



**HAL**  
open science

# Thermodynamique des agrégats bimétalliques : surface, volume et effet de taille finie

Florence Lequien

► **To cite this version:**

Florence Lequien. Thermodynamique des agrégats bimétalliques : surface, volume et effet de taille finie. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT : . tel-00366428

**HAL Id: tel-00366428**

**<https://theses.hal.science/tel-00366428>**

Submitted on 6 Mar 2009

**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 : 9236

|   |
|---|
| <p style="text-align: center;"><b>UNIVERSITE DE PARIS-SUD</b><br/><b>U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY</b></p> |
|---|

THESE

présentée

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE PARIS XI, ORSAY

Spécialité : matériaux et métallurgie

Par

**FLORENCE LEQUIEN**

SUJET :

**Thermodynamique des agrégats bimétalliques :  
surface, volume et effet de taille finie**

Soutenue le 20 Novembre 2008

Commission

Deutsch Thierry  
Tréglià Guy  
Remita Hynd  
Ricolleau Christian  
Berthier Fabienne  
Creuze Jérôme

Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examineur  
Directrice de thèse  
Directeur de thèse



Titre : THERMODYNAMIQUE DES AGREGATS BIMETALLIQUES : SURFACE, VOLUME ET EFFETS DE TAILLE FINIE.

La taille finie des nanoparticules leur confère des caractéristiques spécifiques, tant en surface qu'en leur cœur. Dans ce contexte, nous avons étudié la thermodynamique des agrégats bimétalliques à l'aide d'un modèle d'Ising traité par simulations Monte Carlo et également dans l'approximation de champ moyen. Nous avons considéré le système Cu-Ag, prototype des systèmes à forte tendance à la démixtion.

Pour un cuboctaèdre de quelques milliers d'atomes, les simulations Monte Carlo ont montré que les différentes facettes de la surface sont le lieu d'un équilibre dynamique à suffisamment basse température. Ainsi, au sein d'un même agrégat, nous prédisons la coexistence de facettes (100) riches en cuivre et riches en argent, ce résultat s'étendant aux facettes (111) et mêmes aux arêtes. Un équilibre dynamique similaire est également observé pour les couches de cœur, équivalent de la démixtion pour le système infini.

L'étude de la chaîne linéaire nous a permis de déterminer les facteurs régissant la compétition entre le mouillage (enrichissement en Ag partant de la surface et gagnant progressivement le cœur) et l'établissement d'un équilibre dynamique initié au cœur. L'influence de la taille de la chaîne sur cette compétition a été spécialement étudiée, ce qui conduit à l'ébauche d'un diagramme de phase de milieu fini intégrant la ségrégation superficielle.

Nous avons complété cette étude sur réseau par la prise en compte des relaxations atomiques, via un potentiel interatomique à N-corps, dans le cas de l'icosaèdre. Nous illustrons les effets des contraintes propres à cette structure, qui se manifestent par de fortes hétérogénéités de compositions intra et inter couches.

Mots clés : Agrégat bimétallique - Taille finie - Diagramme de phase – Ségrégation - Equilibre dynamique - Mouillage - Système Cu-Ag – Simulation Monte Carlo – Champ Moyen

Title: BIMETALLIC CLUSTERS THERMODYNAMICS: SURFACE, BULK AND FINITE SIZE EFFECTS.

The finite size of the nanoparticles confers specific characteristics, both in the surface and in the core. In this context, we studied the thermodynamics of bimetallic clusters using an Ising model by both Monte Carlo simulations and also the mean-field approximation. We considered the Cu-Ag system, a prototype of systems with a strong tendency to phase separate.

For a cuboctahedron of thousands of atoms, Monte Carlo simulations show that the different facets of the surface undergo a dynamical equilibrium at a sufficiently low temperature. We can then predict, in the same cluster, the coexistence of copper-rich and silver-rich (001) facets, similar results are obtained for (111) facets, and even edges. Also a dynamical equilibrium is observed for the bulk layers, analogous of the phase separation for the infinite system.

By studying the linear chain we determined the parameters that control the competition between the wetting (Ag enrichment from the surface that progressively reaches the core) and the installation of a dynamical equilibrium initiated in the core. The influence of the chain size on this competition was investigated, yielding the draft of the phase diagram of a finite structure that takes into account superficial segregation.

This rigid-lattice study was later completed taking in account atomic relaxations, via a N-interatomic potential, for the icosahedron case. We illustrate the stress effects inherent in this structure, that induce strong heterogeneities of the intra - and inter-layer composition.

Keywords : Bimetallic cluster - Finite size - Phase diagram – Segregation – Dynamical equilibrium – Wetting – Cu-Ag system – Monte Carlo simulation – Mean Field Approximation



## REMERCIEMENTS

Je tiens en tout premier lieu à remercier, pour m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse, Monsieur T. Deutsch, Monsieur G. Tréglià, Madame H. Remita et Monsieur C. Ricolleau. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon profond respect.

Cette thèse a été effectuée à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay au sein du Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre (LEMHE) à l'Université Paris Sud-Orsay. Je remercie Robert Tétot, son directeur, pour l'accueil qu'il m'a réservé.

Cette étude a été codirigée par Fabienne Berthier, Jérôme Creuze et Bernard Legrand. Merci à vous trois pour ces riches années aussi bien humainement que scientifiquement. Je remercie Fabienne pour sa bonne humeur et son aide précieuse. Son encadrement de chaque instant m'a inculqué rigueur et discipline dans mon travail. Un grand merci à Jérôme pour la patience dont il a fait preuve envers moi en me guidant jour après jour dans mes recherches. Je tiens à remercier très sincèrement Bernard pour son enthousiasme. Je retiendrai particulièrement la gaieté, la curiosité scientifique et la pédagogie qu'il a manifestées tout au long de nos longues et nombreuses discussions.

Merci à vous, rien n'aurait été possible sans votre disponibilité, votre confiance et votre soutien.

Mille mercis à Isabelle Braems, pour ses VDM quotidiens, sa joie de vivre et surtout son soutien dans les moments difficiles.

Un grand merci à Juan Benitez pour sa gentillesse, sa bonne humeur et son aide dans le maniement de mon vieux pc portable. Nos pauses café philo vont beaucoup me manquer.

J'exprime également toute ma gratitude envers Françoise Nicol. Merci pour son aide dans les méandres de l'administration, pour sa bonne humeur ainsi que pour nos virées sportives.

A Gaël Sattonnay, je dirais simplement : « toujours là quand ça ne va pas ! », merci à toi !

Je remercie très chaleureusement l'ensemble du LEMHE pour tous les bons moments que nous avons eus durant ces trois ans.

Je tiens à remercier l'ensemble des non-permanents d'hier et d'aujourd'hui, en particulier mister Malek avec qui j'ai pu découvrir E. Morricone (oh joie !).

Pour finir, je tiens à remercier mes parents et mon frère sans qui je ne serais pas là où j'en suis. Merci pour votre soutien, vos encouragements et votre présence de tous les jours. Merci aussi à l'ensemble de mes amis pour avoir été là dans les hauts mais aussi dans les bas. Merci à vous pour tous les bons moments passés ensemble. Enfin merci à mon ti cœur pour sa présence et son soutien.

Merci !!



