe intergranulaire d'argent initial de part et d'autre de l'interface. Ainsi, cet état de ségrégation multicouche affecte une dizaine de plans à $\Delta\mu=0,50$ eV et une vingtaine de plans à $\Delta\mu=0,525$ eV. Ce résultat met à nouveau en évidence l'efficacité de l'approche couplant simulations Monte Carlo et le T.B.S.M.A. - I.M., ce dernier étant en plus, dans ce cas, un moyen rapide pour déterminer un état initial judicieux à employer dans les simulations Monte Carlo.

Nous devons toutefois apporter une précision concernant la stabilité relative de ces deux états accessibles. Quelle que soit l'approche employée, cette stabilité relative est déterminée par la comparaison des énergies libres associées aux deux états. S'il est relativement simple de calculer l'énergie libre dans l'approche T.B.S.M.A. - I.M., il n'en est pas de même pour les simulations Monte Carlo dans lesquelles l'énergie libre est obtenue par

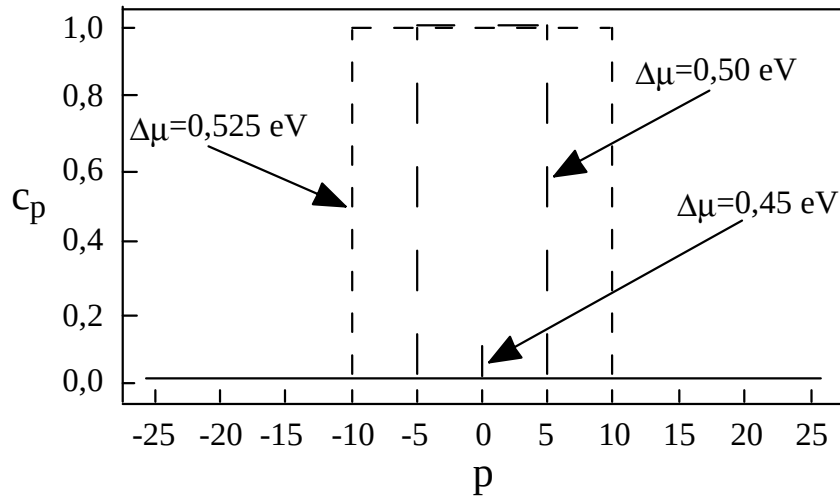


Figure 5-10: Profils de concentrations par plan parallèle au plan du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ ($p=0$), c_p vs p , obtenus à $T=600$ K et $\Delta\mu=0,45$ eV, $0,50$ eV et $0,525$ eV après 10000 macropas Monte Carlo.

intégration thermodynamique [F94] - [RFS94], méthode très lourde à mettre en oeuvre. Actuellement, nous ne pouvons donc pas conclure quant à la stabilité relative des deux états obtenus par simulations Monte Carlo, mais seulement définir le domaine d'existence de chacun d'eux et caractériser le précipité intergranulaire d'argent lorsqu'il est présent.

Rappelons que les résultats présentés sur la figure (5-9) ont tous été obtenus après 10000 macropas Monte Carlo. En fait, cette quantité est suffisante pour atteindre l'équilibre à $\Delta\mu < 0,50$ eV mais ne l'est plus au-delà. En effet, à ce stade de la simulation, la croissance du précipité d'argent n'est pas terminée. Nous avons donc repris les simulations Monte Carlo à $\Delta\mu=0,50$ eV afin de déterminer la taille d'équilibre du précipité intergranulaire et d'étudier l'évolution de sa structure au cours de la mise à l'équilibre, ce dernier point faisant l'objet du paragraphe suivant (§5.2.2). Les temps de calcul de ces simulations étant très importants, nous avons choisi d'introduire un germe intergranulaire d'argent plus grand correspondant à une vingtaine de plans d'épaisseur, le système ayant été préalablement relaxé à composition chimique constante.

La figure (5-11) représente l'évolution de la taille du précipité intergranulaire, exprimée en concentration moyenne d'argent dans la boîte de simulation, en fonction du nombre de macropas Monte Carlo. En fait, plusieurs simulations successives dans lesquelles l'état initial est la dernière configuration du calcul précédent ont été réalisées, l'état initial de la première simulation étant le précipité intergranulaire d'une vingtaine de plans d'épaisseur.

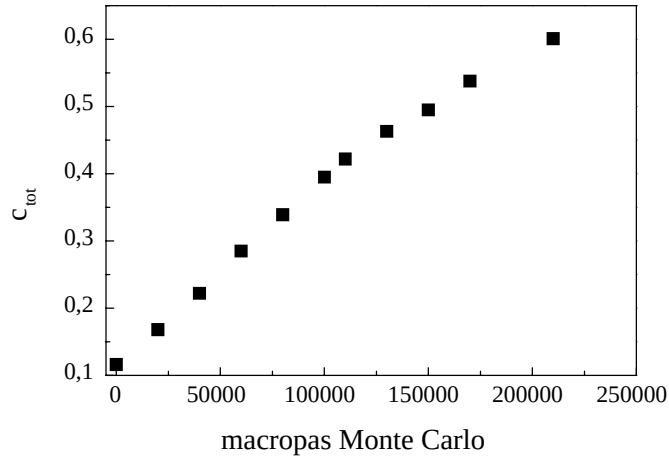


Figure 5-11: Evolution de l'épaisseur du précipité d'argent, exprimée en concentration totale c_{tot} , en fonction du nombre de macropas Monte Carlo à $T=600$ K et $\Delta\mu=0,50$ eV.

Ces résultats semblent indiquer que la taille du précipité ne converge pas vers une valeur d'équilibre pour cette différence de potentiel chimique ($\Delta\mu=0,50$ eV), cette taille atteignant l'équivalent d'environ 115 plans situés de part et d'autre de l'interface au bout de 210000 macropas. On peut alors se demander si le système a franchi sa limite de solubilité "numérique", *i.e.* avec les conditions de relaxation du volume total de la boîte de simulation particulières au joint de grains (dimension libre selon la direction perpendiculaire au plan du joint de grains et fixe selon les directions parallèles), la différence de potentiel chimique de coexistence des deux solutions solides, $\Delta\mu_c$, étant environ égale à 0,55 eV. En effet, lorsqu'on trace le diagramme de phases volumique à une température donnée, le volume total est relaxé en proposant des homothéties du paramètre de réseau identiques dans les trois directions de l'espace. Ceci permet au système le passage d'une solution solide à l'autre en accommodant le paramètre cristallin lors de la transition, ce qui n'est plus strictement le cas pour le système avec joint de grains.

Nous avons donc construit un monocristal de cuivre dans le repère principal ($[310], [\bar{1}30], [001]$), le paramètre cristallin le long des directions $[\bar{1}30]$ et $[001]$ étant fixé à celui du cuivre à $T=600$ K. Des translations rigides parallèles à l'axe $[310]$ sont proposées de part et d'autre du plan central (fixé, lui aussi) afin de relaxer le volume total du système. Ainsi, les conditions de relaxation de ce monocristal sont identiques à celles du bicristal. Différentes tailles de précipité d'argent (dix et vingt plans situés de part et

d'autre du plan central) ont alors été relaxées à composition chimique bloquée, dans un premier temps, puis en autorisant les changements de nature chimique pour différents $\Delta\mu$ se trouvant dans le domaine de la solution solide Cu(Ag), $\Delta\mu < 0,55$ eV. Quelles que soient la différence de potentiel chimique et la taille du précipité initial, ce dernier ne s'est pas révélé stable et a "rapidement" disparu. **Le précipité observé dans le système bicristallin est donc stabilisé par la désorientation des deux grains l'un par rapport à l'autre et non par le mode de relaxation du volume total du système, signifiant bien que la limite de solubilité "numérique" du système n'a pas été franchie.**

Ainsi, la différence de potentiel chimique choisie précédemment ($\Delta\mu = 0,50$ eV) impose la stabilité de la solution solide Cu(Ag) dans le volume de la boîte de simulation ; autrement dit, l'extension de la taille du précipité intergranulaire doit être limitée. Cependant, il est nécessaire que cette taille soit inférieure à la taille de la boîte de simulation afin de pouvoir la mettre en évidence. Or, par analogie avec les théories du phénomène de mouillage [M92], on peut décrire le système, constitué des deux interfaces Cu/Ag de part et d'autre du joint de grains initial et de la solution solide métastable quasiment pure en argent dans la région du joint de grains, par la fonctionnelle d'énergie libre suivante (par unité d'aire d'interface Cu/Ag) :

$$\Phi = e \cdot f_1(\Delta\mu) + J \cdot h(e), \quad (5.2)$$

où e est l'épaisseur du précipité intergranulaire le long de sa direction de croissance (ici l'axe x perpendiculaire au plan du joint de grains. Cette fonctionnelle d'énergie libre est constituée d'un terme attractif entre les deux interfaces Cu/Ag : $e \cdot f_1(\Delta\mu)$ où f_1 est une fonction positive décroissante de $\Delta\mu$ et qui s'annule en $\Delta\mu_c$, lié à l'excès d'énergie libre créé par l'existence de la solution solide métastable quasiment pure en argent d'épaisseur e et d'un terme répulsif, $J \cdot h(e)$ (>0) où $h(e)$ est une fonction positive décroissante de e et qui s'annule lorsque e tend vers l'infini, lié à la distance finie entre les deux interfaces Cu/Ag. La taille d'équilibre du précipité intergranulaire, e_{eq} , correspond alors à $\partial\Phi/\partial e = 0$, *i.e.* $\partial h(e)/\partial e|_{e_{eq}} = -f_1(\Delta\mu)/J$, et la construction de Φ impose que l'épaisseur e soit une fonction croissante de $\Delta\mu$, qui diverge lorsque $\Delta\mu$ tend vers $\Delta\mu_c$. Pour obtenir un précipité intergranulaire de taille nettement inférieure à la taille de la boîte de simulation, il est donc préférable de choisir une différence de potentiel chimique la plus petite possible

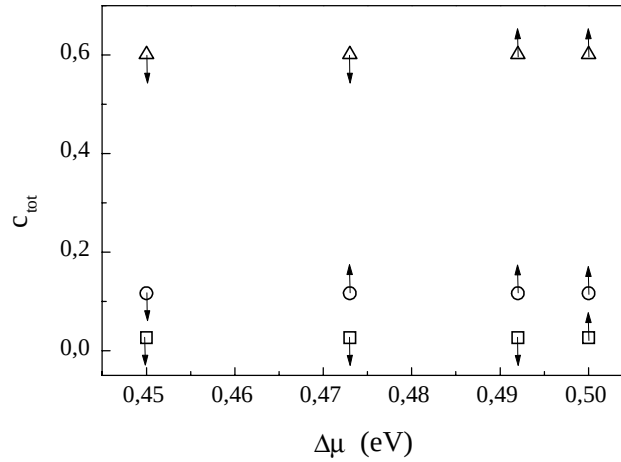


Figure 5-12: Evolution de la taille du précipité d'argent, exprimée en concentration totale, en fonction de la différence de potentiel chimique. (□) $c_0=c_{\pm 1}=c_{\pm 2}=1$, (○) vingt plans de part et d'autre de l'interface, (Δ) 115 plans de part et d'autre de l'interface. Les flèches symbolisent la tendance de la taille du précipité à augmenter (↑) ou à diminuer (↓).

par rapport à $\Delta\mu_c$, mais néanmoins suffisamment grande pour que la pré-précipitation intergranulaire ait lieu. Précisons dès maintenant que nous n'avons pas cherché à obtenir la loi d'évolution de l'épaisseur du précipité en fonction de $\Delta\mu$ en raison de la longueur des simulations Monte Carlo nécessaires à son établissement. Nous nous sommes contentés de démontrer l'existence d'une taille d'équilibre du précipité intergranulaire pour une différence de potentiel chimique convenablement choisie à l'intérieur de la solution solide volumique.

Pour cela, nous avons réalisé des simulations Monte Carlo en utilisant trois états initiaux différents, tous relaxés d'un point de vue structural avant l'optimisation chimique. Ces trois états correspondent à des épaisseurs de précipité intergranulaire égales à 5 plans, 21 plans et environ 115 plans. Les résultats sont rassemblés de manière schématique sur la figure (5-12) représentant la tendance de l'épaisseur du précipité intergranulaire à augmenter ou à diminuer en fonction de la différence de potentiel chimique. On peut alors distinguer trois domaines en fonction de $\Delta\mu$:

- (i) pour $\Delta\mu \leq 0,45$ eV, il existe un unique état d'équilibre correspondant au bas des isothermes de ségrégation et donc à celui déjà obtenu au chapitre 3.

- (ii) Pour $\Delta\mu > 0,492$ eV, il existe deux états d'équilibre : celui correspondant de nouveau au bas d'isotherme et celui correspondant au haut des isothermes de ségrégation avec une épaisseur de précipité intergranulaire supérieure à 115 plans. La croissance de cette épaisseur en fonction du nombre de macropas Monte Carlo étant très lente, nous n'avons pas pu déterminer précisément cette épaisseur, qui peut atteindre la taille de la boîte de simulation.
- (iii) Pour $\Delta\mu = 0,473$ eV, deux états d'équilibre sont à nouveau accessibles : le bas et le haut des isothermes de ségrégation. Dans ce dernier cas, nous avons atteint notre objectif qui était de démontrer l'existence d'une épaisseur d'équilibre du précipité intergranulaire, épaisseur qui se situe, pour la différence de potentiel chimique considérée, entre 21 et 115 plans. Il serait naturellement possible de préciser de manière beaucoup plus fine cette épaisseur, mais ce serait surtout intéressant dans le cadre d'une étude de loi de croissance de e en fonction de $\Delta\mu$, étude que nous n'avons pas entreprise pour des raisons de temps de calcul.

Ce résultat semble être à notre connaissance la première mise en évidence d'un mouillage intergranulaire par simulations numériques. Mentionnons que cette mise en évidence a été grandement facilitée par l'emploi conjoint des simulations Monte Carlo et du formalisme sur réseau rigide. Rappelons en effet que l'utilisation des seules simulations Monte Carlo n'avait pas permis d'obtenir ce résultat en raison d'un choix des conditions initiales trop restrictif... malgré les précautions que nous pensions avoir prises sur ce point là !

Cependant le lien avec la transition multicouche obtenue dans l'approche T.B.S.M.A. - I.M. n'est pas totalement évident. En effet, la longueur des simulations Monte Carlo n'a pas permis d'explorer de manière fine le comportement du germe intergranulaire pour des différences de potentiel chimique plus proches du début de l'apparition du deuxième état d'équilibre (haut d'isotherme). Ainsi, il n'est pas possible actuellement de déterminer si ce deuxième état d'équilibre commence par la précipitation de 5 plans situés de part et d'autre du joint de grains, comme dans l'approche T.B.S.M.A. - I.M. Au contraire, nos résultats semblent montrer que la taille initial du germe intergranulaire est supérieure à 5. Par ailleurs, nous n'avons que très peu d'information sur la loi de croissance du précipité, son caractère continu ou discontinu n'ayant pas été déterminé par nos simulations. Rappelons cependant que cette loi de croissance dépend principalement de l'interaction entre les deux interfaces Cu/Ag :

- si cette interaction est d'origine chimique (comme dans les phénomènes ordre-désordre et de mouillage en surface ou aux parois d'antiphase), il a été montré [M92] que le terme répulsif de Φ possède une forme exponentielle conduisant à une divergence logarithmique de e , celle-ci étant étroitement liée à l'interaction des parties asymptotiques des profils de concentration des deux interfaces.
- Si cette interaction est d'origine élastique, due aux contraintes présentes aux interfaces Cu/Ag, le terme répulsif de Φ pourrait alors suivre une loi de puissance (comme l'élasticité linéaire le prévoit généralement) conduisant à une divergence de e également en loi de puissance.

Dans nos simulations, il semble que la taille du précipité intergranulaire augmente très rapidement avec la concentration volumique (beaucoup plus rapidement que dans les cas mentionnés ci-dessus en surface ou aux parois d'antiphase). De plus, les solubilités de part et d'autre des interfaces étant très faibles, il est peu probable que l'interaction des parties asymptotiques des profils de concentration ait une influence majeure sur l'expansion du précipité intergranulaire. En revanche, la différence de taille des rayons atomiques entre le cuivre et l'argent (13%) doit engendrer des contraintes non négligeables aux interfaces Cu/Ag. Ces considérations semblent donc favoriser l'hypothèse d'une loi de croissance du précipité intergranulaire dépendant d'interactions d'origine élastique entre les deux interfaces, mais nous n'avons pas tenté de déterminer sa forme exacte dans le cadre de ces travaux.

Rappelons enfin qu'il n'a pas été question, jusqu'à présent, de l'existence d'un éventuel changement structural accompagnant l'apparition du précipité intergranulaire, ce dernier point faisant l'objet du paragraphe suivant.

5.2.2 Grandeur et décadence du modèle sur réseau rigide

Afin de suivre une éventuelle évolution structurale, nous avons réalisé plusieurs relaxations successives à composition chimique fixée d'un système contenant un précipité intergranulaire de 21 plans d'épaisseur, chaque simulation ayant pour état initial la dernière configuration de la précédente. Rappelons que l'emploi de conditions périodiques dans les trois directions du repère principal de la boîte de simulation induit la présence de deux joints de grains dans le système. Il est donc nécessaire d'introduire le même précipité in-

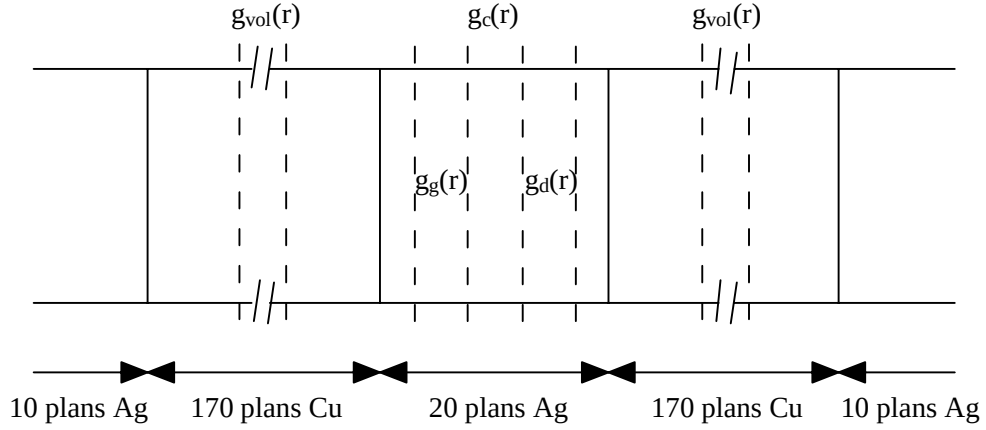


Figure 5-13: Schéma représentant la boîte de simulation contenant un germe intergranulaire d'argent de vingt plans et définissant les différentes zones du système dans lesquelles les fonctions de distribution radiale sont évaluées afin de suivre son évolution structurale.

tergranulaire dans le joint de grains central et dans celui du bord de boîte. La figure (5-13) représente un schéma de la boîte de simulation détaillant les régions où les fonctions de distribution radiale ont été évaluées. Ainsi, quatre zones sont distinguées : une contenant 9 plans situés de part et d'autre du plan central, $g_c(r)$, deux de part et d'autre de cette zone centrale, chacune contenant 5 plans, $g_g(r)$ à gauche et $g_d(r)$ à droite, et une centrée dans le volume de cuivre, $g_{vol}(r)$. De plus, nous avons vérifié que le précipité en bord de boîte suivait le même comportement que le précipité central.

La figure (5-14) représente les fonctions de distribution radiale d'un état intermédiaire et de l'état d'équilibre du précipité intergranulaire à une taille donnée ; celles relatives à la zone de volume de cuivre ne sont pas présentées car aucune évolution n'apparaît dans cette région. Quel que soit l'état considéré, la structure atomique initiale du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ n'est pas conservée, indiquant un changement structural dans cette zone du bicristal.

- Dans un premier temps, l'interface initiale se désordonne entièrement (figure 5-14b), conduisant à un état localement amorphe caractérisé par la disparition du pic de la couronne des deuxième voisins, alors que les régions situées de part et d'autre conservent leur structure cristalline (figures 5-14a et 5-14c).
- Plus spectaculaire encore, à l'équilibre, le joint de grains a totalement disparu du précipité intergranulaire ! Celui-ci a en effet recristallisé au paramètre du réseau de

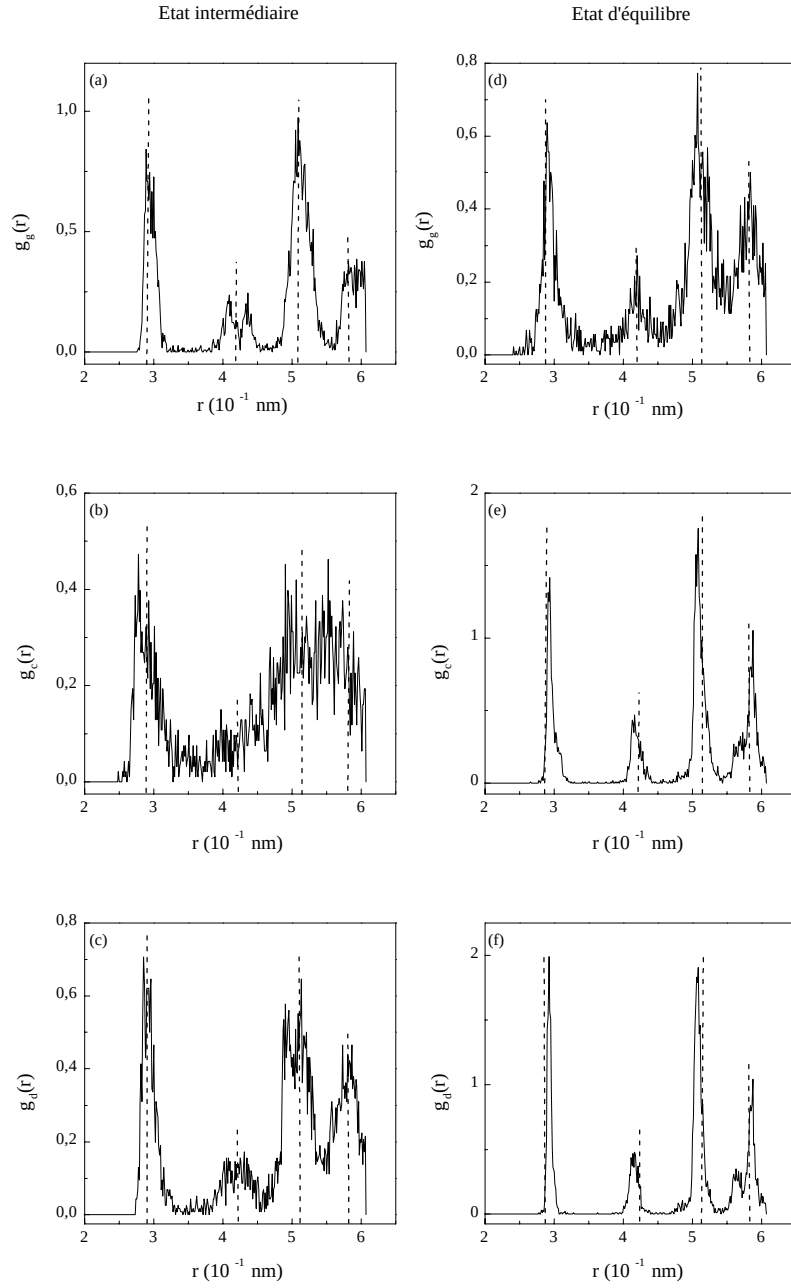


Figure 5-14: Fonctions de distribution radiale de la zone du précipité intergranulaire d'argent, $g_g(r)$, $g_c(r)$ et $g_d(r)$, pour un état intermédiaire (a), (b), (c) et pour l'état thermodynamique d'équilibre (d), (e), (f). Les distances d'équilibre du réseau d'argent parfait sont représentées par les traits pointillés verticaux.

l'argent à $T=600$ K (figures 5-14d, 5-14e et 5-14f) pour redonner une zone monocristalline parfaite. Cependant, les deux grains de cuivre situés de part et d'autre du précipité d'argent ayant conservé leur désorientation initiale, l'existence macroscopique du joint de grains $\Sigma=5$ $(310) \langle 001 \rangle$ est conservée.

Par ailleurs, l'étude des positions moyennes d'équilibre (*cf* figure 5-15) permet de déduire les relations d'épitaxie suivantes entre le précipité intergranulaire d'argent et les deux grains de cuivre :

$$(310)_{Cu} // (113)_{Ag} \text{ et } [\bar{1}30]_{Cu} // [33\bar{2}]_{Ag},$$

les interfaces Cu/Ag étant très planes à cause des faibles solubilités de part et d'autre de ces interfaces. Ainsi, l'empilement initial le long de l'axe de flexion $[001]$ est remplacé par un empilement le long d'une direction $\langle 741 \rangle$, très proche de la direction $\langle 111 \rangle$, l'écart étant d'environ 8° . Les interfaces Cu/Ag sont donc constituées, côté cuivre, par un plan (310) , plan vicinal de $\{001\}$ avec des marches parallèles à $\langle 001 \rangle$ et côté argent, par un plan (113) , également plan vicinal de $\{001\}$ avec des marches parallèles cette fois-ci aux directions denses $\langle 110 \rangle$. Enfin, notons que lorsque l'épaisseur du précipité intergranulaire augmente, celui-ci conserve sa structure monocristalline parfaite et seules les interfaces Cu/Ag se déplacent.

Cette étude met donc en évidence, pour une différence de potentiel chimique inférieure à celle correspondant à la limite de solubilité de la solution solide Cu(Ag), l'existence d'un mouillage du joint de grains $\Sigma=5$ $(310) \langle 001 \rangle$, phénomène non encore observé par simulations numériques à notre connaissance. Ce mouillage intergranulaire s'accompagne d'un changement structural complet de la région ségrégée, dans lequel le système bicristallin Cu_1/Cu_2 évolue vers un système $Cu_1/Ag/Cu_2$ avec des relations d'épitaxie entre les trois grains, le grain d'argent étant devenu monocristallin. Le moteur énergétique conduisant à ce mouillage est donc la répulsion entre les interfaces Cu_1/Ag et Ag/Cu_2 , cette répulsion étant probablement plus d'origine élastique que chimique, contrairement au mouillage dû aux phénomènes ordre-désordre en surface ou aux parois d'antiphase. Ceci explique alors sans doute les épaisseurs importantes de précipité intergranulaire obtenues bien que les

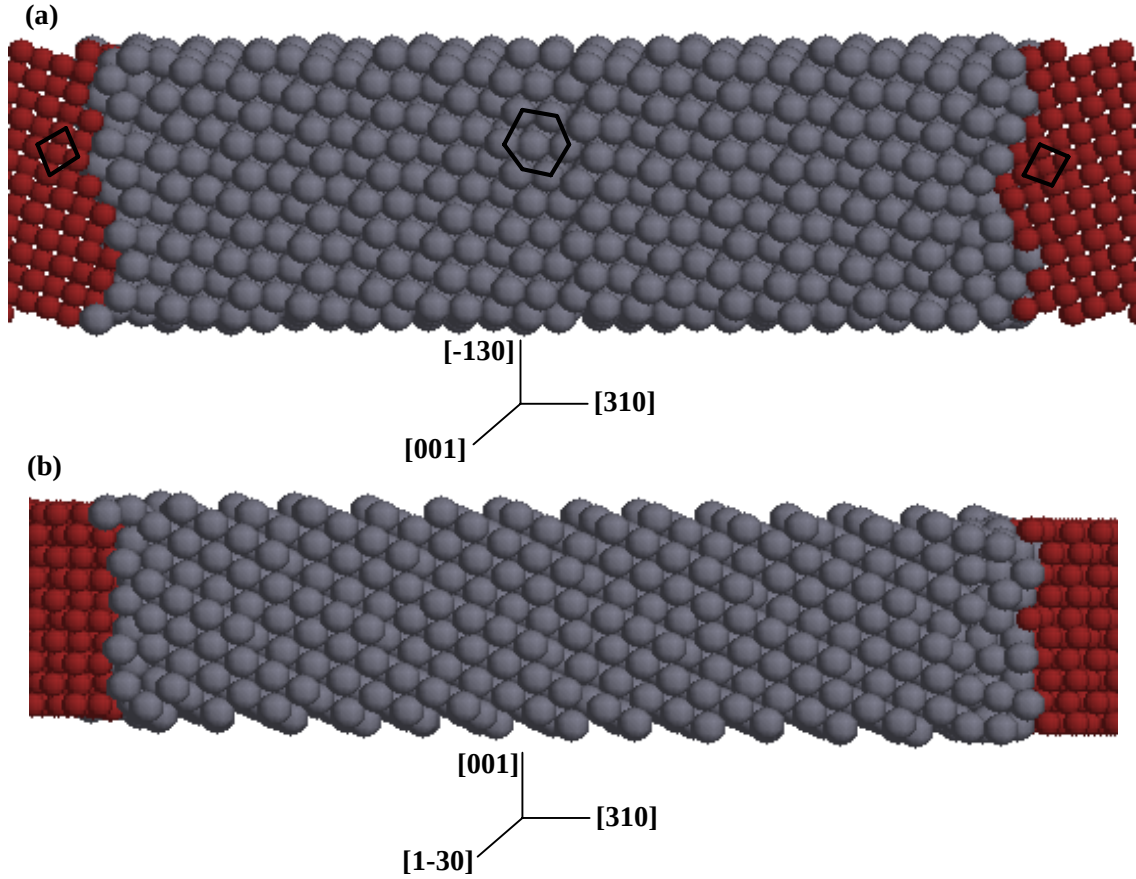


Figure 5-15: Positions moyennes obtenues à $T=600$ K et $\Delta\mu=0,473$ eV par simulations Monte Carlo, l'épaisseur du précipité intergranulaire d'argent n'étant pas strictement celle d'équilibre. Les atomes de cuivre (resp. d'argent) sont représentés par les petites (resp. grandes) sphères, l'indexation des trièdres étant liée au bicristal de cuivre initial. (a) Vue le long de $[001]$, l'environnement cristalllographique local des atomes de cuivre et d'argent étant indiqué par les traits épais. (b) Vue de (a) après rotation de 90° autour de $[310]$.

concentrations volumiques étudiées se situent encore assez loin de la limite de solubilité volumique.

Par ailleurs, ces travaux sont un nouvel exemple de l'efficacité de coupler l'approche T.B.S.M.A. - I.M. avec des simulations Monte Carlo avec déplacements. En effet, si le modèle sur réseau rigide, qui ne peut tenir compte *a priori* du changement de structure, ne permet pas de prévoir une épaisseur d'équilibre du précipité réaliste (l'épaisseur maximum prédite étant d'environ une dizaine de plans, *cf* figure 4-13), il demeure un moyen rapide pour révéler l'existence éventuelle de plusieurs minima locaux, accessibles alors par des simulations Monte Carlo aux états initiaux judicieusement choisis.

Cependant, un grand nombre de questions demeurent posées, les principales étant, à notre avis, les suivantes :

- (i) quelle est la stabilité relative des deux états d'équilibre obtenus par ces simulations Monte Carlo?
- (ii) Quels sont les facteurs déterminant les relations d'épitaxie entre les grains de cuivre et le précipité d'argent? De plus, la morphologie du précipité intergranulaire obtenue est-elle vraiment celle d'équilibre ou dépend-elle de la taille du système et des conditions périodiques utilisées?
- (iii) A quelle épaisseur du précipité intergranulaire la transition structurale se produit-elle? En particulier, la transition de phase du premier ordre multicouche prédite par le T.B.S.M.A. - I.M. et faisant apparaître un précipité intergranulaire d'une dizaine de plans d'épaisseur est-elle préservée et s'accompagne-t-elle d'une transition structurale dès cette épaisseur de précipité?
- (iv) Les simulations Monte Carlo, telles que nous les avons réalisées, explorent l'espace des états thermodynamiques de manière aléatoire (*i.e.* sans tenir compte des phénomènes de diffusion). L'amorphisation du joint de grains apparue comme état intermédiaire durant les simulations a-t-elle une chance d'être observée expérimentalement? On peut imaginer pouvoir bloquer l'évolution du système par trempe dans cet état... pour autant qu'une cinétique réaliste de la transition structurale (*i.e.* tenant compte des mécanismes de diffusion à l'échelle atomique) préserve cette amorphisation.
- (v) La nécessité d'introduire un germe de précipité intergranulaire pour amorcer le mouillage implique l'existence d'une barrière d'activation qui peut être due à la chimie (au vu des boucles d'hystérésis observées pour la transition de phase multicouche dans l'approche T.B.S.M.A. - I.M., voir figure 4-13) ou à la cristallographie (en raison de la transition structurale observée dans les simulations Monte Carlo), voire au couplage des deux. Une évaluation de cette énergie d'activation serait très souhaitable pour indiquer à quelle température ce mouillage intergranulaire peut être recherché expérimentalement.

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

Ce travail, qui avait pour but de modéliser sur un même plan ségrégation superficielle et ségrégation intergranulaire, s’est appuyé sur deux méthodes complémentaires :

- une méthode purement numérique qu’est la simulation Monte Carlo avec déplacements ; véritable expérience numérique, elle conduit à des résultats exacts du point de vue de la physique statistique mais peut être sujette à des artefacts dus à la taille finie des boîtes de simulation considérées ou au nombre fini de pas de simulation. Ce dernier point peut rendre les simulations sensibles à la configuration initiale et en particulier les piéger dans un minimum particulier de l’énergie libre au détriment d’autres minima possibles. De plus, cette méthode de simulation ne permet pas de dégager les facteurs principaux pilotant les ségrégations interfaciales. En revanche, elle a le grand mérite de pouvoir optimiser simultanément la chimie et la structure cristallographique des interfaces, ce qui est particulièrement important lorsqu’il y a couplage entre ces deux aspects liés à la présence d’interfaces dans les alliages.
- Une méthode analytique de type “modèle d’Ising effectif sur réseau rigide” traité dans l’approximation de champ moyen. L’originalité de la démarche adoptée dans ce travail a été de dériver les paramètres énergétiques pertinents du modèle d’Ising effectif (enthalpies de ségrégation dans la limite infiniment diluée, interactions de paire effectives en volume et aux interfaces) à l’aide d’un potentiel interatomique à N -corps et d’un algorithme de relaxation, en l’occurrence la dynamique moléculaire trempée, qui permet de prendre en compte le rôle des relaxations atomiques sur les quantités énergétiques citées ci-dessus. Le fait de considérer le même potentiel inter-

atomique que celui adopté dans les simulations Monte Carlo nous a permis d'utiliser cette méthode analytique pour interpréter les résultats issus des simulations. Par ailleurs, une telle méthode analytique permet une étude générale de la ségrégation interfaciale (évolution de la ségrégation en fonction de la température, de la concentration volumique, de la nature cristallographique de l'interface considérée, des paramètres énergétiques de l'alliage étudié, ...) qui ne saurait être entreprise, pour des raisons de temps de calcul, par des méthodes purement numériques. Il y a naturellement un prix à payer pour tous ces avantages! Tout d'abord, cette méthode souffre des inconvénients habituels de l'approximation de champ moyen. Elle conduit ainsi à des diagrammes de phases approximatifs avec en particulier, sur réseau rigide, des températures critiques trop élevées et des solubilités trop faibles. Plus ennuyeux en ce qui concerne la ségrégation interfaciale, son caractère de méthode "sur réseau rigide" prévient toute possibilité de traiter une transition structurale se produisant conjointement avec la ségrégation. La complémentarité de ces deux approches semble donc évidente et les résultats obtenus dans le présent travail ne peuvent que confirmer cette assertion!

Notre étude a tout d'abord porté sur la ségrégation intergranulaire dans le joint de grains symétrique de flexion $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ dans la solution solide Cu(Ag). Dans ce système caractérisé par une forte tendance à la démixtion et une grande différence de rayons atomiques entre les atomes de cuivre et d'argent ($r_{Ag}/r_{Cu}=1,13$), les simulations Monte Carlo ont mis en évidence un enrichissement en argent sur les sites les plus en tension du joint de grains. De plus, le plan du joint de grains contenant deux types de sites cristallographiquement inéquivalents, ceux cités ci-dessus, en forte tension, et d'autres en légère compression, cela conduit à un enrichissement en argent différent pour ces deux types de site et donc à l'existence d'un composé ordonné bi-dimensionnel dans le plan du joint de grains, dans un système ayant pourtant une forte tendance à la séparation de phase en volume! L'approche en champ moyen mène au même résultat et permet de plus d'étudier facilement le comportement du paramètre d'ordre à longue distance caractérisant cet ordre bi-dimensionnel en fonction de la température pour une concentration volumique donnée. Nous obtenons un phénomène ré-entrant, le paramètre d'ordre tendant vers 0 à basse et haute températures et prenant des valeurs non nulles aux températures intermédiaires.