# TABLE DES MATIÈRES

|  |           |
|--|-----------|
| INTRODUCTION . . . . .   | <b>5</b>  |
| CHAPITRE 1. MODÈLE ÉNERGÉTIQUE ET MÉTHODES STATISTIQUES . . . . .                  | <b>11</b> |
| 1.1. Modèle énergétique . . . . .  | 13        |
| 1.2. Approches statistiques . . . . .  | 14        |
| 1.2.1. Simulations Monte Carlo . . . . .   | 14        |
| 1.2.2. Approximation de champ moyen . . . . .                                      | 17        |
| 1.2.2.1 Modèle d'équilibre . . . . .   | 17        |
| 1.2.2.2 Forces motrices de ségrégation . . . . .                                   | 20        |
| 1.2.2.3 Techniques numériques . . . . .  | 20        |
| 1.2.2.3.1 Algorithme de Newton-Raphson . . . . .                                   | 20        |
| 1.2.2.3.2 Algorithme cinétique . . . . .   | 21        |
| 1.3. Analyse de la ségrégation : illustration pour une surface CFC (100) . . . . . | 23        |
| 1.3.1. Isothermes volumiques . . . . .   | 23        |
| 1.3.2. Isothermes de ségrégation . . . . .   | 29        |
| 1.3.3. Profils de ségrégation . . . . .  | 31        |
| 1.3.4. Portraits de phase . . . . .  | 35        |
| 1.3.5. Comparaison champ moyen-Monte Carlo . . . . .                               | 37        |
| 1.4. Conclusion . . . . .  | 39        |
| CHAPITRE 2. DES SURFACES AUX FACETTES ... . . . .                                  | <b>41</b> |
| 2.1. Système étudié . . . . .  | 41        |
| 2.1.1. Cristallographie du cuboctaèdre . . . . .                                   | 41        |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.1.2. Paramètres énergétiques . . . . .   | 42        |
| 2.2. Isothermes de ségrégation à $T=1100$ K . . . . .                            | 44        |
| 2.2.1. Comparaison champ moyen/Monte Carlo . . . . .                             | 44        |
| 2.2.2. Comparaison Facettes/Surfaces . . . . .                                   | 47        |
| 2.3. Isothermes de ségrégation à $T=300$ K . . . . .                             | 50        |
| 2.3.1. Analyse en champ moyen des différentes surfaces équivalentes . . . . .    | 51        |
| 2.3.2. Analyse en champ moyen de l'agrégat . . . . .                             | 52        |
| 2.3.3. Comparaison champ moyen/Monte Carlo . . . . .                             | 59        |
| 2.4. Equilibre dynamique . . . . .   | 64        |
| 2.5. Effet de bord ou effet de cœur ? . . . . .                                  | 69        |
| <b>CHAPITRE 3. DE LA CHAÎNE INFINIE À LA CHAÎNE FINIE : UNE HISTOIRE DE CŒUR</b> | <b>71</b> |
| 3.1. Chaîne infinie . . . . .  | 72        |
| 3.2. Chaîne semi-infinie . . . . .   | 74        |
| 3.2.1. Etats de base . . . . .   | 75        |
| 3.2.2. Mouillage superficiel à $T = 300$ K . . . . .                             | 77        |
| 3.2.3. Critère de mouillage . . . . .  | 80        |
| 3.2.4. Epaisseur de la phase mouillante. . . . .                                 | 81        |
| 3.2.5. Description phénoménologique du mouillage . . . . .                       | 85        |
| 3.3. Chaîne finie . . . . .  | 89        |
| 3.3.1. Comportement à haute température ( $T > T_c$ ) . . . . .                  | 89        |
| 3.3.2. Comportement à basse température ( $T < T_c$ ) . . . . .                  | 92        |
| 3.3.2.1 Etats de base . . . . .  | 92        |
| 3.3.2.2 $T \neq 0$ K . . . . .   | 93        |
| 3.3.2.3 Influence de la taille de la chaîne . . . . .                            | 99        |
| 3.4. Simulations Monte Carlo : sur les traces d'une transition . . . . .         | 111       |

|  |            |
|--|------------|
| 3.4.1. MC vs. CM : Influence de la taille finie . . . . .  | 111        |
| 3.4.1.1 Haute température . . . . .  | 111        |
| 3.4.1.2 Basse température . . . . .  | 113        |
| 3.4.1.3 Taille de domaine et DEC . . . . .   | 116        |
| 3.4.1.3.1 Taille de domaine et densité d'interfaces . . . . .  | 116        |
| 3.4.1.3.2 Taille de domaine et bimodalité des DEC . . . . .  | 119        |
| 3.4.1.4 Vers une modélisation simplifiée des DEC à partir des états de<br>base . . . . .                         | 122        |
| 3.4.2. Influence de l'ensemble statistique et du caractère multiobjet rencontré<br>dans les agrégats . . . . .   | 124        |
| 3.4.2.1 Haute température . . . . .  | 124        |
| 3.4.2.2 Basse température . . . . .  | 126        |
| 3.5. Conclusion . . . . .  | 131        |
| <b>CHAPITRE 4. DE LA COQUILLE VERS LE CŒUR . . . . .</b>   | <b>135</b> |
| 4.1. Etude à haute température ( $T > T_c$ ) . . . . .   | 136        |
| 4.2. Etude à température intermédiaire ( $T \sim 0,88T_c$ ) . . . . .  | 141        |
| 4.2.1. Les différents stades des isothermes . . . . .  | 141        |
| 4.2.2. Etude détaillée du 3 <sup>ème</sup> stade . . . . .   | 147        |
| 4.3. Etude à basse température ( $T \sim 0,65T_c$ ) . . . . .  | 161        |
| 4.4. Influence de la taille et de la température sur la compétition mouillage /<br>équilibre dynamique . . . . . | 167        |
| <b>CHAPITRE 5. INFLUENCE DES RELAXATIONS : ÉTUDE DE L'ICOSAÈDRE . . . . .</b>                                    | <b>173</b> |
| 5.1. Simulations avec relaxations . . . . .  | 174        |
| 5.1.1. Modèle énergétique . . . . .  | 174        |

|   |  |            |
|---|--|------------|
| 5.1.2.  | Les simulations Monte Carlo avec relaxations . . . . .                                   | 175        |
| 5.1.3.  | La structure icosaédrique . . . . .  | 177        |
| 5.2.  | Isothermes pour l'icosaèdre d'ordre 11 . . . . .   | 178        |
| 5.2.1.  | Isothermes et hystérésis . . . . .   | 178        |
| 5.2.2.  | Isothermes montantes : des structures encapuchonnées aux calottes<br>sphériques. . . . . | 181        |
| 5.2.3.  | Isothermes descendantes : quand l'enrichissement en cuivre part du<br>cœur . . . . .     | 191        |
| 5.3.  | L'analyse sur réseau . . . . .   | 200        |
| 5.3.1.  | La chaîne linéaire avec site central modifié . . . . .                                   | 200        |
| 5.3.2.  | Le cuboctaèdre avec site central modifié . . . . .                                       | 210        |
| 5.3.3.  | Le cuboctaèdre « icosaoédrisé » . . . . .  | 218        |
| 5.3.4.  | N'est pas icosaèdre qui veut ! . . . . .   | 223        |
| 5.4.  | Conclusions et perspectives . . . . .  | 226        |
| CONCLUSION . . . . .  |  | <b>231</b> |
| ANNEXE A. SURFACES, FACETTES, AGRÉGATS . . . . .  |  | <b>241</b> |
| A.1.  | Le cuboctaèdre . . . . .   | 241        |
| A.2.  | Surfaces . . . . .   | 245        |
| A.3.  | Cristallographie de l'icosaèdre . . . . .  | 246        |
| ANNEXE B. INTERACTION RÉPULSIVE ENTRE PROFILS SUPERFICIEL ET INTERFA-<br>CIAL LORS DU MOUILLAGE . . . . . |  | <b>249</b> |
| BIBLIOGRAPHIE . . . . .   |  | <b>257</b> |

## INTRODUCTION

L'intérêt pour les nanosciences s'est considérablement développé ces dernières années, en particulier en raison de la multiplicité des applications possibles (magnétisme, électronique, optique, catalyse). Les agrégats, grains de matière formés typiquement de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, constituent une des briques élémentaires des nanotechnologies. Si les agrégats de métaux purs ont été étudiés depuis quelques dizaines d'années [1, 2], les agrégats bimétalliques, également appelés nanoalliages, ne font l'objet d'investigations intensives que depuis ces toutes dernières années malgré la richesse de leurs applications potentielles, tant pour le magnétisme que pour la catalyse [3].

Une des principales questions qui se pose pour ces objets est la répartition des constituants du nanoalliage sur ses différents sites, typiquement la surface (également appelée coquille) et le coeur constitué des couches internes de l'agrégat. Pour des agrégats de grande taille, ces questions sont directement reliées d'une part à la ségrégation superficielle dans les alliages semi-infinis (définie comme l'enrichissement de la surface en l'un des constituants) [4], d'autre part au diagramme de phase de volume des alliages infinis qui donne les structures cristallographiques (structures cubique à faces centrées (CFC), hexagonale compacte (HC) et cubique centrée (CC) pour les métaux) et chimiques (structure chimiquement ordonnée ou composé défini, chimiquement désordonnée ou solution solide ou enfin démixée en deux phases chimiquement homogènes) en fonction de la température [5].

La connaissance du diagramme de phase des nanoalliages en fonction de leur taille est une question fondamentale qui devrait susciter un nombre d'études considérables ces prochaines années si l'on en juge l'étendue de la littérature portant sur les diagrammes de phases volumiques d'une part [6] et sur la ségrégation superficielle d'autre part [7, 8].