Par ailleurs, l'analyse des résultats Monte-Carlo par le formalisme sur réseau rigide s'est révélée particulièrement fructueuse dans le cas de la ségrégation intergranulaire. Pour l'ensemble des sites du joint de grains, l'enrichissement en argent est quantitativement reproduit par le modèle sur réseau rigide, excepté pour les sites en forte tension du plan du joint de grains. Ces sites, qui sont de loin les plus enrichis en argent, le sont nettement plus dans le formalisme sur réseau rigide que dans les simulations Monte Carlo. Ce désaccord augmentant avec la température, ceci nous a conduit à soupçonner l'existence d'une forte contribution de l'entropie vibrationnelle à l'enthalpie libre de ségrégation sur ces sites, contribution habituellement négligée dans les modélisations analytiques des ségrégations interfaciales. L'estimation de cette entropie vibrationnelle de ségrégation, ΔS^{seg} , mène à une valeur qui réconcilie totalement les résultats des simulations Monte Carlo et ceux du formalisme sur réseau rigide. De plus, pour évaluer correctement ΔS^{seg} , nous avons montré qu'il est nécessaire de tenir compte des couplages entre vibrateurs premiers voisins (ce qui explique l'échec d'approximations simples comme le modèle d'Einstein) et de la dilatation thermique différentielle à proximité du joint de grains (ignorée par les approximations harmonique ou quasi-harmonique homogène).

Fort de l'excellent accord entre résultats issus des simulations Monte Carlo et du formalisme sur réseau rigide incorporant l'entropie vibrationnelle de ségrégation, nous avons utilisé ce dernier pour explorer de façon plus exhaustive les isothermes de ségrégation intergranulaire, *i.e.* la variation des concentrations des sites du joint de grains en fonction de la concentration volumique. Le résultat majeur qui en est ressorti est la mise en évidence d'une transition de phase intergranulaire du premier ordre à **caractère multicouche**. Elle est caractérisée par un saut important des concentrations du plan du joint de grains et des quatre premiers plans de part et d'autre de celui-ci. Ce type de transition, qui n'avait pas encore été décrit à notre connaissance, peut être vu comme une généralisation des isothermes de ségrégation (ou d'adsorption) de Fowler-Guggenheim. Cependant, alors que dans ce cas la transition est provoquée par les interactions **intra-plan** entre atomes ségrégés, ce sont les interactions **inter-plan** qui sont à l'origine du caractère multicouche de la transition observée dans le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$. Le rôle respectif des interactions intra- et inter-plan est en fait déterminé par la densité du plan d'interface. Ainsi, pour des interfaces denses correspondant à des plans de bas indices cristallographiques, les couplages intra-plan dominant et des transitions monocouches sont attendues.

Dans le cas inverse, le caractère multicouche de la transition doit apparaître. Nous avons ainsi vérifié que ce nouveau type de transition n'était pas propre aux joints de grains mais pouvait également apparaître en surface, dès lors que l'orientation de la surface était suffisamment ouverte. Une étude de la surface (310), toujours par le modèle sur réseau rigide, a ainsi révélé l'existence d'une transition de phase multicouche affectant trois plans sous la surface. Il est donc fort probable qu'un tel comportement soit commun à un grand nombre de surfaces vicinales dans les alliages à tendance à la démixtion. Ce résultat est particulièrement intéressant à l'heure où les surfaces vicinales suscitent un intérêt croissant comme moyen de nano-structurer des dépôts.

Nous avons naturellement voulu vérifier si cet aspect multicouche de la ségrégation intergranulaire, prédit par le modèle sur réseau rigide, était confirmé par les simulations Monte Carlo avec déplacements. Ceci a conduit à un résultat assez spectaculaire. Outre l'état obtenu dans nos premières simulations où la ségrégation d'argent est principalement localisée dans le plan du joint de grains, les simulations ont convergé, pour des concentrations volumiques suffisamment élevées, vers un deuxième état, caractéristique d'un phénomène de mouillage. Nous avons ainsi observé l'apparition d'une zone quasiment pure en argent, centrée sur la position initiale du joint de grains, dont l'épaisseur augmente lorsque la concentration volumique, c , tend vers la limite de solubilité. Pour des raisons de temps de calcul, nous n'avons pas cherché à établir la loi de croissance de l'épaisseur avec c mais nous avons détaillé un cas où cette épaisseur a déjà atteint quelques dizaines de plans atomiques.

Ceci nous a permis de mettre en évidence une évolution structurale spectaculaire : la structure atomique initiale du joint de grains disparaît totalement, le précipité d'argent devenant monocristallin ! Ainsi, en augmentant la concentration volumique (ou, de façon équivalente, en diminuant la température), on passe d'un système à une interface (le joint de grains avec enrichissement en argent localisé dans le plan du joint de grains) à un système à deux interfaces (Cu/Ag et Ag/Cu), la région monocristalline quasiment pure en argent correspondant en fait à la solution solide Ag(Cu) du diagramme de phases volumique, métastable pour les différences de potentiel chimique considérées. On a ainsi tous les ingrédients d'un phénomène de mouillage : scission d'une interface initiale en deux interfaces séparées par une phase métastable. Il serait très intéressant de confirmer (ou d'infirmer !) expérimentalement ce phénomène, qui doit avoir des conséquences

importantes, par exemple sur la diffusion intergranulaire. Celle-ci doit en effet être profondément affectée par la transition structurale, les chemins de diffusion rapide le long du joint de grains initial disparaissant, éventuellement remplacés par d'autres le long des interfaces Ag/Cu, pour lesquelles nous avons déterminé les relations d'épitaxie dans ce cas particulier.

Outre son originalité, cette mise en évidence d'un couplage entre mouillage intergranulaire et transition structurale est une belle illustration de la complémentarité des deux approches utilisées dans le présent travail. Au formalisme sur réseau rigide revient le mérite d'avoir décelé l'existence d'un état ségrégré multicouche qui avait échappé aux premières simulations Monte Carlo entreprises, en raison d'un choix d'états initiaux trop restrictif. Inversement, les simulations Monte Carlo ont permis de mettre en évidence la transition structurale attachée à cette ségrégation multicouche, ce qui est naturellement hors de portée d'un modèle sur réseau rigide, ainsi que le phénomène de mouillage subséquent.

En vue de préparer l'étude de l'émergence d'un joint de grains à la surface et également pour comparer ségrégations superficielle et intergranulaire, nous avons aussi entrepris l'étude de la surface (001) dans le même système Cu(Ag). Les simulations Monte Carlo montrent une forte ségrégation d'argent, qui conduit même à un plan de surface quasiment pur en argent pour une concentration volumique suffisamment élevée. De façon assez remarquable, on peut observer à ce stade des éjections spontanées d'atomes d'argent de surface vers des positions d'adatoms. Ceci conduit à l'apparition d'une surstructure cristallographique $c(10 \times 2)$ correspondant à un plan de surface quasi-hexagonal d'argent, en parfait accord avec les résultats expérimentaux. L'apparition de cette surstructure a lieu lors d'une transition de phase du premier ordre, qui s'accompagne d'un saut important de la concentration superficielle. Pour déterminer l'origine de cette transition de phase (cristallographique et/ou chimique), nous avons de nouveau utilisé le formalisme sur réseau rigide. Celui-ci n'est naturellement pas apte à reproduire un changement de structure cristallographique, mais il permet d'étudier séparément la partie basse de l'isotherme de ségrégation superficielle (correspondant à un faible enrichissement en argent et à une surface (1×1)) et sa partie haute (correspondant à un plan de surface quasiment saturé en argent et à une surface $c(10 \times 2)$). Nous avons obtenu de nouveau un accord remarquable entre les résultats de ce modèle et ceux issus des simulations Monte Carlo tant dans la partie basse que dans la partie haute de l'isotherme, confirmant une nouvelle fois l'aptitude

du modèle sur réseau rigide à tenir compte des distorsions de liaison pour autant que les paramètres énergétiques aient été obtenus en tenant compte des relaxations atomiques. Ceci nous a permis de montrer que la transition de phase du premier ordre observée par simulations Monte Carlo est principalement d'origine structurale, l'isotherme obtenue par le formalisme sur réseau rigide étant continue à la température considérée (600 K). Mentionnons cependant qu'à plus basses températures (environ en dessous de 500 K), l'isotherme obtenue sur réseau rigide présente également une discontinuité et il faudrait approfondir cette étude pour savoir si, dans ce cas, la concentration critique de transition correspond à la transition d'origine chimique ou structurale.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le formalisme sur réseau rigide nous a de plus permis de comparer les forces motrices des ségrégations superficielle et intergranulaire. Pour le joint de grains, l'effet de taille est très largement dominant, le soluté, qui correspond dans le cas étudié à l'atome le plus gros (Ag), ségrègeant principalement sur les sites en tension. Dans la limite diluée inverse Ag(Cu), on trouve assez naturellement que le soluté, correspondant alors à l'atome le plus petit (Cu), ségrège principalement sur les sites en compression du joint de grains. Il y a ainsi ségrégation du soluté dans les deux limites diluées et donc une inversion de l'élément ségrégeant avec la concentration volumique.

Pour les surfaces du système considéré, Cu(Ag), l'effet de taille est là-encore dominant, conduisant à la ségrégation du soluté (Ag) qui a un plus grand rayon atomique. Cependant, contrairement au cas du joint de grains, les effets de site et d'alliage représentent maintenant pratiquement la moitié de l'enthalpie de ségrégation. De plus, dans la limite diluée inverse, Ag(Cu), l'effet de taille s'annule pratiquement et l'effet de site devient prépondérant, conduisant à la ségrégation de l'élément ayant la plus faible énergie de surface, qui est encore l'argent. Dans ce cas, il n'y a donc pas inversion de l'élément ségrégeant en fonction de la concentration volumique, contrairement à ce qui se passe dans le joint de grains.

Sur cet exemple précis, nous voyons que l'analyse des forces motrices, rendue possible par le formalisme sur réseau rigide, conduit à des différences qualitatives importantes entre ségrégations superficielle et intergranulaire. Notons de plus que nos résultats ont montré qu'à la trilogie qui pilote la ségrégation superficielle: atomes plus ou moins cohésifs, atomes plus ou moins gros, atomes majoritaires ou minoritaires dans un système

à tendance à l'ordre ou à la séparation de phases, il faut ajouter un quatrième facteur : atomes plus ou moins lourds, en ce qui concerne la ségrégation intergranulaire. En effet, comme nous l'avons vu, la masse intervient dans l'entropie vibrationnelle de ségrégation, qui ne peut être négligée pour la ségrégation intergranulaire, contrairement au cas de la ségrégation superficielle.

La connaissance des ségrégations interfaciales demeurant très incomplète à l'issue du présent travail, les perspectives ne peuvent qu'être fort nombreuses ! Nous distinguerons celles concernant spécifiquement les joints de grains et les surfaces de celles touchant les aspects plus méthodologiques.

Concernant les joints de grains, nous avons déjà mentionné le désordre structural induit par la température vers $0,7T_f$, où T_f est la température de fusion. Il serait intéressant de poursuivre le présent travail au-delà de cette température pour étudier le couplage entre cet effet de la température et la ségrégation intergranulaire. Ceci conduit également vers l'étude de la diffusion intergranulaire et son couplage avec la ségrégation. De ce point de vue, nous avons entrepris tout récemment une étude très préliminaire sur la ségrégation lacunaire tant en surface qu'aux joints de grains [CB+++00], à l'aide du formalisme sur réseau rigide.

Comme nous l'avons fait remarquer dans le dernier chapitre, nous n'avons pas pu détailler les premières étapes (en concentration volumique ou en température) de la ségrégation intergranulaire multicouche par simulations Monte Carlo. La question reste donc ouverte de savoir si le caractère multicouche apparaît lors d'une transition du premier ordre (comme ceci est prédit par le modèle sur réseau rigide) ou de manière continue. De plus, nous ne connaissons pas l'évolution structurale du joint de grains dans ces premières étapes. Ces questions ont naturellement leur pendant cinétique et il sera particulièrement intéressant d'étudier par la suite les éventuelles barrières d'activation séparant les différents états de ségrégation. Il reste également beaucoup de questions ouvertes sur la structure des interfaces créées lors du mouillage. En particulier, peut-on expliquer simplement les relations d'épitaxie observées à l'issue des simulations numériques ? Ces relations dépendent-elles de la taille et de la forme de la boîte de simulation ? De plus, la planéité de ces interfaces est-elle compatible avec la forme d'équilibre attendue pour un précipité d'argent enchâssé entre deux grains de cuivre désorientés l'un par rapport à l'autre ?

Pour les surfaces, le temps nous a manqué pour mener de front les deux approches : formalisme sur réseau rigide et simulations Monte Carlo. Ainsi la prédiction, par le modèle analytique, d'une transition de phase à caractère multicouche pour la surface vicinale (310) mériterait d'être confirmée par des simulations Monte Carlo avec déplacements. En particulier, l'existence d'une transition structurale conjointe est loin d'être à exclure et la vérification expérimentale de tels phénomènes est sûrement plus facile pour une surface que pour un joint de grains !

Si une surface vicinale peut être le siège d'une transition de phase multicouche, il n'en va pas de même pour les surfaces plus denses comme la surface (001) étudiée dans ce travail. Nous avons montré dans l'annexe D que le modèle analytique prévoit dans ce cas une succession de transitions de phase de type "monocouche", *i.e.* affectant pour chacune un seul plan parallèlement à la surface. Or, pour la transition de phase qui affecte le plan de surface, les simulations Monte Carlo ont montré qu'elle doit s'accompagner d'une transition structurale conduisant à la formation d'un plan quasi-hexagonal d'argent (de type (111)) avec expulsion d'atomes de surface vers des positions d'adatoms. Qu'en est-il pour les transitions sur les plans sous-jacents ? Mentionnons que lors des dépôts d'argent sur une face (001) de cuivre, des expériences ont montré que le dépôt des couches successives d'argent se fait selon une orientation (111) [SLB96]. Il est alors tentant de penser que les transitions de phase successives prédites pour la ségrégation par le modèle analytique seront elles aussi accompagnées de transitions structurales transformant des plans (001) de cuivre en plans (111) d'argent. Néanmoins, il est fort probable que la barrière d'activation à franchir soit élevée, barrière quasiment absente des expériences de dépôt ou encore lors de la transition de phase affectant le plan de surface. Dans ces deux derniers cas, l'expulsion d'atomes du plan terminal vers des positions d'adatoms peut se faire facilement, alors que cela n'est probablement pas le cas lors des transitions affectant les plans sous-jacents à la surface dans les isothermes de ségrégation. Il serait donc spécialement intéressant de vérifier ce point par des simulations Monte Carlo.

D'un point de vue méthodologique, l'efficacité de l'approche conjointe formalisme sur réseau rigide/simulations Monte Carlo avec déplacements a fait ses preuves. Cependant, nous voudrions insister sur une approximation assez sévère faite tout au long de ce travail et que nous avons déjà mentionnée dans le chapitre 4, à savoir la non-dépendance des interactions de paire effectives avec les concentrations locales. Ainsi nous nous sommes

contentés de calculer ces interactions dans les limites infiniment diluées tant en volume que près des interfaces. Le bon accord observé entre le calcul analytique et les simulations Monte Carlo tend à prouver que les variations éventuelles de ces interactions avec les concentrations locales ne modifient pas substantiellement les isothermes de ségrégation, mais la généralité de ce résultat n'est pas garantie ! Par ailleurs, l'étude systématique des variations de ces interactions avec l'environnement chimique local est assez fastidieuse... mais une étude ponctuelle pour un système et une interface donnés apporterait déjà d'utiles informations sur ce qui sous-tend ces variations.

Complétons ces perspectives méthodologiques en rappelant l'amélioration proposée pour la méthode de minimisation directe d'énergie libre (*cf* chapitre 4). Au vu de l'échec du modèle d'Einstein pour évaluer correctement l'entropie vibrationnelle de ségrégation, nous suggérons une évaluation mixte de celle-ci faisant intervenir la méthode de récursion pour évaluer les densités locales d'états vibrationnels sur le site central et ses premiers voisins, les contributions des voisins plus lointains pouvant quant à elles être calculées par le modèle d'Einstein.

Nous terminerons ce mémoire en proposant d'autres champs d'application pour la méthode que nous avons développée dans ce présent travail, en nous inspirant des résultats obtenus sur les joints de grains. Ainsi, dans le coeur des dislocations mais également dans les alliages métalliques amorphes où de fortes distorsions de liaison sont présentes, nous suggérons que les phénomènes de ségrégation ou d'ordre local peuvent fortement dépendre de l'entropie vibrationnelle d'une part et des variations des interactions de paire effectives avec l'environnement cristallographique d'autre part. Rappelons en effet sur ce dernier point que nous avons trouvé des changements de signe pour ces interactions entre certains sites du joint de grains, signifiant que l'ordre local peut être totalement modifié par des distorsions de liaison. Autrement dit, une forte tendance à la démixtion en volume peut devenir une tendance à l'ordre dans une région distordue de l'alliage métallique, et inversement !

Annexe A

Calcul des grandeurs vibrationnelles par les méthodes locales

Nous avons rassemblé, dans cette annexe, les grandes lignes du calcul de la densité locale d'états vibrationnels dans un cristal par les méthodes exacte et approchée. Nous avons vu, au chapitre 2, comment évaluer les grandeurs vibrationnelles [équations (2.31) à (2.33)] à partir de la densité totale d'états vibrationnels, $n(\nu)$. Rappelons que cette dernière est déterminée par l'équation du mouvement :

$$M_n \ddot{u}_{n\alpha} = F_{n\alpha} = -\frac{\partial U}{\partial u_{n\alpha}} = -\sum_{m,\beta} \Phi_{n\alpha m\beta}^0 u_{m\beta}, \quad (\text{A.1})$$

où $u_{n\alpha}$ est le déplacement de l'atome n dans la direction $\alpha=(x, y \text{ ou } z)$, $\ddot{u}_{n\alpha}=\partial^2 u_{n\alpha}/\partial t^2$, Φ^0 est la matrice des constantes de force, U est l'énergie potentielle du cristal, $F_{n\alpha}$ est la force exercée sur l'atome n dans la direction α et M_n est la masse de l'atome n . Cherchant les solutions de la forme $u_{n\alpha}(t)=\frac{1}{\sqrt{M_n}}\tilde{u}_{n\alpha}\exp(2i\pi\nu t)$, (A.1) devient :

$$\nu^2 \tilde{u}_{n\alpha} = \sum_{m,\beta} D_{n\alpha m\beta}^0 \tilde{u}_{m\beta}, \quad (\text{A.2})$$

où $D_{n\alpha m\beta}^0 = \frac{\Phi_{n\alpha m\beta}^0}{4\pi^2 \sqrt{M_n M_m}}$ est la matrice dynamique ($3N_{at} \times 3N_{at}$), si N_{at} est le nombre total d'atomes. Les modes normaux du système, ν_η^2 , sont obtenus en diagonalisant (A.2). La densité totale d'états vibrationnels, $N(\nu^2)$, exprimée comme une fonction de ν^2 , est alors

donnée par :

$$N(\nu^2) = \sum_{\eta} \delta(\nu^2 - \nu_{\eta}^2) = \frac{n(\nu)}{2\nu}. \quad (\text{A.3})$$

La diagonalisation de (A.2) est une opération qui demande rapidement des temps de calcul et des tailles mémoire très importants, rendant cette méthode peu adaptée à l'étude de grands systèmes. Dans notre cas où $N_{at}=7560$ atomes, la matrice dynamique représente un tableau (22680×22680), soit un espace mémoire global durant le calcul de 4,12 Go. De plus, partant de l'idée que la ségrégation interfaciale est un phénomène localisé, nous sommes intéressés par les grandeurs vibrationnelles locales qui sont obtenues, par cette méthode, en projetant la densité totale d'états vibrationnels sur le site considéré. On comprend alors que la diagonalisation directe n'est pas la technique la mieux adaptée à ce genre d'étude. En revanche, il existe des méthodes locales qui permettent l'évaluation directe de la densité locale d'états vibrationnels en s'affranchissant du calcul complet.

A.1 La méthode de récursion

A.1.1 Détermination de la densité locale d'états vibrationnels

Par analogie avec les densités locales d'états électroniques dans l'approximation des liaisons fortes, nous pouvons décomposer la densité totale d'états vibrationnels en une somme de densités d'états vibrationnels locales (sur un site n) et partielles (le long d'une direction α) [HH+94], $N_{n\alpha}(\nu^2)$:

$$N(\nu^2) = \sum_{n\alpha} N_{n\alpha}(\nu^2) \text{ avec } N_{n\alpha}(\nu^2) = \sum_{\eta} |\tilde{u}_{n\alpha}^{\eta}|^2 \delta(\nu^2 - \nu_{\eta}^2), \quad (\text{A.4})$$

où $\tilde{u}_{n\alpha}^{\eta}$ est la composante α du vecteur de déplacement généralisé de l'atome n dans le $\eta^{ème}$ mode normal. $N_{n\alpha}(\nu^2)$ est reliée à l'élément de matrice diagonal, $G_{nn}^{\alpha\alpha}(\nu^2)$, de l'opérateur de Green $G(\nu^2) = (\nu^2 I - D^0)^{-1}$, où I est la matrice unité, par la relation [TD85] - [DKR97] :

$$N_{n\alpha}(\nu^2) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \text{Im} \langle n\alpha | \frac{1}{(\nu^2 + i\varepsilon)I - D^0} | n\alpha \rangle. \quad (\text{A.5})$$

$|n\alpha\rangle$ est la composante α de l'état vibrationnel de l'atome n . De façon similaire, nous pouvons définir la densité locale partielle d'états vibrationnels (Local Phonon Density of

States, L.P.D.S.) :

$$n_{n\alpha}(\nu) = 2\nu N_{n\alpha}(\nu^2) \text{ et } n(\nu) = \sum_{n\alpha} n_{n\alpha}(\nu). \quad (\text{A.6})$$

$G_{nn}^{\alpha\alpha}(\nu^2)$, et ainsi $n_{n\alpha}(\nu)$, peut être calculé par la méthode de résolution des fractions continues [TD85] :

$$G_{nn}^{\alpha\alpha}(\nu^2) = \frac{1}{\nu^2 - a_1 - \frac{b_1}{\nu^2 - a_2 - \frac{b_2}{\nu^2 - a_3 \dots}}}, \quad (\text{A.7})$$

où les coefficients (a_L, b_L) sont obtenus par une technique de tridiagonalisation, nommée méthode de récursion [HHK72] - [K80]. Ces coefficients, encore appelés "étages de récursion", proviennent d'opérations successives de D^0 sur le vecteur initial $|n\alpha\rangle$ et décrivent les interactions entre les atomes d'un amas de plus en plus grand centré autour de l'atome n . En pratique, seule une quantité finie N_L de coefficients est calculée, correspondant à un amas d'atomes de taille finie, dont les bords sont atteints après N_L opérations successives à partir de l'atome central n , l'extension spatiale d'une opération de D^0 étant limitée à la portée des constantes de force. Au-delà de ce niveau, les coefficients sont remplacés par leurs valeurs asymptotiques, a_∞ et b_∞ (figure A-1), reliées à la largeur de bande de la densité locale d'états vibrationnels portée par l'intervalle $[0, \nu_{\max}]$, $\nu_{\max}$ étant la fréquence de vibration maximale [TD85]. Ainsi, on a

$$a_\infty = 2\sqrt{b_\infty} \text{ et } \nu_{\max} = 2(b_\infty)^{\frac{1}{4}} = \sqrt{2a_\infty}. \quad (\text{A.8})$$

Comme le rayon de coupure du potentiel interatomique est pris égal à la distance entre quatrièmes voisins d'un réseau c.f.c. ($=\sqrt{2}a$, a étant le paramètre de maille), la portée théorique des constantes de forces, due au caractère à N -corps du potentiel, s'étend jusqu'aux seizièmes voisins ($=2\sqrt{2}a$) [W91]. Cependant, une portée aussi grande conduit à des problèmes de mémoire importants dans la méthode de récursion [N94]. Au vu de la forte décroissance de $\Phi_{n\alpha m\beta}^0$ avec la distance (tableau A.1), nous avons choisi de tronquer les constantes de force entre les deuxièmes et les troisièmes voisins, *i.e.* à $r_{cf}=1,12a$. Nous avons vérifié que, malgré cette tronquature, la règle d'invariance par translation

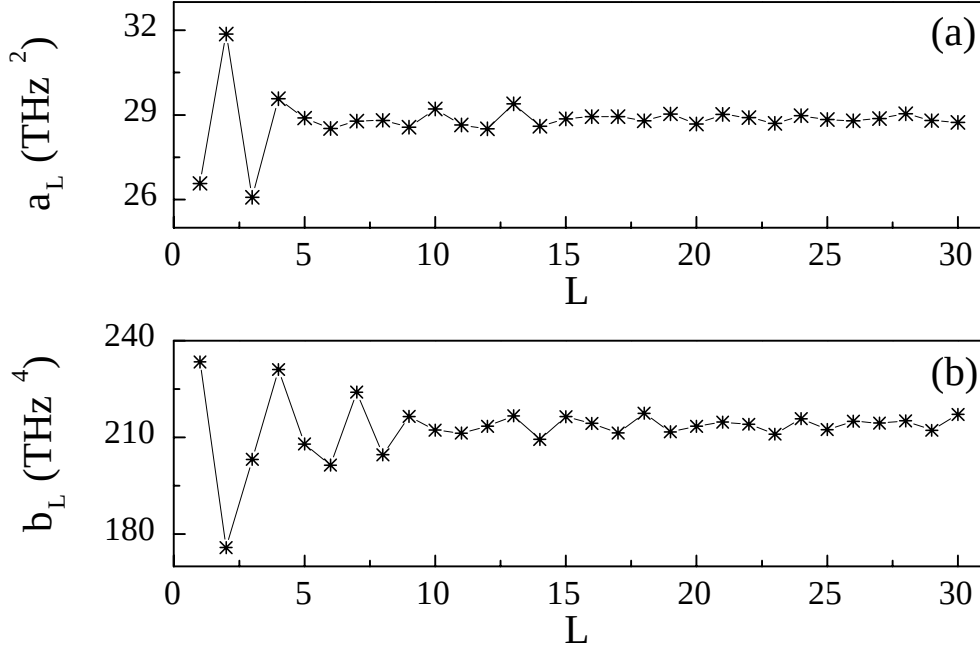


Figure A-1: Coefficients a_L (a) et b_L (b) de la fraction continue $G_{nn}^{\alpha\alpha}(\nu^2)$ en fonction de l'étage de récursion L . Les coefficients sont obtenus avec des constantes de force tronquées entre deuxièmes et troisièmes voisins pour un site du cuivre en volume. Au-delà de $L=10$, (a_L, b_L) ont atteint leurs valeurs asymptotiques (a_∞, b_∞) .

[MM+71] :

$$\sum_{m, r_{nm} < r_{ccf}} \Phi_{n\alpha m\beta}^0(r_{nm}) = 0 \quad (\text{A.9})$$

est correctement vérifiée dans le volume (tableau A.1), ainsi que pour la zone proche de l'interface.

Cependant, ce faible écart à la règle d'invariance par translation peut dégrader la première égalité de l'équation (A.8). De plus, à proximité des interfaces, les sites en compression, s'ils existent, peuvent induire l'apparition d'états vibrationnels en dehors du support de bande de volume, *i.e.* au-delà de $\nu_{\max}$. Nous avons donc choisi de fixer la borne supérieure de la bande de phonons à $2(b_\infty + \varepsilon_b)^{\frac{1}{4}}$, avec $\varepsilon_b \geq 0$, a_∞ et b_∞ étant déterminés préalablement et séparément dans le métal pur sans interface (figure A-1). Dans

couronne R	0	1	2	3	4	5	6	7	8
M_R	66,6	19,1	0,6	0,2	0,3	0,06	0,02	0,01	0,004
ΔD_R	-	2,7	0,9	1,9	0,7	0,7	0,3	0,2	0,02

Tableau A.1: M_R est la valeur maximale (en valeur absolue) des éléments $\Phi_{n\alpha m\beta}^0$ de la matrice des constantes de force pour un site de cuivre en volume, les atomes m appartenant à la couronne des R -ièmes voisins de l'atome n . Le terme $R=0$ correspond au terme intra-site $\Phi_{n\alpha n\beta}^0$. ΔD_R est la déviation maximale (en valeur absolue) à la règle d'invariance par translation (voir éq. A.9) quand R est la dernière couronne considérée dans le calcul des constantes de force. Toutes ces grandeurs sont exprimées en 10^{24} J.m⁻².

cette définition, la bande de phonons est portée par l'intervalle $\left[0, 2(b_\infty + \varepsilon_b)^{\frac{1}{4}}\right]$, le centre de bande, $\sqrt{a_\infty/2}$, étant fixé.

A.1.2 Prolongement de la fraction continue

Nous avons vu que pour simuler un amas infini d'atomes, on suppose qu'après un étage L_∞ de récursion, les coefficients (a_L, b_L) sont constants et égaux à (a_∞, b_∞) . La fraction continue infinie (éq. A.7) est ainsi représentée par une fraction continue tronquée à laquelle on a rajouté une terminaison, $T(z)$, où $z = \nu^2 + i\varepsilon$:

$$G_{nn}^{\alpha\alpha}(z) = \frac{1}{z - a_1 - \frac{b_1}{z - a_2 - \frac{b_2}{z - a_3 - \frac{b_3}{\dots - b_n T(z)}}}}, \quad (\text{A.10})$$

avec la condition sur la terminaison $T(z)$:

$$T(z) = \frac{1}{z - a_\infty - b_\infty T(z)}. \quad (\text{A.11})$$

On obtient alors deux solutions pour $T(z)$:

$$t^+(z) = \frac{1}{2b_\infty} \left(z - a_\infty + \sqrt{(z - a_\infty)^2 - 4b_\infty} \right) \quad (\text{A.12})$$

et

$$t^-(z) = \frac{1}{2b_\infty} \left(z - a_\infty - \sqrt{(z - a_\infty)^2 - 4b_\infty} \right).$$

Pour que $G_{nn}^{\alpha\alpha}(z)$ soit une fonction de Hergoltz [ST50], il faut la condition :

$$\text{Im}(z) \leq 0 \iff \text{Im}[G_{nn}^{\alpha\alpha}(z)] \geq 0.$$

On retient donc la terminaison $T(z)=t^-(z)$. La propriété de Hergoltz de $G_{nn}^{\alpha\alpha}(z)$ garantit aux pôles (ou coupures) d'appartenir à l'axe réel [HHK72]. Finalement, en développant $t^-(z)$ et en considérant sa limite lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$, la terminaison s'écrit en fonction de ν^2 uniquement :

$$t^-(\nu^2) = \frac{1}{2b_\infty} \left(\nu^2 - a_\infty - i\sqrt{4b_\infty - (\nu^2 - a_\infty)^2} \right). \quad (\text{A.13})$$

A.2 De la récursion au modèle d'Einstein

La connaissance du coefficient a_1 , égal au premier moment de $N_{n\alpha}(\nu^2)$ et ainsi au deuxième moment de $n_{n\alpha}(\nu)$ [HH+94], permet de faire le rapprochement avec le modèle d'Einstein [W91], encore appelé approximation harmonique locale [LNS89] - [RS93] - [NS95]. L'idée de départ de ce modèle et de ses extensions est d'ignorer les corrélations de mouvement des atomes entre les différents sites. Autrement dit, chaque atome est considéré comme un oscillateur indépendant. La densité locale d'états vibrationnels d'Einstein, $n_n^E(\nu)$, s'écrit alors :

$$n_n^E(\nu) = \sum_{\gamma} \delta(\nu - \nu_{n\gamma}), \quad (\text{A.14})$$

où les trois fréquences d'Einstein, $\nu_{n\gamma}$ avec $\gamma=(x, y \text{ ou } z)$, associées à l'atome n sont obtenues en diagonalisant la matrice dynamique intra-site (3×3) $D_{n\alpha n\beta}^0$. Bien qu'il existe quelques différences subtiles entre l'approximation harmonique locale [LNS89] - [RS93] - [NS95] et l'approximation au second moment de la densité d'états vibrationnels [S88] - [S89] - [S92] - [F94], toutes ces approches sont globalement équivalentes à la méthode de récursion limitée à l'évaluation du premier coefficient a_1 , qui lui aussi ne dépend que de la matrice dynamique intra-site [HH+94].

En injectant $n_n^E(\nu)$ dans l'équation (2.32) et en appliquant l'approximation classique "haute température", l'expression de l'entropie locale d'Einstein, S_n^E , est alors :

$$S_n^E = k_B \sum_{\gamma} \left[1 + \ln \left(\frac{k_B T}{h \nu_{n\gamma}} \right) \right]. \quad (\text{A.15})$$

En détaillant l’expression des fréquences d’Einstein :

$$\nu_{n\gamma} = \sqrt{\frac{\tilde{\Phi}_{n\gamma n\gamma}^0}{4\pi^2 M_n^2}}, \quad (\text{A.16})$$

où $\tilde{\Phi}^0$ est la matrice des constantes de force exprimée dans sa base propre, il est intéressant de remarquer que la masse de l’atome n’intervient pas lorsque la grandeur recherchée fait intervenir une double différence, comme dans le cas de l’entropie vibrationnelle de ségrégation ΔS_n^{seg} , puisque les masses interviennent dans le logarithme népérien et donc s’annulent deux à deux.

A.3 Précautions à prendre

Dans cette partie, nous désirons préciser deux principaux aspects techniques, l’un concernant l’évaluation de l’entropie vibrationnelle d’excès (§A.3.1), l’autre se rapportant au calcul des parcours quadratiques moyens par simulations Monte Carlo dans le cas du joint de grains (§A.3.2).

A.3.1 Optimisation du volume d’excès pour le calcul de l’entropie vibrationnelle d’excès

Une évaluation correcte de l’entropie vibrationnelle d’excès nécessite une détermination très précise du volume d’excès, Ω^{exc} , du joint de grains. Pour illustrer ce point, nous utilisons une autre méthode classique de détermination du volume d’excès que celle présentée §3.1.1. Celle-ci consiste à remplacer l’optimisation de la translation rigide perpendiculaire au plan d’interface à $T=0$ K (direction x) par celle de la taille globale de la boîte de simulation le long de cette même direction x , toujours à $T=0$ K. Dans cette dernière méthode, le volume d’excès est initialement distribué de manière homogène dans la boîte de simulation et doit être concentré sur la région du joint de grains par l’algorithme de relaxation (ici, la dynamique moléculaire trempée). Cependant, une simulation de dynamique moléculaire trempée est toujours arrêtée lorsque la force maximale (en valeur absolue) est inférieure à une valeur arbitraire, prise très faible. Ceci peut conduire à une mauvaise répartition du volume d’excès dans la boîte de simulation et, dans le cas présent, à une surestimation du volume d’excès du joint de grains. L’expansion nette des

deux grains, $\Delta x = l - l_0$, comme il est défini dans [CSV89], l (resp. l_0) étant la distance entre deux plans de volume de part et d'autre de l'interface après (resp. avant) optimisation du volume d'excès, est alors égale à $-0,15 \text{ \AA}$ pour la première méthode (optimisation de la translation intergranulaire) et à moins de $10^{-3} \text{ \AA}$ pour la seconde (optimisation de la taille de la boîte de simulation). Toutefois, l'énergie interne d'interface, $\gamma = \sum_p \Delta H_p^{exc}$, reste très similaire entre les deux approches (la différence étant inférieure à 10 mJ.m^{-2} , soit 1% de γ) et converge très rapidement en fonction de la distance au plan du joint de grains (figure A-2). Inversement, la légère surestimation du volume d'excès conduit à une forte surestimation de l'entropie vibrationnelle d'excès ($1,1 k_B.\text{motif}^{-1}$ soit 30% de ΔS_C^{exc}) et à une mauvaise convergence de ΔS_C^{exc} en fonction de la distance au plan du joint de grains (figure A-2). Celle-ci est décelable sur la figure (A-2) par la non superposition des triangles $\triangle$ et ∇ représentant les résultats de chacune des deux méthodes. L'écart semble faible sur chaque plan, mais la somme sur tous les plans impliqués conduit au fort écart décrit ci-dessus. Cette dépendance de ΔS_C^{exc} avec le volume d'excès rappelle celle observée pour l'entropie vibrationnelle de formation d'une lacune en fonction des conditions de simulation (pression constante, volume atomique constant ou volume total constant) [W91].