Le présent travail porte sur la détermination de la répartition des espèces chimiques pour les agrégats d'un système représentatif des systèmes à tendance à la démixtion (i.e. tendance à l'ordre homoatomique), à savoir le système Cu-Ag. Le choix de ce système tire son origine du fait qu'il a déjà été largement étudié en volume [9] – [15] et en surface [16] – [45], tant expérimentalement [16] – [27] que théoriquement [9] – [13], [28] – [45]. Or l'étude des agrégats doit être menée de façon cohérente avec leurs limites asymptotiques, à savoir le cristal infini (par rapport aux couches de cœur) d'une part et les surfaces infinies (par rapport aux facettes de même orientation) d'autre part. Ceci est du moins vrai pour les structures d'agrégat s'appuyant sur une structure cristalline (cas du cuboctaèdre ou du polyèdre de Wulff), la limite asymptotique cristalline n'existant pas pour des structures comme l'icosaèdre [1, 2].

Si l'étude expérimentale de la ségrégation dans les agrégats s'arrête souvent au stade de l'observation, certes spectaculaire, de structure dite « cœur-coquille » où la surface est pure en un des constituants et le reste de l'agrégat pur en l'autre élément [46] – [50], la modélisation des agrégats bimétalliques peut atteindre un niveau de description plus fin. En particulier, que ce soit par des méthodes analytiques ou numériques, il est possible d'accéder à la concentration sur des sites spécifiques : sommets, arêtes et facettes pour la couche de surface puis couches intermédiaires et enfin couches de cœur, équivalent d'un profil de ségrégation pour les surfaces d'un cristal semi-infini. Outre la répartition des constituants sur les différents sites de l'agrégat, une question soulevée par ces nanoalliages est le devenir des transitions de phase de volume et de surface des alliages infinis ou semi-infinis quand on considère des objets de taille finie. Précisons de plus que la spécificité des agrégats ne repose pas seulement sur leur taille finie, mais également sur le fait qu'ils imposent la coexistence d'objets soit équivalents (par exemple les facettes d'orientation équivalente), soit inéquivalents (par exemple les facettes (111) et les facettes (100) pour les agrégats construits sur le réseau CFC comme le cuboctaèdre ou le polyèdre de Wulff). A ce titre, on peut les

rapprocher des surfaces vicinales d'alliage exposant des terrasses inéquivalentes [51], ou des joints de grains dont les premiers plans doivent s'équilibrer entre eux, tout en ayant des caractéristiques cristallographiques pouvant être très différentes [41].

Le travail de modélisation présenté dans cette thèse s'appuie sur une démarche qui a largement fait ses preuves dans l'étude du diagramme de phase (de volume et de surface) des alliages binaires [4] – [6]. Nous avons ainsi choisi de coupler des méthodes analytiques (étude des états de base, approximation de champ moyen) à des simulations numériques de type Monte Carlo, afin d'élucider l'origine physique des comportements observés. Cette priorité donnée à la compréhension nous a conduits à choisir un modèle énergétique très simple (interactions de paire entre premiers voisins sur réseau), dont les limites sont évidentes. En particulier, les possibles variations de ces interactions en fonction de la cristallographie des sites et l'influence des relaxations atomiques sont négligées dans un premier temps, le travail exposé dans le dernier chapitre de ce mémoire prenant néanmoins en compte ces deux facteurs. Par ailleurs, l'influence du caractère fini des agrégats a été détaillée dans un cas simplifié à l'extrême, à savoir celui de la chaîne linéaire. Ainsi, l'étude comparative des chaînes linéaires infinie, semi-infinie puis finie s'est révélée précieuse pour comprendre le couplage entre l'extension de la ségrégation superficielle vers le volume (avec l'apparition éventuelle du phénomène de mouillage) et les transitions de phase de volume ou de cœur, même si le caractère 1 D de la chaîne est connu pour induire des comportements spécifiques.

Le plan de ce mémoire est le suivant. Dans le chapitre 1, nous présentons le modèle énergétique et les différentes approches de physique statistique (simulations Monte Carlo, approximation de champ moyen, technique des portraits de phase) utilisées par la suite.

Le chapitre 2 est consacré à l'étude de la surface d'un agrégat particulier, à savoir le cuboctaèdre à couche complète dit d'ordre 11, comportant 3871 atomes, dans le système Cu-Ag. Ce chapitre débouche sur la mise en évidence d'un équilibre dynamique dans l'espace

des phases initié au cœur des facettes, qui empêche la propagation de la ségrégation d'argent initiée sur les bords des facettes (sommets et arêtes). Cet équilibre dynamique, traduction pour un milieu fini d'une transition de phase du premier ordre d'un milieu infini, peut conduire à des observations expérimentales étonnantes.

La compréhension de la compétition entre mouillage à partir des bords des facettes et équilibre dynamique de cœur est grandement facilitée par l'étude de la chaîne linéaire et de son évolution quand on passe d'une chaîne infinie à une chaîne semi-infinie puis finie. Cette étude fait l'objet du chapitre 3. Outre son aspect pédagogique, l'étude de la chaîne linéaire finie trouve également une application directe dans les agrégats, à savoir la modélisation des arêtes joignant les différentes facettes de la surface. Ceci nous a amenés à comparer une chaîne finie isolée et un ensemble de chaînes interconnectées par leurs extrémités, comme le sont les arêtes d'un agrégat.

Dans le chapitre 4, nous avons étendu l'étude de la surface du cuboctaèdre du chapitre 2 à l'ensemble de l'agrégat. Ainsi, la propagation de la ségrégation vers le cœur de l'agrégat est décrite, ainsi que l'apparition d'un équilibre dynamique initié au cœur et affectant l'ensemble des couches. De nouveau, la compétition entre mouillage et équilibre dynamique de cœur est analysée à l'aide du formalisme issu de l'étude de la chaîne linéaire finie.

Le chapitre 5 se distingue du reste de ce travail par la prise en compte des relaxations atomiques via un potentiel interatomique à  $N$ -corps. L'idée initiale était de transférer l'étude du cuboctaèdre à celle de l'icosaèdre, dont nous pensions que la compression qui règne en son cœur [52, 53] pouvait fortement modifier la compétition entre mouillage et équilibre dynamique de cœur. A notre grande surprise, il n'en a rien été et cela nous a conduits à analyser les causes de cette absence de mouillage *via* une approche duale sur réseau, dans laquelle les caractéristiques spécifiques (géométriques et énergétiques) de l'icosaèdre sont intégrées une par une. Si ce chapitre peut être vu comme un aboutissement de notre démarche couplant

simulations numériques et approche analytique, il constitue également une première étape quant à la prise en compte des relaxations atomiques et des effets élastiques. La complexité des résultats obtenus montre que le domaine des diagrammes de phase des agrégats bimétalliques en présence d'effets élastiques importants n'en est encore qu'à un stade exploratoire, ce qui nous conduit à conclure sur les perspectives offertes par le présent travail.



## Chapitre 1

# MODÈLE ÉNERGÉTIQUE ET MÉTHODES STATISTIQUES

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, l'objectif de ce travail est l'étude du diagramme de phase des agrégats bimétalliques, objets nanométriques dont une de leur principales caractéristiques est le grand rapport surface/volume. En particulier, nous étudierons les modifications des comportements thermodynamiques de ces systèmes de dimension réduite par comparaison avec les comportements observés dans les matériaux massifs (effet de la taille sur les diagrammes de phase). De façon plus générale, il s'agit d'aboutir à une compréhension fine des moteurs pilotant les phénomènes de ségrégation superficielle et d'ordre ou de démixtion en volume ou en coeur à partir de modèles déjà développés dans le cadre des alliages semi-infinis : modèle d'Ising traité dans l'approximation de champ moyen ou de manière exacte par simulations Monte Carlo sur réseau rigide et simulations Monte Carlo utilisant des potentiels à  $N$ -corps pour prendre en compte les relaxations atomiques.

Pour décrire le diagramme de phase de ces nanoalliages, il est donc nécessaire d'inclure dans les différents modèles énergétiques adoptés les moteurs s'exerçant à la fois en surface et en volume, à l'instar des approches développées pour les alliages massifs. Ainsi, dans de nombreux alliages, la concentration superficielle en un des éléments constitutifs diffère de celle du volume. Il s'agit du phénomène de ségrégation superficielle qui a fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques [4], [54, 55]. En volume, les alliages se divisent en deux grandes familles : les alliages à tendance à la démixtion pour lesquels la formation de liaisons homoatomiques est favorisée (*e.g.* Cu-Ag, Fe-Cu, Co-Au, ...) et ceux à tendance à l'ordre pour lesquels la formation de liaisons hétéroatomiques est favorisée (*e.g.*

Cu-Au, Co-Pt, Cu-Pd, ...) [6].