A.3.2 Détermination du parcours quadratique moyen par simulations Monte Carlo

Par définition, les translations globales de réseau ne doivent pas être prises en compte dans le calcul de cette grandeur. Dans notre cas, la manière dont nous optimisons le volume total du système en présence d'un joint de grains (*i.e.* en proposant des translations rigides perpendiculairement au plan de l'interface) rend le problème un peu plus complexe. En effet, nous avons deux cristaux translatés en sens opposé lorsqu'une variation de volume est acceptée. Si r_n^α est la norme du déplacement de l'atome n dans la direction α , R_n^α la norme du déplacement de l'atome n dans la direction α après un micropas Monte Carlo (déplacement + translation rigide), $\langle u_n^2 \rangle_\alpha$ son déplacement quadratique moyen le long de α , $\langle U_n^2 \rangle_\alpha$ la moyenne quadratique de ses déplacements le long de α et t_i^α la norme de la translation au micropas Monte Carlo i dans la direction α , les simulations Monte Carlo

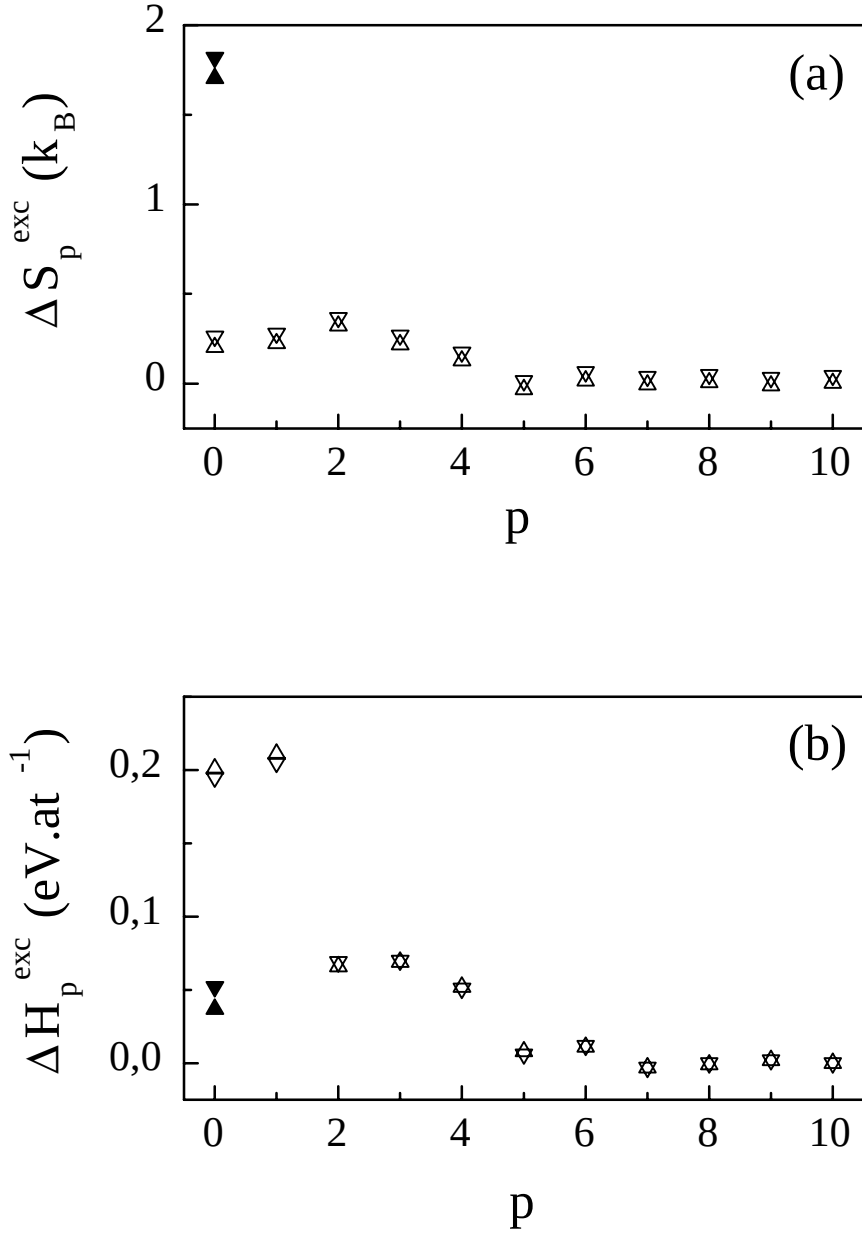


Figure A-2: Profils d'entropie vibrationnelle d'excès et d'enthalpie d'excès pour la structure C du joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ dans le cuivre pur : (a) ΔS_p^{exc} vs plan p et (b) ΔH_p^{exc} vs plan p . La détermination du volume d'excès de l'interface est réalisée à $T=0$ K en optimisant la translation rigide perpendiculaire au plan du joint de grains ($\triangle$) ou la taille globale de la boîte de simulation le long de la direction x (∇). Pour $p=0$, le site de type 0 (resp. 0') est représenté en symboles pleins (resp. vides). ΔS_p^{exc} est calculée à $T=600$ K dans l'approximation harmonique par la méthode de récursion.

donnent alors accès à :

$$\langle U_n^2 \rangle_\alpha = \langle (R_n^\alpha)^2 \rangle - \langle R_n^\alpha \rangle^2. \quad (\text{A.17})$$

En développant cette expression, on obtient :

$$\langle U_n^2 \rangle_\alpha = \langle u_n^2 \rangle_\alpha + 2 [\langle r_n^\alpha \cdot t_i^\alpha \rangle - \langle r_n^\alpha \rangle \cdot \langle t_i^\alpha \rangle] + \langle (t_i^\alpha)^2 \rangle - \langle t_i^\alpha \rangle^2. \quad (\text{A.18})$$

Ainsi, si l'amplitude des translations rigides est constante, tous les termes qui font intervenir t_i^α s'annulent deux à deux. Ce n'est pas le cas de nos simulations et le calcul exact des déplacements quadratiques moyens est donc :

$$\langle u_n^2 \rangle_\alpha = \langle U_n^2 \rangle_\alpha - 2 [\langle r_n^\alpha \cdot t_i^\alpha \rangle - \langle r_n^\alpha \rangle \cdot \langle t_i^\alpha \rangle] - \langle (t_i^\alpha)^2 \rangle + \langle t_i^\alpha \rangle^2. \quad (\text{A.19})$$

Annexe B

Histoire de potentiel chimique

La ségrégation interfaciale est un phénomène caractérisé par un enrichissement local en un des constituants d'un alliage $A_{1-c}B_c$, c étant la concentration en élément B. Son étude implique alors de suivre l'évolution de la concentration dans la zone proche de l'interface relativement à celle du volume. Les simulations Monte Carlo réalisées dans l'ensemble grand canonique réduit (ou pseudo-grand canonique) conviennent très bien à ce type d'étude, la caractéristique essentielle de cet ensemble étant de permettre d'équilibrer ces concentrations par l'intermédiaire de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$. Cependant, pour les alliages à forte tendance à la démixtion en volume (comme le système Cu-Ag), une concentration importante à l'interface est généralement obtenue, la concentration volumique restant très faible. Ainsi, pour un même $\Delta\mu$, l'équilibre des concentrations est beaucoup plus rapidement atteint dans la région proche de l'interface que dans celle du volume. De plus, ces faibles concentrations volumiques sont difficiles à évaluer avec précision par simulations Monte Carlo. Pour illustrer ceci, nous allons prendre un exemple : on considère une boîte de 10000 atomes dans laquelle on désire équilibrer une concentration $c=10^{-7}$ en B. Or, la présence d'un seul atome B dans cette boîte donne $c=1.10^{-4}$. Ceci signifie que, pour équilibrer la zone de volume à la concentration désirée, cet événement ne doit se produire qu'une seule fois tous les 10^3 macropas. Ces simulations conduisent donc à des temps de calcul très importants pour obtenir une précision acceptable. Rappelons que, dans le cas des alliages à forte tendance à la démixtion, le problème de ces faibles concentrations volumiques est rencontré dès qu'on réalise des études à température ambiante ou dans la limite diluée de l'alliage. L'idée est alors d'obtenir une relation analytique $c=f(\Delta\mu)$, qui sera surtout utile dans la limite diluée.

Si l'on se place dans cette limite, l'approximation de champ moyen doit alors être exacte, du moins dans le formalisme sur réseau. Cependant, lorsque la différence de taille entre les rayons atomiques des constituants de l'alliage est importante, on peut s'attendre à ce que le rôle des relaxations (présentes dans les simulations Monte Carlo) soit important.

B.1 Qu'est-ce que le potentiel chimique ?

Dans une approche sur réseau rigide, l'expression de l'énergie libre dans l'approximation de champ moyen s'écrit :

$$F = \sum_R Z_R^{tot} \left\{ \frac{N_A}{2} V_R^{AA} + \frac{N_B}{2} V_R^{BB} - \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} V_R \right\} + k_B T \left[N_A \ln \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \right] \quad (B.1)$$

où N_A (resp. N_B) est la quantité de A (resp. B) avec $N_A + N_B = N$, nombre total d'atomes du système et Z_R^{tot} est le nombre total de R -ièmes voisins ; $V_R = \frac{1}{2}(V_R^{AA} + V_R^{BB} - 2V_R^{AB})$. Par définition des potentiels chimiques $\mu_i = (\partial F / \partial N_i)_{N_{j \neq i}}$, on en déduit l'expression de la différence de potentiel chimique sur réseau rigide dans l'approximation de champ moyen :

$$\Delta\mu_{CM} = \sum_R \left\{ \frac{Z_R^{tot}}{2} (V_R^{BB} - V_R^{AA}) - Z_R^{tot} \frac{N_A^2 - N_B^2}{(N_A + N_B)^2} V_R \right\} + k_B T \ln \frac{N_B}{N_A}. \quad (B.2)$$

Partant de cette expression et en posant $c = N_B / (N_A + N_B)$, concentration en B de l'alliage, on a :

$$\Delta\mu_{CM} = \sum_R \left\{ \frac{Z_R^{tot}}{2} (V_R^{BB} - V_R^{AA}) - (1 - 2c) Z_R^{tot} V_R \right\} + k_B T \ln \frac{c}{1 - c}. \quad (B.3)$$

Si on identifie le terme $\sum_R Z_R^{tot} V_R^{ii} / 2$ à l'énergie de cohésion de l'élément i , on obtient :

$$\Delta\mu_{CM} = E_{coh}^B - E_{coh}^A - (1 - 2c) \sum_R Z_R^{tot} V_R + k_B T \ln \frac{c}{1 - c}. \quad (B.4)$$

On peut alors comparer les $\Delta\mu$ obtenus par simulations Monte Carlo à ceux obtenus en champ moyen dans l'approche sur réseau à une concentration donnée située dans la solution solide Cu(Ag) (tableau B.1).

	c	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$T=600$ K	$\Delta\mu_{CM}$	0,25	0,28	0,32
	$\Delta\mu_{MC}$	0,35	0,40	0,45
	$\Delta(\Delta\mu)$	0,10	0,12	0,13
	c	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
$T=900$ K	$\Delta\mu_{CM}$	0,31	0,35	0,41
	$\Delta\mu_{MC}$	0,35	0,40	0,45
	$\Delta(\Delta\mu)$	0,04	0,05	0,04

Tableau B.1: Comparaison entre les potentiels chimiques obtenus par simulations Monte Carlo, $\Delta\mu_{MC}$, et dans l'approche sur réseau, $\Delta\mu_{CM}$, pour une même concentration volumique à deux températures différentes. $\Delta(\Delta\mu) = \Delta\mu_{MC} - \Delta\mu_{CM}$. Toutes ces valeurs sont exprimées en eV.

On s'aperçoit alors qu'il existe un décalage en potentiel chimique $\Delta(\Delta\mu)$ entre les deux méthodes employées. Ce décalage s'avère pratiquement indépendant de la concentration volumique (dans la limite diluée), mais semble légèrement dépendre de la température.

B.2 D'où provient le décalage entre approche sur réseau rigide et simulations Monte Carlo avec déplacements ?

Pour répondre à cette question, commençons par montrer que la différence de potentiel chimique calculée dans la limite infiniment diluée, $\Delta\mu_{0K}$, en relaxant le système à $T=0$ K, est égale au bilan d'énergie entre un système initialement pur en élément A ($E_{initial}$) et un système contenant un soluté B (E_{final}). En ne considérant que les énergies de liaisons perturbées par l'échange A→B (soit le site lui-même et ses voisins), on a :

$$E_{final} = \sum_R \left\{ \frac{Z_R^{tot}}{2} V_R^{AB} + \frac{Z_R^{tot}}{2} [V_R^{AB} + (Z_R^{tot} - 1) V_R^{AA}] \right\} \quad (B.5)$$

$$E_{initial} = \sum_R \left\{ \frac{Z_R^{tot}}{2} V_R^{AA} + \frac{Z_R^{tot}}{2} (Z_R^{tot} V_R^{AA}) \right\}. \quad (B.6)$$

On en déduit le bilan d'énergie, ΔE :

$$\Delta E = E_{final} - E_{initial} = \sum_R \left\{ Z_R^{tot} (V_R^{AB} - V_R^{AA}) \right\}. \quad (B.7)$$

On montre alors simplement que ce bilan d'énergie correspond bien à $\Delta\mu_{0K}$ en négligeant les termes dépendant de c et T dans l'équation (B.3). Cependant, dans l'approche sur réseau rigide, on ne connaît que l'interaction de paire effective d'alliage $V_R = \frac{1}{2}(V_R^{AA} + V_R^{BB} - 2V_R^{AB})$ dérivée du potentiel interatomique. Afin de pouvoir comparer les valeurs obtenues par ces deux approches on utilise donc :

$$\Delta\mu_{CM} = \sum_R \{ Z_R^{tot} (V_R^{AB} - V_R^{AA}) \} = \sum_R \left\{ \frac{Z_R^{tot}}{2} (V_R^{BB} - V_R^{AA}) - Z_R^{tot} V_R \right\}, \quad (\text{B.8})$$

en identifiant de nouveau $\sum_R Z_R^{tot} V_R^{ii}/2$ à l'énergie de cohésion de l'élément i à son paramètre de réseau. Les résultats sont présentés dans le tableau (B.2).

	Cu(Ag)	Ag(Cu)
$\Delta\mu_{CM}$	0,91	-0,30
$\Delta\mu_{0K}$	1,10	-0,09
$\Delta(\Delta\mu)$	0,19	0,21

Tableau B.2: Comparaison entre les potentiels chimiques obtenus par dynamique moléculaire trempée à $T=0$ K, $\Delta\mu_{0K}$, et dans l'approche sur réseau, $\Delta\mu_{CM}$, toujours à $T=0$ K. $\Delta(\Delta\mu) = \Delta\mu_{0K} - \Delta\mu_{CM}$. Toutes ces valeurs sont exprimées en eV.

Même dans la limite infiniment diluée à température nulle, il existe un décalage de potentiel chimique entre les deux méthodes ! En fait, ce décalage provient essentiellement du fait que V_R^{BB} a été évaluée au paramètre de B dans l'équation (B.8), alors que le formalisme sur réseau rigide devrait faire appel à un V_R^{BB} au paramètre de A.

Remarquons alors que l'intervention de ce même terme V_R^{BB} , soit au paramètre du réseau de B, soit à celui de A, est à l'origine de l'écart observé entre l'enthalpie de mise en solution et $-\sum_R Z_R^{tot} V_R$. Pour montrer cela, rappelons la définition de l'enthalpie de mise en solution, ΔH_{dis} :

$$\Delta H_{dis} = \Delta E - (E_{coh}^B - E_{coh}^A) \quad (\text{B.9})$$

où ΔE est le bilan d'énergie défini précédemment (équation B.7) et E_{coh}^A (resp. E_{coh}^B) est l'énergie de cohésion de l'élément A (resp. B) à son paramètre de réseau. Sur réseau rigide, en remplaçant les termes de l'équation (B.9) par leurs expressions faisant intervenir les V_R^{ij} , on obtient :

$$\Delta H_{dis} = - \sum_R Z_R^{tot} V_R. \quad (\text{B.10})$$

En fait, d'après les équations (B.8) et (B.9),

$$\Delta H_{dis} = \Delta E - \sum_R Z_R^{tot} V_R - \Delta \mu_{CM}. \quad (B.11)$$

On en déduit donc :

$$\Delta (\Delta \mu) = \Delta \mu_{0K} - \Delta \mu_{CM} = \Delta H_{dis} + \sum_R Z_R^{tot} V_R, \quad (B.12)$$

ce qui est bien vérifié dans le tableau suivant (toutes les grandeurs sont exprimées en eV) :

	ΔH_{dis}	$\sum_R Z_R^{tot} V_R$	$\Delta H_{dis} + \sum_R Z_R^{tot} V_R$	$\Delta (\Delta \mu)$
Cu(Ag)	0,55	-0,37	0,18	0,19
Ag(Cu)	0,46	-0,25	0,22	0,21

La valeur du décalage $\Delta (\Delta \mu)$ peut ainsi être évaluée lorsque c et T tendent vers 0. Plus généralement, à température finie, il faut tenir compte de l'éventuelle variation des grandeurs énergétiques avec la température et introduire la contribution de l'entropie vibrationnelle de mise en solution, ΔS_{dis} . Ainsi, l'équation (B.12) devient :

$$\Delta (\Delta \mu) = \Delta H_{dis} (T) + \sum_R Z_R^{tot} V_R (T) - T \Delta S_{dis} \quad (B.13)$$

Afin d'évaluer cette influence de la température, nous avons calculé les différentes contributions pour la solution solide Cu(Ag) à $T=600$ K :

- par simulations Monte Carlo nous avons vérifié que l'enthalpie de mise en solution de l'argent dans le cuivre et les interactions de paire effectives ne varient pas de façon cruciale avec la température. Nous conserverons donc les valeurs obtenues à $T=0$ K.
- L'entropie vibrationnelle de mise en solution de l'argent dans le cuivre a été évaluée dans l'approximation quasi-harmonique inhomogène et sa valeur est : $\Delta S_{dis}=1,13 k_B$.

En utilisant (B.13), on obtient alors $\Delta (\Delta \mu)=0,12$ eV, résultat en parfait accord avec l'évaluation obtenue par le diagramme de phases volumique (*cf* tableau B.1).

B.3 Morale de l'histoire

Dans les milieux dilués, alors que sur réseau rigide $\Delta\mu_{MC}(c, T)=\Delta\mu_{CM}(c, T)$, la prise en compte des relaxations conduit à, $\Delta\mu_{MC}(c, T)=\Delta\mu_{CM}(c, T)+A(T)$, l'expression de $A(T)$ étant donnée par (B.13). On a alors $\Delta\mu_{CM}(c, T)=\Delta\mu_{MC}(c, T)-A(T)$, ce qui permet de comparer les isothermes de ségrégation obtenues par simulations Monte Carlo et par le T.B.S.M.A. - I.M. dans la limite très diluée de l'alliage, *i.e.* pour des valeurs de concentration volumique difficilement accessibles avec une bonne précision par les simulations Monte Carlo.

Annexe C

Modèle sur réseau rigide et surstructure

L'objectif de cette annexe est de montrer comment obtenir une expression plus générale des isothermes de ségrégation de manière à pouvoir intégrer la formation d'une surstructure, phénomène caractérisé par un changement de l'environnement cristallographique et une variation du nombre de sites du plan de surface par rapport à un plan de volume. Par ailleurs, les grandeurs énergétiques du modèle sont modifiées avec l'apparition d'une surstructure et certaines corrections doivent être apportées à leurs évaluations directes pour se ramener au cas usuel de la limite infiniment diluée.

C.1 Prise en compte de la surstructure dans les isothermes de ségrégation

Partant de l'Hamiltonien d'Ising effectif appliqué à un alliage $A_{1-c}B_c$

$$H^{eff}(\{p_n\}) = H_0^{eff} + \sum_n p_n \left(h_n^{eff} + h_n^{el} - \sum_{m \neq n} V_{nm} \right) + \sum_{n, m \neq n} p_n p_m V_{nm} \quad (C.1)$$

où H_0^{eff} est l'énergie interne du milieu désordonné pris comme référence, $p_n = p_n^B = 1 - p_n^A$ est le facteur d'occupation du site n ,

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

$$V_{nm} = \frac{1}{2} (V_{nm}^{AA} + V_{nm}^{BB} - 2V_{nm}^{AB}) \quad (\text{C.3})$$

et h_n^{el} caractérise l'effet de taille dû à la différence de taille entre les deux constituants, l'énergie interne de l'alliage, après traitement de l'Hamiltonien en champ moyen, s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle H^{eff}(\{c_p\}) \rangle = & H_0^{eff} + \sum_p N_p c_p \left(h_p^{eff} + h_p^{el} - \sum_R \sum_{p'=-q}^{p'=+q} Z_R^{p,p+p'} V_R^{p,p+p'} \right) \\ & + \sum_R \left\{ \sum_p \sum_{p'=-q}^{p'=+q} Z_R^{p,p+p'} V_R^{p,p+p'} (N_p c_p c_{p+p'} + N_{p+p'} c_p c_{p+p'}) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

N_p est le nombre d'atomes du plan p , c_p est la concentration en B du plan p , $Z_R^{p,p+p'}$ est le nombre de R -ièmes voisins entre les plans p et $p+p'$, et $V_R^{p,p+p'}$ est l'interaction de paire effective entre R -ièmes voisins, l'un étant situé dans le plan p et l'autre dans le plan $p+p'$.

L'entropie de configuration en champ moyen sur réseau rigide est donnée par :

$$S = k_B \sum_p \ln \left(\frac{N_p!}{N_p^A! N_p^B!} \right) \quad (\text{C.5})$$

où N_p^A (resp. N_p^B) est le nombre d'atomes A (resp. B) du plan p . En utilisant l'approximation de Stirling $N! = (N/e)^N \sqrt{2\pi N}$, on obtient :

$$S = -k_B \sum_p \left[N_p^A \ln \left(\frac{N_p^A}{N_p} \right) + N_p^B \ln \left(\frac{N_p^B}{N_p} \right) \right], \quad (\text{C.6})$$

soit

$$S = -k_B \sum_p N_p [(1 - c_p) \ln (1 - c_p) + c_p \ln c_p]. \quad (\text{C.7})$$

La minimisation de l'énergie libre (dans l'ensemble grand canonique avec $\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$)

$$F = \langle H^{eff}(\{c_p\}) \rangle - TS - \sum_p N_p [\mu_A + c_p \Delta\mu] \quad (\text{C.8})$$

par rapport aux c_p conduit alors au système d'équations suivant :

$$\frac{c_p}{1 - c_p} = \left(\frac{c}{1 - c} \right)^{X_p} \exp \left(-\frac{\Delta H_p^{seg}}{k_B T} \right), \quad (\text{C.9})$$

où $X_p = N_{volume}/N_p$, N_{volume} étant le nombre d'atomes d'un plan de volume, et ΔH_p^{seg} est désormais donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta H_p^{seg} &= \Delta H_p^{impureté} \\ &+ \sum_R \left[\sum_{p'} \left(Z_R^{p,p'} V_R^{p,p'} (1 + X_{p,p'}) c_{p+p'} \right) - 2 Z_R^{tot} V_R X_p c \right], \quad (C.10) \end{aligned}$$

où $X_{p,p'} = N_{p+p'}/N_p$ et

$$\Delta H_p^{impureté} = \left(h_p^{eff} - X_p h_{volume}^{eff} \right) + \left(h_p^{el} - X_p h_{volume}^{el} \right) + \sum_R V_R \left(X_p Z_R^{tot} - \sum_{p'} Z_R^{p,p'} \right). \quad (C.11)$$

Par analogie avec le cas usuel sans surstructure ($X_p=1 \forall p$), on identifie la première différence intervenant dans $\Delta H_p^{impureté}$ au terme d'excès de site, Δh_p^{site} , la deuxième au terme d'effet de taille, Δh_p^{taille} , et la troisième au terme d'effet d'alliage, $\Delta h_p^{chimique}$. Rappelons que pour ce dernier terme, nous préférons ne pas prendre en compte la variation des $V_R^{p,p'}$ par rapport à leurs valeurs de volume V_R (cf chapitre 2, §2.1.3). L'effet de taille est évalué, dans la limite infiniment diluée, en réalisant le bilan énergétique, en dynamique moléculaire trempée à $T=0$ K, entre un système contenant un atome de soluté, initialement dans le volume puis situé sur un site de la surstructure. Dans ce calcul, le soluté ne se différencie de la matrice que par la taille de son rayon atomique. Le résultat de cette décomposition est discuté au chapitre 4 (§4.2.2).

C.2 Détermination des grandeurs thermodynamiques

La prise en compte d'une surstructure dans le T.B.S.M.A. - I.M. nécessite d'évaluer à nouveau les grandeurs énergétiques qui interviennent dans ce formalisme. Cependant, la saturation en argent du plan de surface modifie la définition de certaines de ces quantités par rapport au cas usuel sans surstructure. Nous nous proposons donc, dans ce paragraphe, de préciser les corrections à apporter au calcul direct des enthalpies de ségrégation et les modifications de définition de certaines interactions de paire effectives, en présence de surstructure.

C.2.1 Enthalpies de ségrégation

Dans la limite infiniment diluée (*i.e.* $c_p \rightarrow 0 \forall p$), l'enthalpie de ségrégation, ΔH_p^{seg} , est strictement égale à l'enthalpie d'impureté, $\Delta H_p^{impureté}$, elle-même reliée au bilan énergétique d'un système contenant initialement un atome de soluté en volume puis placé sur le plan p ($A_p + B_{vol} \rightarrow A_{vol} + B_p$), les positions atomiques étant relaxées en dynamique moléculaire trempée à $T=0$ K. Inversement, en présence de surstructure (*i.e.* $c_0 \rightarrow 1, c_p \rightarrow 0 \forall p \neq 0$), l'enthalpie de ségrégation obtenue après relaxation en dynamique moléculaire trempée à $T=0$ K, $\Delta H_{p,calc}^{impureté}$, n'est plus strictement égale à $\Delta H_p^{impureté}$ en raison des termes intervenant dans $\Delta H_p^{interaction}$ (*cf* équation 2.27) facteurs de c_0 ($=1$), soit :

$$\Delta H_{p,calc}^{impureté}(c_0 \rightarrow 1) = \Delta H_p^{impureté}(c_0 \rightarrow 0) + 2 \sum_R Z_R^{p,0} V_R^{p,0}. \quad (C.12)$$

Pour se ramener au cas de la limite infiniment diluée usuelle (*i.e.* avec $c_0 \rightarrow 0$), il est donc nécessaire de corriger les valeurs des enthalpies de ségrégation obtenues en dynamique moléculaire trempée à $T=0$ K en leur soustrayant le terme $2 \sum_R Z_R^{p,0} V_R^{p,0}$ avant de procéder à l'étude des forces motrices. La même correction doit être appliquée au calcul direct de Δh_p^{taille} après avoir évalué les interactions de paire effectives $V_R^{p,0}$ dans le système $A_{1-c}A_c^*$, où A^* représente l'élément A avec le rayon atomique de B.

Enfin, lorsqu'on détermine $\Delta H_{0,calc}^{impureté}$ en réalisant l'échange $A_0 + B_{vol} \rightarrow A_{vol} + B_0$, la valeur obtenue est reliée à la décomposition de la limite infiniment diluée ($c_p \rightarrow 0 \forall p$), *i.e.* à

$$\begin{aligned} \Delta h_0^{site} (= h_0^{eff} - h_{volume}^{eff}) + \Delta h_0^{taille} (= h_0^{el} - h_{volume}^{el}) \\ + \Delta h_0^{chimique} [= \sum_R V_R (Z_R^{tot} - \sum_{p'} Z_R^{0,p+p'})]. \end{aligned} \quad (C.13)$$

Si la variation de l'environnement cristallographique est bien prise en compte dans ce calcul (variation des énergies d'excès de site et des nombres de coordination), il n'en est pas de même pour celle concernant le nombre de sites du plan de surface par rapport à celui du volume. En effet, nous avons vu, au paragraphe précédent, qu'en présence de surstructure la décomposition est modifiée et fait intervenir le rapport du nombre de sites d'un plan de volume et de celui du plan de surface, X_0 , *i.e.*

$$\begin{aligned} \Delta h_0^{site} (= h_0^{eff} - X_0 h_{volume}^{eff}) + \Delta h_0^{taille} (= h_0^{el} - X_0 h_{volume}^{el}) \\ + \Delta h_0^{chimique} [= \sum_R V_R (X_0 Z_R^{tot} - \sum_{p'} Z_R^{0,p+p'})]. \end{aligned} \quad (C.14)$$

Lorsqu'on désire comparer les enthalpies de ségrégation obtenues par les simulations Monte Carlo, correspondant à (C.10), et celles tirées du calcul direct par dynamique moléculaire trempée, il est donc nécessaire de corriger cette dernière en lui retranchant les termes qui ne tiennent pas compte de X_0 et en lui ajoutant ceux modifiés par la prise en compte complète de la surstructure. Le terme correctif est donc égal à

$$(1 - X_0) \left(h_{volume}^{eff} + h_{volume}^{el} - \sum_R V_R Z_R^{tot} \right). \quad (C.15)$$

En pratique, nous prendrons

$$h_{volume}^{eff} = h_{volume}^B - h_{volume}^A + \frac{1}{2} \sum_R (V_R^{BB} - V_R^{AA}) = E_{coh}^B - E_{coh}^A, \quad (C.16)$$

où E_{coh}^A (resp. E_{coh}^B) est l'énergie de cohésion du métal A (resp. B) et

$$h_{volume}^{el} = h_{volume}^{A*} - h_{volume}^A, \quad (C.17)$$

où h_{volume}^{A*} est l'énergie totale d'un système contenant un atome de soluté A* et h_{volume}^A est l'énergie totale d'un système pur A.

C.2.2 Interactions de paire effectives

Lorsqu'on tient compte de la présence d'une surstructure dans le T.B.S.M.A. - I.M., la partie de l'isotherme de ségrégation qui nous intéresse est sa branche haute. Mentionnons qu'alors le plan de surface est quasiment pur en atomes de soluté alors que les autres plans sont quasiment purs en atomes de la matrice. Ainsi, les interactions de paire effectives, $V_R^{0,p+p'}$, pertinentes pour la détermination de cette branche, sont obtenues à partir de l'interaction de deux atomes de la matrice dans le plan de surface reconstruit pour $V_R^{0,0}$, et à partir de l'interaction entre un atome de la matrice dans le plan de surface et un atome de soluté dans les plans sous-jacents pour $V_R^{0,q}$, avec $q \neq 0$. Pour les plans sous-jacents, on considère les interactions entre atomes de soluté. Ces interactions de paire effectives sont évaluées en calculant les bilans énergétiques, $\Delta H_R^{p,p+p'}$, entre les états initiaux (les deux atomes considérés étant éloignés) et finaux (les deux atomes mentionnés étant alors en R -ièmes voisins dans les plans p et $p+p'$) du système relaxé par dynamique moléculaire trempée à $T=0$ K. Notons alors que les interactions de paire effectives inter-plan, $V_R^{0,q}$

avec $q \neq 0$, ne sont plus reliées à $\Delta H_R^{0,q}/2$ mais à $-\Delta H_R^{0,q}/2$.

Annexe D

De la ségrégation en mode ”couche par couche” aux transitions multicouches

L'étude de la ségrégation interfaciale au joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$ et à la surface (310), détaillée au chapitre 4 (§4.3), met en évidence l'existence d'une transition de phase multicouche, *i.e.* affectant plusieurs plans proches de l'interface à la même concentration volumique. Par ailleurs, nous avons montré que ce phénomène est dû aux couplages chimiques inter-plan, dont l'extension spatiale est importante en raison de l'orientation cristallographique peu dense des interfaces considérées. La description de ces transitions multicouches ne peut donc plus être réalisée à l'aide d'un modèle monocouche, dans lequel la ségrégation est supposée localisée dans le seul plan de l'interface. Autrement dit, seuls les paramètres intra-plan interviennent dans ce type de modèle, ce qui n'est clairement plus justifié pour les transitions multicouches. Nous nous proposons donc, dans cette annexe, de détailler l'aspect technique de l'extension du modèle monocouche, dont nous rappellerons les grandes lignes dans le premier paragraphe (§D.1), à un modèle bicouche, présenté par la suite (§D.2).

D.1 La ségrégation interfaciale en mode "couche par couche"

Afin d'illustrer les propos de ce paragraphe, nous allons considérer les isothermes de ségrégation pour la surface (001) dans la solution solide Cu(Ag) en utilisant l'approche "classique" du T.B.S.M.A. - I.M., *i.e.* sans tenir compte de l'existence de la surstructure $c(10 \times 2)$. Ceci permet d'éliminer les effets liés à la surstructure du plan de surface et ainsi de ne considérer que l'influence de l'orientation cristallographique de l'interface.

D.1.1 Isothermes de ségrégation pour la surface (001)

Nous présentons sur la figure (D-1) les isothermes de ségrégation du plan de surface et des trois premiers plans sous-jacents à $T=900$ K, $T=600$ K et $T=300$ K. Dans le premier cas (figure D-1a), c_0 augmente de façon continue jusqu'à atteindre une valeur très proche de 1, alors que la courbe représentative de c_1 présente une boucle de Van der Waals, indiquant l'existence d'une transition de phase du premier ordre sur ce plan. Cette transition est responsable de la petite "transition d'accompagnement" observée dans la partie haute de l'isotherme $c_0=f(c)$ et de celle, encore plus faible, pour c_2 et c_3 , qui est pratiquement indiscernable sur la figure. Cette "transition d'accompagnement" est très similaire à celles observées pour la surface (310) et le joint de grains $\Sigma=5$ (310) $\langle 001 \rangle$. Pour des concentrations volumiques plus grandes, des transitions de phase du premier ordre affectent successivement c_2 et c_3 , juste avant la limite de solubilité volumique c_α .

Lorsque la température diminue, les isothermes des différents plans sont décalées vers des concentrations volumiques plus faibles, de même que la limite de solubilité de volume. On peut remarquer que la largeur des boucles de Van der Waals augmente (en échelle logarithmique) lorsque la température diminue. En conséquence, la partie basse de l'isotherme $c_3=f(c)$ dépasse la limite de solubilité volumique à $T=600$ K et $T=300$ K sans toutefois atteindre la limite de décomposition spinodale (tableau D.1), c_{spi} , donnée par :

$$k_B T = -2c_{spi} (1 - c_{spi}) \sum_R Z_R^{tot} V_R. \quad (D.1)$$

Un comportement similaire est observé pour l'isotherme $c_2=f(c)$ à $T=300$ K. Cependant, cette remarque concerne uniquement la partie métastable des isothermes, la transi-

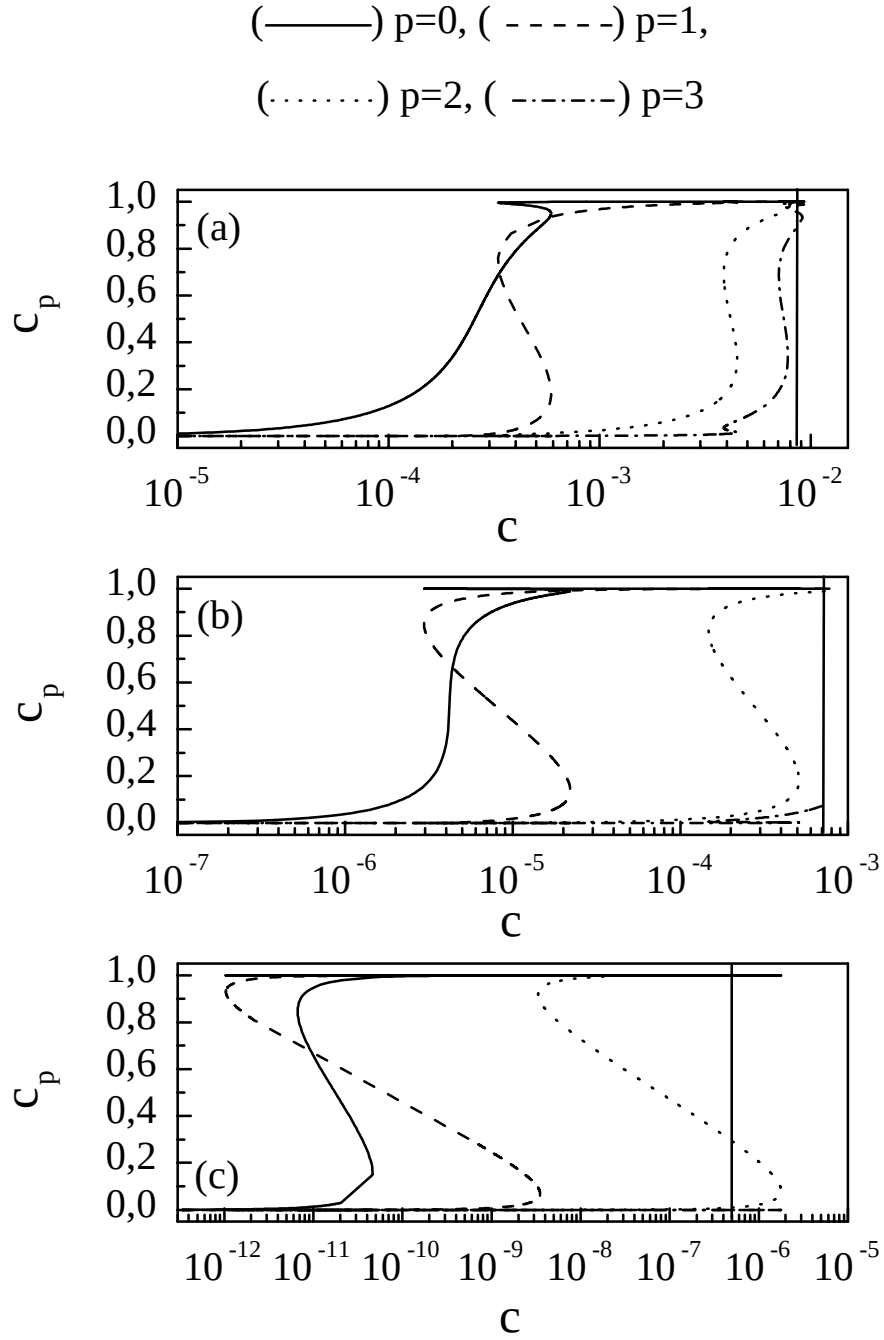


Figure D-1: Isothermes de ségrégation obtenues par le T.B.S.M.A. - I.M. à $T=900$ K (a), $T=600$ K (b) et $T=300$ K (c), pour la surface (001). Les limites de solubilité à chaque température sont représentées par un trait continu.

tion de phase sur ces plans intervenant avant c_α .