Les agrégats étant de taille nanométrique, il est naturel de développer une approche à l'échelle atomique. Pour cela, nous avons tiré parti des études antérieures réalisées sur les alliages massifs, la méthodologie qui en résulte permettant alors d'aborder de manière cohérente les différents aspects liés à la taille finie et au grand rapport surface/volume. Alors que les simulations Monte Carlo avec relaxations permettent d'optimiser simultanément la composition chimique et la structure cristallographique, nous nous sommes orientés vers une étude sur réseau, même si l'alliage choisi (Cu-Ag) présente une différence de rayons atomiques importante, le rayon atomique de l'argent étant environ 13% plus grand que celui du cuivre ( $r_0^{Ag} = 1,45 \text{ \AA}$ ,  $r_0^{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$ ). Il s'agit en fait d'un système prototype représentatif des alliages à forte tendance à la démixtion (large lacune de miscibilité à l'état solide), qui a fait l'objet d'un grand nombre d'études tant en volume [9] – [15] qu'en surface [16] – [45]. Ce système présente également une forte différence d'énergie de cohésion entre les constituants ( $E_{coh}^{Ag} = -2,95 \text{ eV}$ ,  $E_{coh}^{Cu} = -3,5 \text{ eV}$ ) [56]. Par ailleurs, ce système a de fortes potentialités dans le domaine des nanoalliages [57] – [59]. L'approche sur réseau nous permet ainsi d'isoler le rôle de la chimie de l'alliage, l'étude du couplage chimie-structure cristallographique faisant l'objet du chapitre 5. Les simulations Monte Carlo sur réseau permettent d'accéder à la composition chimique tout en tenant compte des interactions locales entre les atomes. L'introduction du même modèle d'Ising sur réseau traité dans l'approximation de champ moyen nous permet une modélisation analytique des phénomènes étudiés par les simulations Monte Carlo.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante : dans le (§1.1), nous présentons le modèle énergétique sur réseau. Le traitement statistique (simulations Monte Carlo (MC) et approche analytique en champ moyen) est décrit au (§1.2) ainsi qu'un rappel des forces motrices de ségrégation. Afin de présenter les différents outils qui seront utilisés tout au long de cette

étude d'une part et d'illustrer les apports du couplage entre modélisation et simulations numériques d'autre part, nous présentons dans le dernier paragraphe (§1.3) une étude de la ségrégation superficielle pour la surface (100) à haute température, *i. e.* dans le domaine de solution solide du diagramme de phase volumique du système Cu-Ag.

## 1.1 Modèle énergétique

Dans le cadre de cette étude, nous utilisons une description en interactions de paire sur réseau. L'énergie interne d'un alliage  $A_cB_{1-c}$  est alors donnée par l'Hamiltonien d'Ising [6] :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j=A,B} \sum_{n,m \neq n} p_n^i p_m^j V_{nm}^{ij}, \quad (1.1)$$

où  $V_{nm}^{ij}$  est l'énergie d'interaction entre un atome de type  $i$  sur le site  $n$  et un atome de type  $j$  sur le site  $m$  ( $i, j = A, B$ ).  $\{p_n^i\}$  est l'ensemble des facteurs d'occupation de site tels que  $p_n^i$  vaut 1 si le site  $n$  est occupé par un atome de type  $i$  ( $i = A, B$ ) et 0 sinon. Les interactions entre deux sites  $n$  et  $m$  premiers voisins sont supposées être identiques pour tous les sites du réseau et leur portée est restreinte aux premiers voisins. Ainsi,  $V_{nm}^{ij} = V^{ij}$  si les sites  $n$  et  $m$  sont premiers voisins et 0 sinon. Pour un alliage binaire  $A_cB_{1-c}$ , sans défaut ponctuel, on a  $p_n^A = 1 - p_n^B = p_n$ . L'équation (1.1) se ramène alors à :

$$H = H_0 + \sum_n p_n \sum_{m \neq n} (\tau - V) + \sum_{n,m \neq n} p_n p_m V, \quad (1.2)$$

$n$  et  $m$  étant des sites premiers voisins, avec :

- $H_0 = \frac{1}{2} \sum_{n,m \neq n} V^{BB}$ ,
- $\tau = \frac{1}{2} (V^{AA} - V^{BB})$  est proportionnel à la différence des énergies de cohésion des métaux purs,
- $V = \frac{1}{2} (V^{AA} + V^{BB} - 2V^{AB})$  caractérise l'énergie mise en jeu lors du processus de formation de paires homoatomiques  $AA$  et  $BB$  à partir de deux paires hétéroatomiques  $AB$ . Un alliage à tendance à l'ordre, *i.e.* qui favorise la formation de paires

hétéroatomiques, a une valeur de  $V$  positive, alors qu'une valeur négative traduit une tendance à la démixtion (*i.e.* à la formation de paires homoatomiques).  $V = -\frac{1}{Z}\Delta H_{dis}$ , où  $\Delta H_{dis}$  est l'énergie de mise en solution dans la limite diluée et  $Z$  la coordinence en premiers voisins.

*Nous considérons dans le cadre de cette étude le système binaire  $\text{Ag}_c\text{Cu}_{1-c}$ . Le cuivre et l'argent sont des métaux de structure cubique à face centrées (CFC). La valeur de  $V$  est obtenue à partir de l'énergie de mise en solution expérimentale dans la limite diluée en argent,  $V = -30$  meV. La valeur de  $\tau$  est déduite des énergies de cohésion de l'argent et du cuivre,  $\tau = 46$  meV. Ces paramètres permettent de reproduire la tendance à la démixtion de l'alliage et la ségrégation superficielle de l'argent.*

## 1.2 Approches statistiques

### 1.2.1 Simulations Monte Carlo

Les simulations Monte Carlo consistent à échantillonner l'espace des phases en privilégiant les états à fort poids statistique dans la distribution d'équilibre [60]. La valeur moyenne d'une grandeur physique du système est alors obtenue en considérant un nombre fini de configurations. Un algorithme standard de Métropolis est utilisé [60]. Le système est exploré site par site. A partir d'une configuration initiale, une nouvelle configuration est acceptée ou rejetée selon une probabilité déduite du Hamiltonien (1.1) décrit précédemment.

Dans l'ensemble grand canonique, le nombre de sites atomiques est fixé et la nature chimique des atomes est déterminée suivant le schéma :

- un site est tiré de façon aléatoire et un changement de nature chimique est proposé à l'atome du site considéré (de  $A$  en  $B$  ou inversement).
- pour chaque configuration (initiale et finale), l'énergie du système ( $H_i$  et  $H_f$ ) est calculée à partir de l'équation (1.1). La variation d'énergie du système dans l'en-

semble grand canonique est déterminée par  $\Delta\Phi = \Delta H - \Delta N_A \Delta\mu$ , où  $\Delta H = H_f - H_i$ .  $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$  est la différence des potentiels chimiques des métaux purs qui permet de fixer la concentration volumique et  $\Delta N_A (= \pm 1)$  est la variation du nombre d'atomes  $A$  lors de ce processus élémentaire.

Dans l'ensemble canonique, la composition chimique ( $N_A$  et  $N_B$ ) est fixée initialement ; seule la répartition de ces atomes est optimisée selon le schéma suivant :

- deux atomes de nature chimique différente ( $A$  et  $B$ ) sont tirés de façon aléatoire. Une inversion de nature chimique est proposée à ces deux atomes (de  $A$  en  $B$  et inversement).
- pour chaque configuration (initiale et finale) l'énergie du système ( $H_i$  et  $H_f$ ) est calculée à partir de l'équation (1.1). La variation d'énergie du système dans l'ensemble canonique est déterminée par  $\Delta\Phi = \Delta H$ .

Dans les deux ensembles (grand canonique et canonique),

- si  $\Delta\Phi \leq 0$ , la nouvelle configuration est acceptée,
- si  $\Delta\Phi > 0$ , la nouvelle configuration est acceptée si  $\exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{k_B T}\right) \geq \eta$ ,  $\eta$  étant un nombre aléatoire,  $\eta \in [0, 1]$  ; sinon, elle est refusée.

Dans la pratique, on propose successivement aux  $N_{at}$  atomes du système considéré un changement de nature chimique. L'ensemble de ces  $N_{at}$  événements constitue un pas MC. L'algorithme effectue un grand nombre de pas, typiquement quelques milliers voire quelques millions, jusqu'à ce que le système atteigne l'état d'équilibre. Les grandeurs thermodynamiques sont alors déterminées à l'aide de moyennes sur l'ensemble des configurations obtenues [60]. Nous pouvons ainsi déterminer la concentration d'équilibre de chaque classe de sites d'un agrégat (sommet, arête, facette, ...).

A titre d'exemple, nous présentons l'étude de la ségrégation à la surface (100) à haute température ( $T = 2500$  K, nous reviendrons par la suite sur la signification de cette tem-

pérature). Une simulation Monte Carlo permet d'observer à chaque pas la configuration instantanée du système (Fig. (1.1a)). A cette température les atomes d'argent du plan extrême de surface sont répartis aléatoirement. La figure (1.1b) montre que tous les sites ont même concentration (moyenne de la nature chimique pour chaque site sur un grand nombre de pas), ce qui signifie qu'à haute température, la répartition des atomes est homogène sur tous les sites de la surface. Une moyenne sur l'ensemble des sites de la surface permet de déterminer à chaque pas la concentration instantanée du plan de surface. L'évolution de la concentration instantanée du plan de surface en fonction du nombre de pas Monte Carlo est représentée sur la figure (1.1c). On observe des fluctuations autour d'une valeur moyenne ( $c_1 = 0,25$ ). La concentration moyenne du plan ( $c_1 = 0,25$ ) est donc égale à la concentration d'équilibre de chaque site (Fig. (1.1b)). Enfin pour caractériser un éventuel biphasage, lié à une transition de phase, on trace les Densités d'Etats Configurationnels (DEC),  $n(c)$ , définies comme le nombre d'états (normalisé) pour lesquels la concentration instantanée sur les sites considérés est comprise entre  $c$  et  $c + dc$  au cours de la simulation Monte Carlo. On observe que la densité d'états est monomodale (Fig. (1.1d)), ce qui signifie que le système est monophasé. La DEC est centrée autour de la valeur moyenne de la concentration, symbolisée par le trait vertical en tiretés. L'ensemble de ces figures montre donc qu'à cette température le plan de surface est dans un domaine de solution solide.

Notons qu'une augmentation de la température a peu d'influence sur l'amplitude des fluctuations et sur l'allure de l'histogramme dans le domaine des hautes températures.

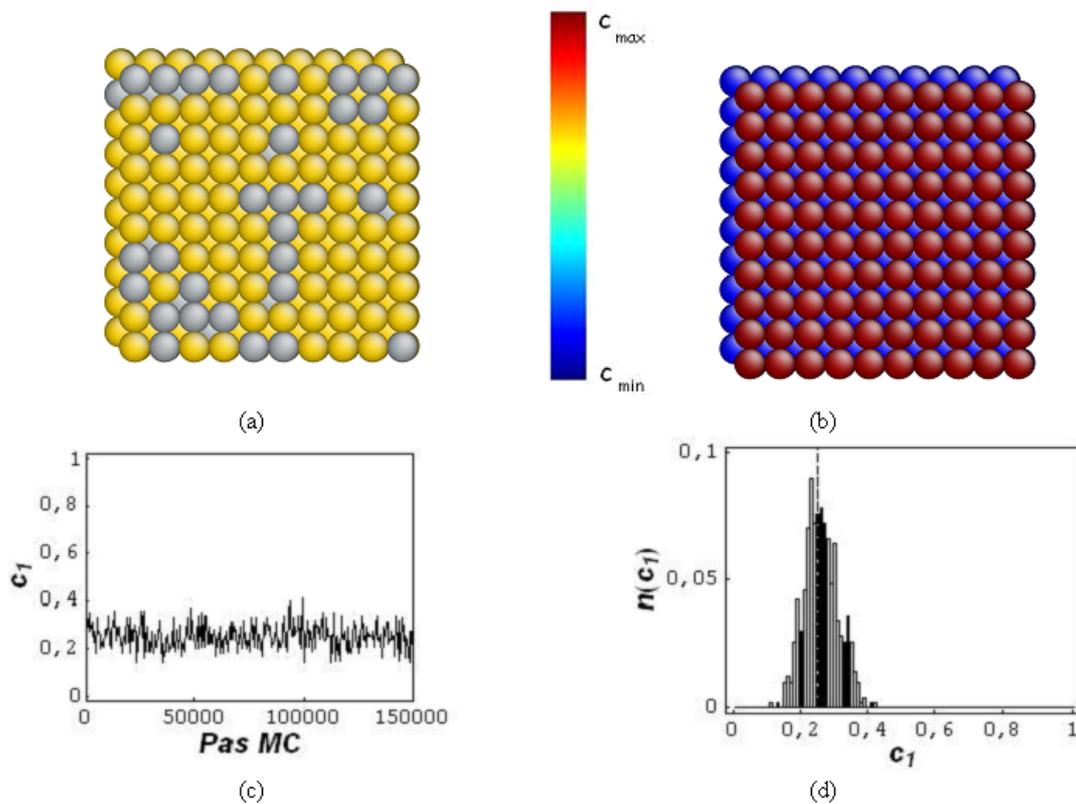


FIG. 1.1: Simulations Monte Carlo pour la surface (100) à  $T = 2500$  K pour  $\Delta\mu = 285$  meV. Configuration instantanée (en jaune les atomes de cuivre et en gris ceux d'argent) (a), configuration moyenne correspondante ( $c_{min} \approx 0$  et  $c_{max} \approx 0,25$ ) (b). Evolution de la concentration instantanée en fonction du nombre de pas Monte Carlo (c) et sous forme d'histogramme (d). La ligne verticale en tiretés indique la concentration moyenne obtenue.

## 1.2.2 Approximation de champ moyen

### 1.2.2.1 Modèle d'équilibre

L'approximation de Bragg-Williams (champ moyen à un site) consiste à négliger les corrélations entre les sites proches, autrement dit à négliger l'ordre à courte distance. Chaque site est alors considéré comme étant entouré d'un milieu moyen et les occupations moyennes

des sites  $n$  et  $m$  sont découplées :

$$\langle p_n p_m \rangle = \langle p_n \rangle \langle p_m \rangle . \quad (1.3)$$

L'énergie interne est obtenue en évaluant la moyenne du Hamiltonien :

$$\langle H \rangle = H_0 + \sum_n \langle p_n \rangle \sum_{m \neq n} (\tau - V) + \sum_{n, m \neq n} \langle p_n \rangle \langle p_m \rangle V. \quad (1.4)$$

Le système est décrit comme un ensemble de  $p$  classes de sites contenant  $N_p$  atomes. Pour les volumes semi-infinis, les classes de sites représentent les plans parallèles au plan extrême de surface, alors que pour des agrégats les classes de sites considérées peuvent être les sommets, les arêtes, les facettes de la surface de l'agrégat (couche 1), ou encore la couche 1 elle-même, la première sous-couche... Nous supposons par la suite que chaque classe de sites est de composition homogène, égale à  $c_p$  telle que  $\langle p_n \rangle = c_p$ . L'énergie interne s'écrit alors :

$$\langle H \rangle = H_0 + \sum_p Z_p N_p c_p (\tau - V) + \sum_{p, q} N_p Z_{p, q} c_p c_q V, \quad (1.5)$$

où  $Z_{p, q} = \frac{N_{p, q}}{N_p}$ ,  $N_{p, q}$  étant le nombre de liaisons premiers voisins entre les sites de classe  $p$  et  $q$ . La coordinence des atomes de la classe  $p$  est égale à  $Z_p = \sum_q Z_{p, q}$ . Une description géométrique détaillée des surfaces et des différents agrégats considérés dans cette étude est donnée en annexe A.

Dans l'ensemble grand canonique, l'énergie libre du système s'écrit  $F = \langle H \rangle - TS - \left( \sum_p N_p c_p \right) \Delta\mu$ , où  $T$  est la température.  $S$  est l'entropie de configuration qui s'écrit, dans l'approximation de Bragg-Williams, sous la forme [54] :

$$S = -k_B \sum_p N_p [c_p \ln c_p + (1 - c_p) \ln (1 - c_p)], \quad (1.6)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Le profil de concentration d'équilibre est obtenu par minimisation de l'énergie libre du système  $\left( \frac{\partial F}{\partial c_p} \right)_{c_q (q \neq p)} = 0, \forall p$  [4] :

$$\frac{c_p}{1 - c_p} = \exp \left( - \frac{\Delta H_p^{perm} - \Delta\mu}{k_B T} \right), \quad (1.7)$$

où le terme  $\Delta H_p^{perm}$  correspond à la variation d'enthalpie lors de la permutation d'un atome  $B$  en un atome  $A$  dans la classe  $p$ .