T	300 K	600 K	900 K
c_α	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$
c_{spi}	0,036	0,076	0,12

Tableau D.1: Limites de solubilité, c_α , et limites de décomposition spinodale, c_{spi} , obtenues dans l'approche T.B.S.M.A. - I.M. en fonction de la température.

D.1.2 Analyse par le modèle monocouche

Comme les résultats obtenus pour la surface (001) sont très similaires à ceux précédemment décrits pour la surface dense (111) [TS91] - [SLT95], nous allons seulement résumer brièvement les points essentiels de l'analyse. Partant de l'isotherme de ségrégation pour le plan de surface, dans laquelle nous pouvons négliger l'entropie vibrationnelle de ségrégation, on a :

$$\frac{c_0}{1 - c_0} = \frac{c}{1 - c} \exp \left[-\frac{\Delta H_0^{impureté} + \Delta H_0^{interaction}}{k_B T} \right] \quad (D.2)$$

avec

$$\Delta H_0^{interaction} = 2 \sum_R \left(\sum_{p'=0}^{p'=2} Z_R^{0,p'} V_R^{0,p'} c_{p'} - Z_R^{tot} V_R c \right), \quad (D.3)$$

$\Delta H_0^{impureté}$ étant l'enthalpie de ségrégation évaluée dans la limite infiniment diluée.

Le modèle monocouche peut être utilisé dans le cas présent car $|\Delta H_0^{impureté}|$ est beaucoup plus grande que les enthalpies de ségrégation pour les autres plans (au moins dans la limite infiniment diluée, cf tableau 4.2). De plus, les solubilités étant très faibles dans le système Cu-Ag, nous considérons uniquement le cas très dilué : $c \ll 1$. Ainsi, l'isotherme du plan de surface est découplée des isothermes des autres plans en posant : $c_p = 0 \ \forall p > 0$, dans l'équation (D.3). Ceci conduit à l'isotherme classique de Fowler-Guggenheim :

$$\frac{c_0}{1 - c_0} = c \exp \left(-\frac{\Delta H_0^{impureté} + 2 \sum_R Z_R^{0,0} V_R^{0,0} c_0}{k_B T} \right). \quad (D.4)$$

Il existe ainsi une température critique, T_c^0 , en-deçà de laquelle une transition de phase du premier ordre apparaît, caractérisée par une boucle de Van der Waals symétrique par

rapport à $c_0=0,5$ (voir figure D-1c). T_c^0 est alors définie telle que $(dc/dc_0)_{c_0=0,5}=0$, soit :

$$T_c^0 = -\frac{\sum_R Z_R^{0,0} V_R^{0,0}}{2k_B}. \quad (\text{D.5})$$

La valeur de T_c^0 obtenue pour la surface (001) est 580 K, en très bon accord avec les résultats présentés sur la figure (D-1). Ceci explique ainsi pourquoi l'isotherme tracée à $T=600$ K (figure D-1b), *i.e.* pratiquement à la température critique de transition, semble verticale lorsque c_0 passe de la partie basse à la partie haute de l'isotherme. La concentration volumique critique, c_{trans}^0 , à laquelle la transition de phase s'effectue sur le plan de surface, est donnée par :

$$c_{trans}^0(T) = c(c_0 = 0,5) = \exp\left(\frac{\Delta H_0^{impureté} + \sum_R Z_R^{0,0} V_R^{0,0}}{k_B T}\right) \quad (\text{D.6})$$

et peut aussi être exprimée en fonction de la limite de solubilité $c_\alpha(T)$ (*cf* équation 2.50) :

$$c_{trans}^0(T) = c_\alpha(T) \exp\left[\frac{\Delta H_0^{impureté} + \sum_R (Z_R^{0,0} V_R^{0,0} - Z_R^{tot} V_R)}{k_B T}\right]. \quad (\text{D.7})$$

L'équation (D.7) impose alors la condition : $\Delta H_0^{impureté} + \sum_R (Z_R^{0,0} V_R^{0,0} - Z_R^{tot} V_R) < 0$, pour que la transition se place à une concentration volumique située dans le domaine de la solution solide. De plus, cela indique que plus la température est basse, plus c_{trans}^0/c_α diminue, comme on peut le voir sur la figure (D-1).

Considérons désormais les isothermes pour les plans sous-jacents successifs. Le couplage existant entre le plan de surface et les autres entraîne une augmentation (en valeur absolue) de l'enthalpie de ségrégation sur le plan p de $2\sum_R Z_R^{0,p} V_R^{0,p}$ lorsque la partie haute de l'isotherme du plan de surface est atteinte (*i.e.*, lorsque $c_0 \rightarrow 1$). Ce terme est significatif uniquement pour le premier plan sous-jacent et vaut -400 meV. Le modèle monocouche peut alors être appliqué à c_1 avec les conditions limites : $c_0=1$ et $c_p=0 \forall p>1$, conduisant à une nouvelle expression de l'isotherme de ségrégation pour le plan 1 :

$$\frac{c_1}{1 - c_1} = c \exp\left[-\frac{\Delta H_1^{impureté} + 2 \sum_R (Z_R^{0,1} V_R^{0,1} + Z_R^{1,1} V_R^{1,1} c_1)}{k_B T}\right]. \quad (\text{D.8})$$

De même que pour le plan de surface, cette isotherme conduit à l'existence d'une température critique de transition $T_c^1 = -\sum_R Z_R^{1,1} V_R^{1,1} / 2k_B = 1160$ K, l'augmentation de T_c^1 par rapport à T_c^0 (=580 K) étant reliée à la variation des interactions de paire effectives intra-plan $V_R^{p,p}$ entre $p=0$ et $p=1$ (cf tableau 4.9). La concentration volumique critique de transition est alors donnée par :

$$c_{trans}^1(T) = c_\alpha(T) \exp \left[\frac{\Delta H_1^{impureté} + \sum_R (2Z_R^{0,1} V_R^{0,1} + Z_R^{1,1} V_R^{1,1} - Z_R^{tot} V_R)}{k_B T} \right]. \quad (D.9)$$

Le même argument peut être appliqué pour les plans p successifs tant que l'isotherme d'équilibre (D.2) du plan p diffère de celle générique du volume, soit par l'existence d'une enthalpie de ségrégation d'impureté non nulle, soit par une variation des interactions de paire effectives $V_R^{p,p'}$. On obtient ainsi :

$$T_c^p = -\frac{\sum_R Z_R^{p,p} V_R^{p,p}}{2k_B} \quad (D.10)$$

et

$$\begin{aligned} c_{trans}^p(T) &= c(c_p = 0, 5) \\ &= c_\alpha \exp \left[\frac{\Delta H_p^{impureté} + \sum_R \left(2 \sum_{p'=1}^{p'=p} Z_R^{p-p',p} V_R^{p-p',p} + Z_R^{p,p} V_R^{p,p} - Z_R^{tot} V_R \right)}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (D.11)$$

comme expressions générales des température et concentration volumique critique de transition du plan p .

Les valeurs de T_c^p et de c_{trans}^p obtenues par ce simple modèle monocouche pour les plans ayant une isotherme d'équilibre différente de celle du volume (*i.e.* pour $p < 4$) sont rassemblées dans le tableau (D.2) et sont comparées à celles obtenues par le calcul complet. L'accord est excellent et justifie entièrement l'emploi du modèle monocouche pour cette surface. En particulier, les séquences $T_c^0 < T_c^2 < T_c^1$ et $c_{trans}^0 < c_{trans}^1 < c_{trans}^2$ sont bien reproduites.

	T_c^p (K)	c_{trans}^p (900 K)	c_{trans}^p (600 K)	c_{trans}^p (300 K)
$p=0$	580 (580)	- (-)	- (-)	$1,7.10^{-11}$ ($1,8.10^{-11}$)
$p=1$	1160 (1500)	$3,9.10^{-4}$ ($4,1.10^{-4}$)	$7,7.10^{-6}$ ($7,9.10^{-6}$)	$5,9.10^{-11}$ ($6,1.10^{-11}$)
$p=2$	998 (1100)	$4,2.10^{-3}$ ($4,1.10^{-3}$)	$2,7.10^{-4}$ ($2,8.10^{-4}$)	$7,6.10^{-8}$ ($7,3.10^{-8}$)

Tableau D.2: T_c^p et $c_{trans}^p(T)$ à $T=900$ K, 600 K et 300 K pour $p<3$ pour la surface (001) obtenues dans le modèle monocouche et par le calcul numérique complet (valeurs entre parenthèses).

L'étude des isothermes de ségrégation à la surface (001) dans la solution solide Cu(Ag) met donc en évidence une série de transitions "couche par couche". Ce résultat, en accord avec d'autres travaux concernant la même orientation ou la surface (111) [TS91] - [SLT95] pour la solution solide Cu(Ag), montre qu'il n'existe pas de transition multicouche pour les orientations cristallographiques relativement denses. Ceci peut s'expliquer de la manière suivante: d'une part, la convergence des grandeurs intervenant dans les équations du T.B.S.M.A. - I.M. (ΔH_p^{seg} , $Z_R^{p,p+p'}$ et $V_R^{p,p+p'}$) vers leur valeur de volume est plus rapide que dans le cas des orientations cristallographiques ouvertes et d'autre part, l'extension spatiale des couplages inter-plan est beaucoup plus faible, 3 plans pour l'orientation (001) et 6 plans pour l'orientation (310). Dans ce dernier cas, nous avons vu que l'existence d'une transition multicouche est liée aux couplages inter-plan, ce que ne prend pas en compte le modèle monocouche. L'objet du paragraphe suivant est donc de développer un modèle bicouche en montrant comment il permet de dépasser les limitations du modèle monocouche.

D.2 Du modèle monocouche au modèle bicouche

L'objectif principal de ces travaux est d'obtenir, dans le cadre des transitions multicouches, un modèle permettant d'aboutir à des expressions analytiques des température et concentration volumique critiques de transition lorsque le caractère multicouche est clairement dû aux couplages inter-plan tout en minimisant le nombre d'approximations effectuées. Dans ces conditions, seul le développement d'un modèle bicouche est possible, la prise en compte d'un nombre d'isothermes supérieur à deux aboutissant à des expressions analytiques uniquement dans des cas très particuliers. Le modèle bicouche est donc

construit à l'aide des deux équations suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{x}{1-x} &= \frac{t}{1-t} \exp\left(-\frac{A+Bx+Cy}{k_B T}\right) \\ \frac{y}{1-y} &= \frac{t}{1-t} \exp\left(-\frac{A'+C'x+B'y}{k_B T}\right)\end{aligned}\quad (\text{D.12})$$

où x et y jouent le rôle des concentrations des plans p et q affectés par la transition bicouche, t représente la concentration volumique et les paramètres intervenant dans les exponentielles sont définis par :

$$\begin{aligned}A &= \Delta H_p^{\text{impureté}} + 2 \sum_R \left(\sum_0^{p' < \text{Min}(p,q)} Z_R^{p',p} V_R^{p',p} \right), \\ A' &= \Delta H_q^{\text{impureté}} + 2 \sum_R \left(\sum_0^{q' < \text{Min}(p,q)} Z_R^{q',q} V_R^{q',q} \right), \\ B &= 2 \sum_R Z_R^{p,p} V_R^{p,p}, \quad B' = 2 \sum_R Z_R^{q,q} V_R^{q,q}, \\ C &= 2 \sum_R Z_R^{p,q} V_R^{p,q}, \quad C' = 2 \sum_R Z_R^{q,p} V_R^{q,p},\end{aligned}\quad (\text{D.13})$$

soit $C=C'!$

En complète analogie avec le modèle monocouche précédent, nous cherchons les points singuliers des isothermes couplées et la température critique de transition bicouche, T_c^{bc} , si elle existe. Ceci consiste à déterminer les couples (x_0, y_0) tels que

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_{(x_0, y_0)} = \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_{(x_0, y_0)} = 0 \quad (\text{D.14})$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2}\right)_{(x_0, y_0)} = \left(\frac{\partial^2 t}{\partial y^2}\right)_{(x_0, y_0)} = 0, \quad (\text{D.15})$$

soit

$$\left[\frac{1}{x_0(1-x_0)} + \frac{B}{k_B T} \right] \cdot \left[\frac{1}{y_0(1-y_0)} + \frac{B'}{k_B T} \right] = \frac{CC'}{(k_B T)^2}. \quad (\text{D.16})$$

et

$$\frac{(2y_0 - 1) \left[\frac{1}{y_0(1-y_0)} \right]^2}{\left[\frac{1}{y_0(1-y_0)} + \frac{B'}{k_B T} \right]^{3/2}} \cdot \frac{\left[\frac{1}{x_0(1-x_0)} + \frac{B}{k_B T} \right]^{3/2}}{(2x_0 - 1) \left[\frac{1}{x_0(1-x_0)} \right]^2} = -\sqrt{\frac{C}{C'}} \quad (\text{D.17})$$

D'autre part, les couples (x_0, y_0) doivent se situer sur les isothermes, d'où :

$$\frac{x_0}{1-x_0} \cdot \frac{1-y_0}{y_0} = \exp \left[-\frac{A-A' + (B-C')x_0 + (C-B')y_0}{k_B T} \right]. \quad (\text{D.18})$$

Les équations (D.16), (D.17) et (D.18) permettent alors de trouver les points définis par les relations (D.14) et (D.15). Cependant la résolution de ce système demeure numérique et ne permet donc pas d'obtenir les expressions analytiques recherchées.

Pour aller plus loin, nous supposons que le point d'inflexion des isothermes à la température critique de transition bicouche correspond au couple $(x_0=1/2, y_0=1/2)$, par analogie avec le modèle monocouche. Ainsi, la relation (D.17) est vérifiée et l'égalité (D.16) devient

$$\left(4 + \frac{B_c}{k_B T}\right) \cdot \left(4 + \frac{B'_c}{k_B T}\right) = \frac{C_c C'_c}{(k_B T)^2}. \quad (\text{D.19})$$

On obtient ainsi

$$T_c^{bc} = -\frac{B_c + B'_c - \sqrt{(B_c - B'_c)^2 + 4C_c C'_c}}{8k_B} \quad (\text{D.20})$$

comme expression de la température critique de transition bicouche. Lorsque les couplages inter-plan sont nuls (*i.e.* $C=C'=0$), on retrouve alors l'expression de la température critique de transition du modèle monocouche, *i.e.*

$$T_c = \frac{\text{Max}(-B_c, -B'_c)}{4} = \frac{\text{Max}\left(-\sum_R Z_R^{p,p} V_R^{p,p}, -\sum_R Z_R^{q,q} V_R^{q,q}\right)}{2}.$$

La formule (D.20) montre alors que la température critique du modèle bicouche, *i.e.* en cas de couplage entre les plans p et q donné par les quantités C (C'), est supérieure à la température critique du modèle monocouche.

Cependant, l'expression de T_c^{bc} est soumise à la contrainte de l'égalité (D.18) qui devient, lorsqu'on considère le couple $(x_0=1/2, y_0=1/2)$:

$$A + \frac{B+C}{2} = A' + \frac{B'+C'}{2}. \quad (\text{D.21})$$

(D.21) représente ainsi une condition pour que les isothermes des plans p et q soient proches l'une de l'autre et puissent faire l'objet d'une transition bicouche.

Une valeur approchée de la concentration volumique critique de transition, t_c , est alors donnée par :

$$t_c = \exp \left[\frac{1}{k_B T} \cdot \left(A + \frac{B+C}{2} \right) \right] = \exp \left[\frac{1}{k_B T} \cdot \left(A' + \frac{B'+C'}{2} \right) \right]. \quad (\text{D.22})$$

Si ces résultats sont obtenus avec l'hypothèse $x_0=y_0=1/2$, et donc correspondent au cas où les isothermes sont très voisines l'une de l'autre, on peut se demander comment on passe d'une situation de transition de phase monocouche à celle d'une transition bicouche.

Pour cela, considérons le cas $x_0=1/2$ et $y_0=\varepsilon$ ($\varepsilon < 1/2$) correspondant à une transition affectant principalement le plan p , l'isotherme du plan q étant encore dans sa partie basse. Cette situation est rencontrée lorsque :

$$A + \frac{B}{2} \ll A' + \frac{C'}{2}.$$

(D.16) conduit alors à

$$k_B T_c = -\frac{B - \sqrt{B^2 + 16CC'\varepsilon}}{8} = -\left(\frac{B}{4} + \frac{CC'\varepsilon}{B} \right),$$

au premier ordre en ε , avec

$$\varepsilon = \exp \left[-\frac{\left(A' + \frac{C'}{2} \right) - \left(A + \frac{B}{2} \right)}{k_B T_c} \right], \quad (\text{D.23})$$

donc positif. (D.23) montre alors :

- qu'en l'absence de couplage, on retrouve $k_B T_c = -B/4$, la température critique du modèle monocouche ;
- que $k_B T_c = k_B T_c(\varepsilon=0) - CC'\varepsilon/B$ avec $\varepsilon > 0$, donc que T_c est toujours supérieure à la valeur prédite par le modèle monocouche en présence de couplage à tendance homoa-tomique (< 0). Ceci est bien vérifié lorsqu'on compare la valeur exacte (qui prend en compte tous les couplages) de la valeur issue du modèle monocouche dans le tableau (D.2) ou du modèle bicouche dans le tableau (4.15).