$\Delta H_p^{perm}$  s'écrit sous la forme  $\Delta H_p^{perm} = \Delta H_p^{perm,imp} + \Delta H_p^{perm,alliage}$  avec [61, 62] :

- $\Delta H_p^{perm,imp} = Z_p(\tau - V)$ , l'enthalpie de permutation dans la limite infiniment diluée en  $A$  ( $c_q \rightarrow 0, \forall q$ ).
- $\Delta H_p^{perm,alliage} = 2V \sum_q Z_{p,q} c_q$ , un terme dit d'alliage car proportionnel à  $V$ .

Afin d'étudier la ségrégation superficielle, il est parfois commode d'écrire l'équation (1.7)

en remplaçant  $\Delta\mu$  par son expression en fonction de la concentration de volume  $c$  [63] :

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left( \frac{c}{1-c} \right) + 2VZc + Z(\tau - V). \quad (1.8)$$

Cela conduit à la relation [4] :

$$\frac{c_p}{1-c_p} = \frac{c}{1-c} \exp \left( -\frac{\Delta H_p^{seg}}{k_B T} \right), \quad (1.9)$$

où l'enthalpie de ségrégation  $\Delta H_p^{seg}$  est la différence d'enthalpie entre une configuration (finale) où un atome de soluté  $A$  est placé sur un site de la classe  $p$  et une configuration (initiale) où l'atome  $A$  est placé sur un site de volume. Cet échange peut se décomposer en deux échanges élémentaires :  $B \rightarrow A$  dans la classe  $p$  qui correspond à  $\Delta H_p^{perm}$ , et  $A \rightarrow B$  dans le volume qui correspond à  $-\Delta H_{vol}^{perm}$ . On a donc [61, 62] :

$$\Delta H_p^{seg} = \Delta H_p^{perm} - \Delta H_{vol}^{perm}. \quad (1.10)$$

De même que pour l'enthalpie de permutation, l'enthalpie de ségrégation  $\Delta H_p^{seg}$  s'écrit sous la forme  $\Delta H_p^{seg} = \Delta H_p^{seg,imp} + \Delta H_p^{seg,alliage}$  avec :

- $\Delta H_p^{seg,imp} = -Z_p^\perp(\tau - V)$ , l'enthalpie de ségrégation dans la limite infiniment diluée en  $A$  ( $c_q \rightarrow 0, \forall q$ ),  $Z_p^\perp$  étant le nombre de liaisons coupées pour les sites de type  $p$ .
- $\Delta H_p^{seg,alliage} = 2V \left( \sum_q Z_{p,q} c_q - Zc \right)$ , le terme d'alliage.

### 1.2.2.2 Forces motrices de ségrégation

Une valeur négative de  $\Delta H_p^{seg}$  signifie que le système gagne de l'énergie lorsqu'un atome  $A$  est situé sur un site de la classe  $p$  au lieu d'être en volume. Rappelons que  $\tau$  est proportionnel à la différence des énergies de cohésion des éléments  $A$  et  $B$  de l'alliage,  $\tau = \frac{1}{Z} (E_{coh}^A - E_{coh}^B)$  (avec  $E_{coh} < 0$ ). Pour les surfaces denses (111) ou (100), nous posons  $Z^{\parallel} = Z_{p,p}$ , coordonnée d'un atome du plan  $p$  avec les autres atomes du même plan,  $Z^{\perp} = Z_{p,p-1} = Z_{p,p+1}$ , coordonnée d'un atome du plan  $p$  avec les atomes des plans adjacents ( $p+1$  ou  $p-1$ ) et  $Z_{p \neq 1} = Z^{\parallel} + 2Z^{\perp} = Z$ , coordonnée d'un atome de volume. Seul le plan extrême de surface a des liaisons coupées entre premiers voisins ( $Z_1 = Z^{\parallel} + Z^{\perp}$ ). C'est donc le seul plan qui a une énergie de ségrégation non nulle dans les limites infiniment diluées :  $\Delta H_1^{seg,imp} = -Z^{\perp}(\tau - V)$ . La force motrice de ségrégation dans la limite infiniment diluée en  $A$  est donc d'autant plus forte (négative) que  $\tau$  est positif. Lorsque  $\tau$  est nul,  $\Delta H_1^{seg,imp}$  est faiblement négatif (respectivement positif) pour un alliage à tendance à la démixtion (resp. à l'ordre).

### 1.2.2.3 Techniques numériques

**1.2.2.3.1 Algorithme de Newton-Raphson** Les équations d'équilibre (1.7) peuvent être appliquées à l'étude de différents systèmes (surfaces denses ou vicinales, joints de grains, agrégats de structures géométriques variées). Elles permettent d'obtenir les isothermes de ségrégation d'équilibre qui représentent les variations des concentrations de chaque classe  $p$  en fonction de  $\Delta\mu$  ou de  $c$  à une température  $T$  donnée. La valeur de la différence de potentiels chimiques est obtenue à l'aide de l'équation (1.8) qui, pour toute valeur de la concentration volumique, donne une valeur de  $\Delta\mu$ . Cela permet de représenter les isothermes sous la forme  $c_p = f(\Delta\mu)$  ou  $c_p = f(c)$  de manière équivalente. On utilise un algorithme de Newton-Raphson [64] pour résoudre le système d'équations. Le nombre d'équations qui intervient est égal au nombre de classes. Dans le cas des systèmes semi-infinis, le nombre d'équations

devrait donc être infini, ce qui n'est pas possible. Dans la pratique on impose un raccord fixe au plan  $N$ , tel que  $c_{N+1} = c$  pour suppléer cette limite. Cependant il est parfois nécessaire de modifier la façon de faire lorsque des transitions de phase du premier ordre affectant les différentes classes de site se produisent pour des concentrations de volume (ou des valeurs de  $\Delta\mu$ ) différentes. Les isothermes présentent alors des boucles de Van der Waals (VdW). La technique de résolution consiste dans ce cas non plus à faire varier  $c$  (ou  $\Delta\mu$ ) mais plutôt la concentration de la classe sur laquelle se produit la transition de phase du premier ordre. Cette technique devient rapidement lourde lorsque le système présente une succession de transitions de phase.

**1.2.2.3.2 Algorithme cinétique** Il est également possible d'atteindre les états d'équilibre à partir de la résolution des équations cinétiques pour différentes valeurs de la concentration volumique  $c$  (ensemble canonique). Cette technique alternative ne souffre pas des difficultés rencontrées ci-dessus en présence de transitions de phase. L'étude des cinétiques de ségrégation n'étant pas l'objet de ce travail, nous utilisons cette technique uniquement pour obtenir les états stationnaires. Les deux techniques devant être cohérentes, les états stationnaires du modèle cinétique doivent donc correspondre aux états d'équilibre.

Dans l'approximation de champ moyen, l'équation d'évolution de la concentration de la classe  $p$  au cours du temps s'écrit [65] – [67] :

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} = (J_{p-1 \rightarrow p} - J_{p \rightarrow p+1}), \quad (1.11)$$

où  $J_{p \rightarrow p+1}$  représente le flux d'atomes  $A$  de la classe  $p$  vers la classe  $p + 1$ , avec [68] :

$$J_{p \rightarrow p+1} = c_p (1 - c_{p+1}) \Gamma_{p \rightarrow p+1} - c_{p+1} (1 - c_p) \Gamma_{p+1 \rightarrow p}. \quad (1.12)$$

La fréquence à laquelle s'échange un atome  $A$  de la classe  $p$  et un atome  $B$  de la classe  $p + 1$ ,  $\Gamma_{p \rightarrow p+1}$ , doit correspondre à un modèle d'énergie de col satisfaisant pour assurer la

concordance entre les états stationnaires de la cinétique et l'équilibre thermodynamique.

Ceci est satisfait pour  $\Gamma_{p \rightarrow p+1}$ , tel que [65] – [68] :

$$\Gamma_{p \rightarrow p+1} = D \exp \left( -\frac{\Delta H_{p+1}^{seg} - \Delta H_p^{seg}}{2k_B T} \right), \quad (1.13)$$

où  $D$  est un coefficient de diffusion. Cette équation satisfait la condition du bilan détaillé. On montre que la solution d'équilibre est alors solution stationnaire et réciproquement. Ainsi, dans l'état stationnaire  $J_{p \rightarrow p+1} = 0 \forall p$ , d'où :

$$\frac{\Gamma_{p \rightarrow p+1}}{\Gamma_{p+1 \rightarrow p}} = \frac{c_{p+1}}{1 - c_{p+1}} \frac{1 - c_p}{c_p}. \quad (1.14)$$

Or, d'après l'équation (1.13) :

$$\frac{\Gamma_{p \rightarrow p+1}}{\Gamma_{p+1 \rightarrow p}} = \exp \left( -\frac{\Delta H_{p+1}^{seg} - \Delta H_p^{seg}}{k_B T} \right). \quad (1.15)$$

Les solutions stationnaires vérifient donc l'équation suivante :

$$\frac{c_{p+1}}{1 - c_{p+1}} = \frac{c_p}{1 - c_p} \exp \left( -\frac{\Delta H_{p+1}^{seg} - \Delta H_p^{seg}}{k_B T} \right), \quad (1.16)$$

qui correspond à l'équation (1.9) écrite pour les concentrations des classes  $p$  et  $p + 1$ .

La résolution numérique du système d'équations différentielles (1.11) permet donc, *via* les états stationnaires, d'obtenir les états d'équilibre. La valeur de  $D$  ne modifiant pas les valeurs des concentrations stationnaires, nous avons considéré  $D = 1$ .

Les équations de ce modèle sont donc de la forme :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= c_2 (1 - c_1) \exp \left( \frac{\Delta H_2^{seg} - \Delta H_1^{seg}}{2k_B T} \right) - c_1 (1 - c_2) \exp \left( -\frac{\Delta H_2^{seg} - \Delta H_1^{seg}}{2k_B T} \right) \\ \frac{\partial c_p}{\partial t} &= c_{p-1} (1 - c_p) \exp \left( -\frac{\Delta H_p^{seg} - \Delta H_{p-1}^{seg}}{2k_B T} \right) - c_p (1 - c_{p-1}) \exp \left( \frac{\Delta H_p^{seg} - \Delta H_{p-1}^{seg}}{2k_B T} \right) \\ &\quad + c_{p+1} (1 - c_p) \exp \left( \frac{\Delta H_{p+1}^{seg} - \Delta H_p^{seg}}{2k_B T} \right) - c_p (1 - c_{p+1}) \exp \left( -\frac{\Delta H_{p+1}^{seg} - \Delta H_p^{seg}}{2k_B T} \right). \end{aligned} \quad (1.17)$$

Pour les volumes semi-infinis on impose une condition de raccord alors que pour un système fini de taille  $n$  la dernière équation est analogue à la première, c'est-à-dire qu'elle ne fait intervenir que les classes  $(n - 1)$  et  $n$ .

Les équations cinétiques (1.17) sont résolues pour une concentration nominale fixée (ensemble canonique), pouvant être initialement répartie uniformément sur toutes les classes de sites par exemple. Pour obtenir une isotherme, à chaque nouvelle valeur de la concentration nominale, on considère initialement le profil de concentration du pas précédent incrémenté de manière uniforme. Ceci permet, dans le cas d'objets finis, d'obtenir un profil symétrique alors qu'en l'absence de cette contrainte, d'autres profils peuvent être obtenus. L'équation (1.7) permet ensuite de déterminer la valeur de  $\Delta\mu$  correspondant à partir du profil de concentration stationnaire et de représenter les isothermes, si besoin est, sous la forme  $c_p = f(\Delta\mu)$ .

### 1.3 Analyse de la ségrégation : illustration pour une surface CFC (100)

Nous présentons dans cette section l'étude de la surface (100) à haute température, *i.e.* dans le domaine de solution solide quelle que soit la concentration volumique. L'objectif est de rappeler les principaux résultats de la ségrégation superficielle et de présenter les différents outils (représentations graphiques, traitements analytiques) que nous utiliserons par la suite pour quantifier l'enrichissement en un des éléments de l'alliage à la surface (ou au coeur) d'un agrégat.

#### 1.3.1 Isothermes volumiques

L'analyse du phénomène de ségrégation nécessite de caractériser au préalable la composition chimique du volume. Ainsi, pour un système à tendance à la démixtion, la figure (1.2) représente le diagramme de phase du système. Rappelons que le diagramme est caractérisé par la température critique  $T_c$  qui correspond à la température du sommet de la lacune de

miscibilité pour laquelle  $c = 1/2$ . Les températures supérieures à  $T_c$  correspondent au domaine de miscibilité totale : pour toute valeur de la concentration volumique le système est dans le domaine de solution solide, les atomes  $A$  et  $B$  étant répartis aléatoirement de manière homogène. En dessous de  $T_c$ , le diagramme est caractérisé, à une température donnée, par les limites de solubilité du système  $c_\alpha$  et  $c_\beta$ , et par les limites de décomposition spinodale  $c_\alpha^s$  et  $c_\beta^s$ . D'un point de vue pratique, un échantillon de composition donnée est chauffé à haute température, puis refroidi lentement à une température  $T_1$  inférieure à  $T_c$ . En soumettant l'alliage à une série de traitements isothermes à des températures successives  $T_1, T_2, T_3, \dots$ , le diagramme de phase peut être déterminé. Lorsque  $c$  est compris entre  $c_\alpha$  et  $c_\alpha^s$  (respectivement  $c_\beta^s$  et  $c_\beta$ ), un processus de précipitation résultant de la combinaison de processus de germination, de croissance et de coalescence des particules, conduit à la formation de deux phases homogènes, l'une riche en atomes  $A$  de composition  $c_\beta$  et l'autre riche en atomes  $B$  de composition  $c_\alpha$ , en proportion donnée par la règle des bras de levier [69]. Lorsque  $c$  est compris entre  $c_\alpha^s$  et  $c_\beta^s$  (domaine de démixtion spinodale) on prévoit une démixtion progressive de la solution solide sous forme d'alternance de zones plus riches et plus pauvres en soluté [69].

Du point de vue expérimental, le diagramme de phase est donc déterminé pour une concentration nominale fixée en diminuant progressivement la température. Dans l'approche sur réseau, le diagramme de phase est obtenu dans l'ensemble grand canonique à partir de la résolution de l'équation (1.8) pour différentes températures.

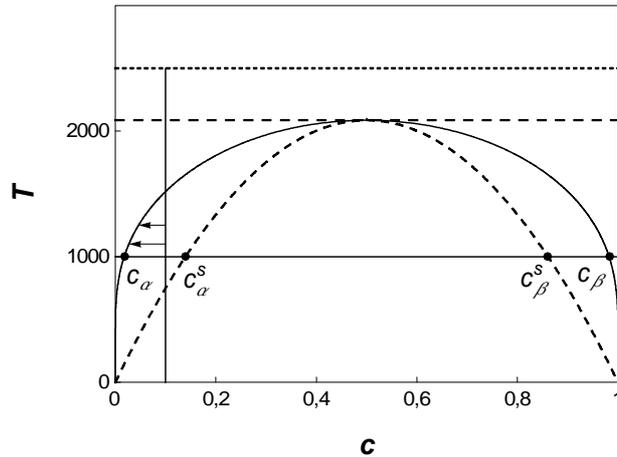


FIG. 1.2: Diagramme de phase volumique. Les traits horizontaux correspondent aux températures (en K) des isothermes de la figure (1.3) :  $T = 2500$  K (pointillés),  $T = T_c$  (tiretés),  $T = 1000$  K (trait continu).

L'isotherme volumique obtenue dans l'approximation de champ moyen est représentée sur la figure (1.3a) pour trois températures du diagramme de phase (Fig. (1.2)) : la température correspondant au sommet de la lacune de miscibilité  $T = T_c$ ,  $T = 2500$  K  $> T_c$  et  $T = 1000$  K  $< T_c$ . A haute température, la courbe est univoque et de pente positive à  $c = 1/2$ . La pente de la courbe à  $c = 1/2$  augmente lorsque la température diminue. La température pour laquelle la pente de la courbe devient infinie à  $c = 1/2$  correspond à la température critique  $T_c$ , qui s'écrit :

$$T_c = -\frac{ZV}{2k_B}. \quad (1.18)$$

Aux basses températures ( $T < T_c$ ) l'isotherme est une sigmoïde, ou boucle de Van der Waals, caractéristique d'une transition de phase du premier ordre. On observe un domaine de  $\Delta\mu$  pour lequel trois valeurs de  $c$  sont solutions de l'équation  $c = f(\Delta\mu)$  (Eq. (1.8)).