De plus, (D.23) permet de montrer le lien entre la proximité des isothermes (qui se

reflète par une valeur croissante de ε) et l'augmentation de T_c par rapport au modèle monocouche.

Dans le cas symétrique $x_0=1/2$ et $y_0=1-\varepsilon$ ($1/2 < \varepsilon < 1$), correspondant à une transition affectant principalement le plan p , l'isotherme du plan q étant déjà dans sa partie haute, (D.23) reste valable, avec cette fois-ci, la condition :

$$A + \frac{B}{2} + C \gg A' + B' + \frac{C'}{2}$$

et

$$\varepsilon = \exp \left[-\frac{\left(A + \frac{B}{2} + C\right) - \left(A' + B' + \frac{C'}{2}\right)}{k_B T_c} \right]. \quad (\text{D.24})$$

Regardons enfin ce qui se passe au voisinage du cas initialement étudié, qui correspondait à la proximité maximum des isothermes ($x_0=y_0=1/2$). Pour cela, posons $x_0=1/2$ et $y_0=1/2+\varepsilon$ ($-1/2 < \varepsilon < 1/2$). Cette situation est rencontrée lorsque

$$A + \frac{B+C}{2} \approx A' + \frac{B'+C'}{2}.$$

On obtient

$$k_B T_c = k_B T_c (\varepsilon \rightarrow 0) \left[1 - 2\varepsilon^2 \left(\frac{B - B'}{\sqrt{(B - B')^2 + 4CC'}} + 1 \right) \right], \quad (\text{D.25})$$

et il est alors intéressant de remarquer que $T_c(\varepsilon) < T_c(\varepsilon \rightarrow 0)$, quel que soit le signe de ε . Ainsi, la température critique maximum est obtenue pour des isothermes les plus proches possible l'une de l'autre, *i.e.* vérifiant $x_0=y_0=1/2$ ou encore strictement la condition

$$A + \frac{B+C}{2} = A' + \frac{B'+C'}{2}.$$

Bibliographie

- [AL88] G. Allan et M. Lannoo, Phys. Rev. B, **37**, 2678 (1988)
- [AT94] M. T. Allen et D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press-Oxford, 1994)
- [B24] I. C. Bain, Trans. Metal. Soc. AIME, **70**, 25 (1924)
- [B75] C. H. Bennett, *Diffusion in Solids, Recent Developments*, édité par A. S. Nowicki et J. J. Burton (Academic, New York), 73 (1975)
- [B94] U. Bardi, Rep. Prog. Phys., **57**, 939 (1994)
- [B95] K. Binder, *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*, (Springer-Verlag, 1995)
- [BG+81] A. Bieber, F. Gautier, G. Tréglia et F. Ducastelle, Solid State Commun., **39**, 149 (1981)
- [BK74] T. H. K. Barron et M. L. Klein, *Dynamical Properties of Solids*, édité par G. K. Horton et A. A. Maradudin, (North Holland, Amsterdam), **1**, 391 (1974)
- [BL+96] F. Berthier, B. Legrand, G. Tréglia et L. Priester, Mat. Sci. Forum, **207-209**, 701 (1996)
- [BLT00] F. Berthier, B. Legrand et G. Tréglia, Interface Sci., **8**, 55 (2000)
- [BLT99] F. Berthier, B. Legrand et G. Tréglia, Acta mater., **47**, 2705 (1999)
- [BM+90] B. Blum, B. Menyhard, D. E. Luzzi et J. McMahon, Scripta metall. mater., **22**, 2169 (1990)
- [BMS72] W. Bollmann, B. Michaut et G. Sainford, Phys. Stat. Sol. (a), **13**, 637 (1972)

- [BT79] J. M. Blakely et H. V. Thapliyal, *Interfacial Segregation*, édité par W. C. Johnson et J. M. Blakely (American Society for Metals, Metals Park), 137 (1979)
- [BW34] W. L. Bragg et J. L. Williams, Proc. Roy. Soc. A, **145**, 699 (1934)
- [C90] C. T. Campbell, Annu. Rev. Phys. Chem., **41**, 775 (1990)
- [CB+99] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot, B. Legrand et D. Tanguy, Mat. Sci. Forum, **294-296**, 423 (1999)
- [CB++99] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, J. Phys. IV, **9**, 51 (1999)
- [CB+00] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, Phys. Rev. B, **62**, 2813 (2000)
- [CB++00] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot, B. Legrand et G. Tréglia, Phys. Rev. B, **61**, 14470 (2000)
- [CB+++00] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, Dif. Def. Forum, à paraître (2000)
- [CGP83] G. Ciccotti, M. Guillopé et V. Pontikis, Phys. Rev. B, **27**, 5576 (1983)
- [CL+95] C. Cohen, A. L'Hoir, J. Moulin, D. Schmaus, M. Sotto, J. - L. Domange et J. - C. Boulliard, Surf. Sci., **339**, 41 (1995)
- [CSV89] S. P. Chen, D. J. Srolovitz et A. F. Voter, J. Mater. Res., **4**, 62 (1989)
- [CVS86] S. P. Chen, A. F. Voter et D. J. Srolovitz, Scripta metall., **20**, 1389 (1986)
- [D70] F. Ducastelle, J. Phys. Paris, **31**, 1055 (1970)
- [D72] F. Ducastelle, thèse université Paris XI (1972)
- [D89] F. Ducastelle, *Alloy Phase Stability*, édité par G. M. Stocks et A. Gonis (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London), NATO-ASI Series E, **163**, 293 (1989)
- [DB79] A. M. Donald et L. M. Brown, Acta Metall., **27**, 59 (1979)

- [DG76] F. Ducastelle et F. Gautier, J. Phys. F, **6**, 2039 (1976)
- [DKR97] S. Durukanoglu, A. Kara et T. S. Rahman, Phys. Rev. B, **55**, 13894 (1997)
- [DLT90] F. Ducastelle, B. Legrand et G. Tréglia, Prog. Theor. Phys., suppl. **101**, 159 (1990)
- [DN83] H. L. Davis et J. R. Noonan, Surf. Sci., **126**, 245 (1983)
- [DR83] H. Dreyssé et R. Riedinger, Phys. Rev. B, **28**, 5669 (1983)
- [DS87] M. C. Desjonquères et D. Spanjaard, Phys. Rev. B, **35**, 952 (1987)
- [DS93] M. C. Desjonquères et D. Spanjaard, *Concept in Surface Physics*, (Springer-Verlag, Berlin, 1993)
- [DT80] F. Ducastelle et G. Tréglia, J. Phys. F, **10**, 2137 (1980)
- [E56] J. D. Eshelby, Adv. Sol. State Phys., **3**, 79 (1956)
- [EAC92] J. Eugène, B. Aufray et F. Cabané, Surf. Sci., **273**, 372 (1992)
- [ET+91] J. Eugène, G. Tréglia, B. Legrand, B. Aufray et F. Cabané, Surf. Sci., **251-252**, 664 (1991)
- [F54] J. Friedel, Adv. Phys., **3**, 446 (1954)
- [F69] J. Friedel, *The Physics of Metals*, édité par Ziman (Cambridge University Press, London), 340 (1969)
- [F94] S. M. Foiles, Phys. Rev. B, **49**, 14930 (1994)
- [FB88] T. G. Ference et R. W. Balluffi, Scripta metall., **22**, 1929 (1988)
- [FB95] D. E. Fowler et J. V. Barth, Phys. Rev. B, **52**, 2117 (1995)
- [FHF99] W. Fan, Yizhen He et X. G. Gong, Phil. Mag. A, **79**, 1321 (1999)
- [FS92] S. M. Foiles et D. N. Seidman, *Materials Interfaces: Atomic-level Structures and Properties*, édité par D. Wolf et S. Yip (Chapman & Hall, London), 497 (1992)

- [FS96] D. Frenkel et B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, 1996)
- [G48] J. W. Gibbs, *The Collected Works of J. W. Gibbs*, (Yale University Press, New Haven, vol 1, 1948)
- [G77] M. Guttman, Met. Trans. A, **8**, 1383 (1977)
- [G86] M. Guillopé, J. Phys. (Paris), **47**, 1347 (1986)
- [G97] C. Gallis, thèse université Paris VI (1997)
- [G81] R. P. Gupta, Phys. Rev. B, **23**, 6265 (1981)
- [HA58] M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys* (Mc Graw-Hill, New York, 1958)
- [HBB76] R. J. Harrison, G. A. Bruggemann et G. H. Bishop, *Grain Boundary Structure and Properties*, édité par G. A. Chadwick et D. A. Smith (Academic Press, New York), 45 (1976)
- [HD+73] R. Hultgren, P. D. Desay, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley et D. D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Metals and Binary Alloys* (Wiley, New York, 1973)
- [HHK72] R. Haydock, V. Heine et M. J. Kelly, J. Phys. C, **5**, 2845 (1972)
- [HH+94] A. Hairie, F. Hairie, B. Lebouvier, G. Nouet, E. Paumier, N. Ralantson et A. P. Sutton, Interface Sci., **2**, 17 (1994)
- [HI+81] M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto et M. Doyama, Acta Met., **29**, 617 (1981)
- [JFG91] Q. T. Jiang, P. Fenter et T. Gustafsson, Phys. Rev. B, **44**, 5773 (1991)
- [K72] C. Kittel, *Introduction à la Physique de l'Etat Solide* (Dunod, Paris, 1972)
- [K80] M. J. Kelly, Solid State Phys., **35**, 356 (1980)
- [KC87] R. Kikuchi et J. W. Cahn, Phys. Rev. B, **36**, 418 (1987)

- [KMG95] U. Kürpick, G. Meister et A. Goldmann, *Surf. Sci.*, **328**, 58 (1995)
- [L57] D. Mc Lean, *Grain Boundaries in Metals* (Oxford University Press, 1957)
- [L93] R. Lipowsky, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, Springer Tracts in Modern Physics, Springer-Verlag, Berlin, 127 (1993)
- [LD75] M. Lagües et J. L. Domange, *Surf. Sci.*, **47**, 77 (1975)
- [LD+87] D. M. Lind, F. B. Dunning, G. K. Walters et H. L. Davis, *Phys. Rev. B*, **35**, 9037 (1987)
- [LG+89] B. Loisel, D. Gorse, V. Pontikis et J. Lapujoulade, *Surf. Sci.*, **315**, 204 (1989)
- [LNS89] R. LeSar, R. Najafabadi et D. J. Srolovitz, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 624 (1989)
- [LP95] Chun-Li Liu et S. J. Plimpton, *Phys. Rev. B*, **51**, 4523 (1995)
- [LW90] Y. Liu et P. Wynblatt, *Surf. Sci.*, **240**, 245 (1990)
- [LW91] Y. Liu et P. Wynblatt, *Surf. Sci. Lett.*, **241**, L21 (1991)
- [LW94] Y. Liu et P. Wynblatt, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 255 (1994)
- [M85] K. Masuda-Jindo, *Phys. Lett. A*, **107**, 185 (1985)
- [M92] V. Mazauric, thèse université Paris XI (1992)
- [M82] J. P. Muscat, *J. Phys. C*, **15**, 867 (1982)
- [MB93a] Q. Ma et R. W. Balluffi, *Acta Met.*, **41**, 133 (1993)
- [MB93b] Q. Ma et R. W. Balluffi, *Acta Met.*, **41**, 143 (1993)
- [MD95] K. R. Mecke et S. Dietrich, *Phys. Rev. B*, **52**, 2107 (1995)
- [MM+53] N. Metropolis, A. W. Metropolis, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953)
- [MM+71] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss et I. P. Ipavota, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, (Academic Press, New York, 1971)

- [MTL99] I. Meunier, G. Tréglia et B. Legrand, *Surf. Sci.*, **441**, 225 (1999)
- [MW84] J. R. Michael et D. B. Williams, *Metall. Trans. A*, **15**, 99 (1984)
- [MYV94] M. Menyhard, M. Yan et V. Vitek, *Acta metall. mater.*, **42**, 2783 (1994)
- [N94] M. Nastar, thèse université Paris VI (1994)
- [NA+94] D. Naumovic, P. Aebi, A. Stuck, P. Schwaller, J. Osterwalder et L. Schlappbach, *Surf. Sci.*, **307-309**, 483 (1994)
- [NH+92] T. Nguyen, P. S. Ho, T. Kwok, C. Nitta et S. Yip, *Phys. Rev. B*, **46**, 6050 (1992)
- [NKU93] S. Nakanishi, K. Kawamoto et K. Umezawa, *Surf. Sci.*, **287-288**, 974 (1993)
- [NS95] R. Najafabadi et D. J. Srolovitz, *Phys. Rev. B*, **52**, 9229 (1995)
- [NSL91] R. Najafabadi, D. J. Srolovitz et R. Le Sar, *J. Mater. Res.*, **6**, 999 (1991)
- [P58] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (Pergamon, New York, 1958)
- [Po80] R. C. Pond, *Grain-Boundary Structure and Kinetics*, édité par R. W. Balluffi (American Society for Metals, Metals Park), 13-42 (1980)
- [P99] G. Prévot, thèse université Paris VI, 91 (1999)
- [PR68] P. W. Palmberg et T. N. Rhodin, *J. Chem. Phys.*, **49**, 134 (1968)
- [PTP98] L. Priester, J. Thibault et V. Pontikis, *Sol. State Phenom.*, **59-60**, 1 (1998)
- [RD83] R. Riedinger et H. Dreyssé, *Phys. Rev. B*, **27**, 2073 (1983)
- [RFS81] J. H. Rose, J. Ferrante et J. R. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 675 (1981)
- [RFS94] J. D. Rittner, S. M. Foiles et D. N. Seidman, *Phys. Rev. B*, **50**, 12004 (1994)
- [RGL89] V. Rosato, M. Guillopé et B. Legrand, *Phil. Mag. A*, **59**, 321 (1989)
- [RN+92] J. M. Rickman, R. Najafabadi, L. Zhao et D. J. Srolovitz, *J. Phys. : Condens. Matter*, **4**, 4923 (1992)

- [RS50] W. T. Read et W. Shockley, Phys. Rev., **78**, 275 (1950)
- [RS93] J. M. Rickman et D. J. Srolovitz, Phil. Mag. A, **67**, 1081 (1993)
- [RS96] J. D. Rittner et D. N. Seidman, Phys. Rev. B, **54**, 6999 (1996)
- [RS+84] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinée et J. Ferrante, Phys. Rev. B, **29**, 2963 (1984)
- [S88] A. P. Sutton, Mat. Res. Symp. Proc., **122**, 81 (1988)
- [S89] A. P. Sutton, Phil. Mag. A, **60**, 147 (1989)
- [S92] A. P. Sutton, Philos. Trans. R. Soc. London A, **341**, 233 (1992)
- [SB95] A. P. Sutton et R. W. Baluffi, *Interfaces in Crystalline Solids* (Oxford University Press, New York), 405 (1995)
- [SD84] D. Spanjaard et M. C. Desjonquères, Phys. Rev. B, **30**, 4822 (1984)
- [SLB96] P. T. Sprunger, E. Laegsgaard et F. Besenbacher, Phys. Rev. B, **54**, 8163 (1996)
- [SLT95] A. Saül, B. Legrand et G. Tréglia, Surf. Sci., **331-333**, 805 (1995)
- [SM+81] D. J. Srolovitz, K. Maeda, V. Vitek et T. Egami, Phil. Mag. A, **44**, 847 (1981)
- [ST50] J. A. Shohat et J. D. Tamarkin, *The problem of moments*, Am. Math. Soc., Providence, Rhode Island, Math. Surv. I (1950)
- [SW71] G. Simmons et H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregates Properties*, (MIT, Cambridge, 1971)
- [SW+86] A. P. Shapiro, A. L. Wachs, T. C. Hsieh, T. Miller, P. John et T. - C. Chiang, Phys. Rev. B, **34**, 7425 (1986)
- [T84] P. Turchi, thèse de doctorat d'état, Paris VI (1984)
- [T90] J. Tersoff, Phys. Rev. B, **42**, 10965 (1990)
- [T00] R. Tétot, communication privée (2000)

- [TD85] G. Tréglia et M. C. Desjonquères, J. Phys., **46**, 987 (1985)
- [TL87] G. Tréglia et B. Legrand, Phys. Rev. B, **35**, 4338 (1987)
- [TL97] D. Tanguy et B. Legrand, Note technique SRMP 97-85, p. 91 (1997)
- [TLD88] G. Tréglia, B. Legrand et F. Ducastelle, Europhys. Lett., **7**, 575 (1988)
- [TL+99] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Saül, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet et A. Senhadji, Comput. Mat. Sci., **15**, 196 (1999)
- [TL+91] G. Tréglia, B. Legrand, J. Eugène et F. Cabané, Phys. Rev. B, **44**, 5842 (1991)
- [TLM90] G. Tréglia, B. Legrand et P. Maugain, Surf. Sci., **225**, 319 (1990)
- [TS91] Y. Teraoka et T. Seto, Surf. Sci., **255**, 209 (1991)
- [V67] L. Verlet, Phys. Rev., **159**, 98 (1967)
- [VR+98] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver et J. Kollár, Surf. Sci., **408**, 165 (1998)
- [VS+80] V. Vitek, A. P. Sutton, D. A. Smith et R. C. Pond, *Grain Boundary Structure and Kinetics*, édité par R. W. Balluffi (American Society for Metals, Metals Park), 115 (1980)
- [W91] F. Willaime, thèse université Paris XI (1991)
- [WK77] P. Wynblatt et R. C. Ku, Surf. Sci., **65**, 511 (1977)
- [WK79] P. Wynblatt et R. C. Ku, *Interfacial Segregation*, édité par W. C. Johnson et J. M. Blakely (American Society for Metals, Metals Park), 115 (1979)
- [WL92] P. Wynblatt et Y. Liu, J. Vac. Sci. Technol. A, **10**, 2709 (1992)
- [WN74] F. L. Williams et D. Nason, Surf. Sci., **45**, 377 (1974)
- [WSV84] G. J. Wang, A. P. Sutton et V. Vitek, Acta Met., **32**, 1093 (1984)