La valeur de  $\Delta\mu$  pour laquelle la concentration volumique est égale à 0,5 est indépendante

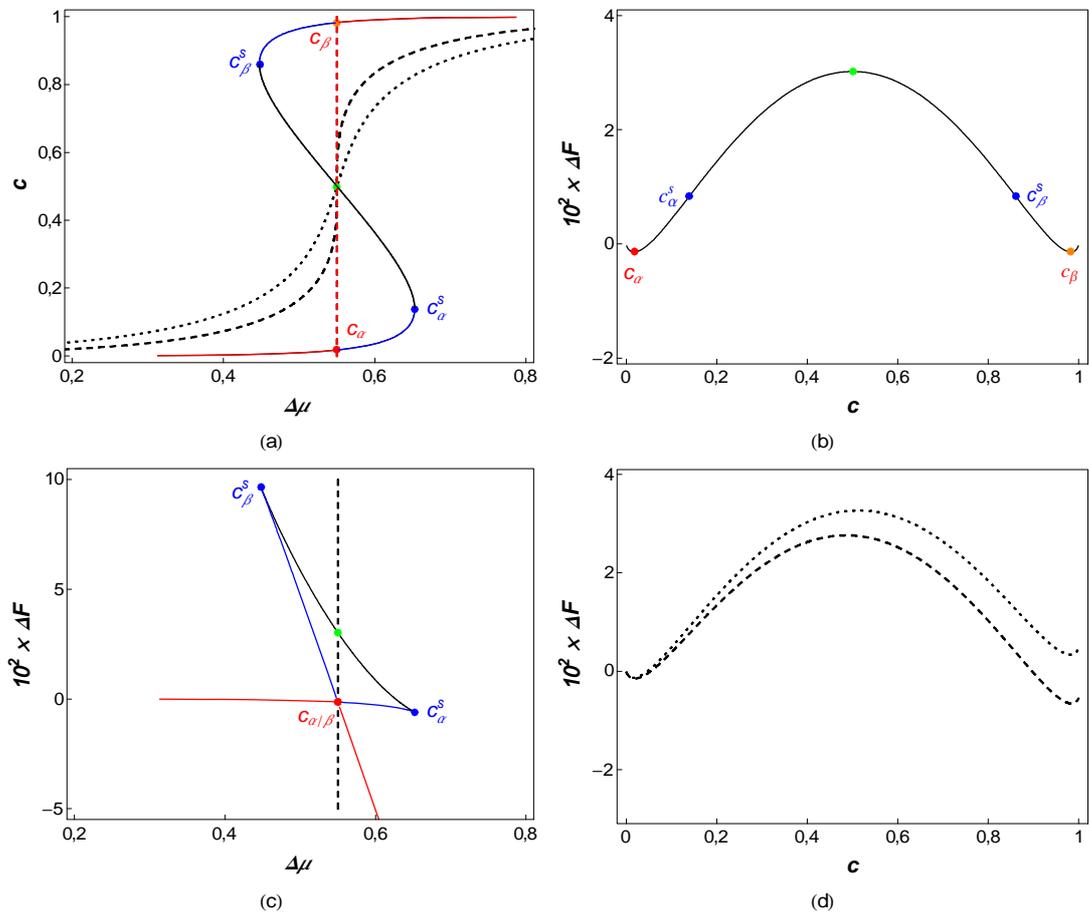


FIG. 1.3: Isothermes volumiques à  $T = 2500$  K (pointillés),  $T = T_c = 2088$  K (tiretés) et  $T = 1000$  K (trait continu) (a). Énergie libre à  $T = 1000$  K en fonction de  $c$  pour  $\Delta\mu = \Delta\mu_c = 552$  meV (b), en fonction de  $\Delta\mu$  (c) et en fonction de  $c$  pour  $\Delta\mu = 545$  meV (pointillés) et pour  $\Delta\mu = 555$  meV (tiretés) (d).  $\Delta F$  et  $\Delta\mu$  sont exprimés en eV. Les couleurs et les symboles sont explicités dans le texte.

de la température. En dessous de  $T_c$ , ce potentiel correspond au potentiel chimique critique

$$\Delta\mu_c = Z\tau \quad (1.19)$$

pour lequel a lieu la transition de phase. Pour une température et une valeur de  $V$  données, l'allure de l'isotherme est inchangée lorsqu'on change la valeur de  $\tau$ , seule sa position diffère.

*Pour le système considéré  $T_c = 2088$  K et  $\Delta\mu_c = 552$  meV.*

Les valeurs de la concentration des branches basse et haute de l'isotherme pour le potentiel chimique critique sont égales aux limites de solubilité du système  $c_\alpha$  et  $c_\beta$  données par la relation suivante :

$$\frac{c_{\alpha/\beta}}{1 - c_{\alpha/\beta}} = \exp\left(\frac{(1 - 2c_{\alpha/\beta}) ZV}{k_B T}\right), \quad (1.20)$$

qui peut s'écrire à très basse température sous la forme :  $c_\alpha \approx \exp\frac{ZV}{k_B T}$  et  $c_\beta = 1 - c_\alpha$ . Les valeurs de concentration comprises dans le domaine de décomposition spinodale correspondent à la branche médiane de l'isotherme entre  $c_\alpha^s$  et  $c_\beta^s$ .  $c_\alpha^s$  et  $c_\beta^s$  sont les deux points pour lesquels l'isotherme présente une tangente verticale ( $\frac{\partial\Delta\mu}{\partial c} = 0$  équivalent à  $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} = 0$ ). Ils sont définis pour une température donnée par :

$$c_\alpha^s = \left(1 - \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}\right) / 2 \text{ et } c_\beta^s = \left(1 + \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}\right) / 2. \quad (1.21)$$

L'amplitude de la sigmoïde augmente lorsque la température diminue (figure (1.3a)). Inversement, lorsque la composition  $c$  du système est fixée, la température spinodale  $T_s$ , température en-dessous de laquelle le volume de la solution solide est instable par rapport à toute fluctuation de concentration, est donnée par l'équation  $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} = 0$  :

$$k_B T_s = 2Z|V|c(1 - c). \quad (1.22)$$

On peut noter que  $T_s = T_c$  pour  $c = 1/2$ .

Dans le domaine de  $\Delta\mu$  où l'isotherme est multivoque, afin de distinguer les parties stables (en rouge sur l'isotherme à 1000 K de la figure (1.3a)), métastables (en bleu) et instable (en

noir), nous avons calculé l'énergie libre en fonction de  $\Delta\mu$  (Fig. (1.3c)). Nous montrons ainsi que la branche basse de l'isotherme est stable pour les potentiels chimiques inférieurs à  $\Delta\mu_c$  et métastable entre  $c_\alpha$  et  $c_\alpha^s$ . Inversement la branche haute de l'isotherme est stable pour les potentiels chimiques supérieurs à  $\Delta\mu_c$  et métastable entre  $c_\beta^s$  et  $c_\beta$ . La troisième solution, qui correspond à la partie de l'isotherme à pente négative comprise entre  $c_\alpha^s$  et  $c_\beta^s$ , est une solution instable car elle correspond à un maximum de l'énergie libre (Fig. (1.3c)). Pour  $\Delta\mu = \Delta\mu_c$  les deux minima de l'énergie libre donnent les limites de solubilité  $c_\alpha$  et  $c_\beta$ , le maximum correspondant au point instable  $c = 1/2$ . De manière cohérente avec la figure (1.3b), on observe bien que le système a une même énergie libre pour les deux limites de solubilité. Les points d'inflexion de la courbe entre les minima et le maximum sont les points spinodaux. La figure (1.3d) montre que les deux minima n'ont plus la même valeur d'énergie libre lorsque  $\Delta\mu$  est légèrement différent de  $\Delta\mu_c$ . Les trois solutions possibles de l'Eq. (1.8) correspondent aux deux minima et au maximum de la courbe. Pour  $\Delta\mu < \Delta\mu_c$  (resp.  $\Delta\mu > \Delta\mu_c$ ) le minimum global est obtenu pour la valeur de la branche basse (resp. haute) de l'isotherme (valeur proche de 0, resp. de 1).

Notons que si on prend en compte uniquement les états stables, le système décrit la branche basse de l'isotherme lorsque  $\Delta\mu$  augmente, puis la branche haute à partir de  $\Delta\mu = \Delta\mu_c$ . L'isotherme est donc discontinue alors que l'énergie libre varie continûment.

Les isothermes de la figure (1.3a) ont été obtenues par résolution de l'équation (1.8). Il est également possible de les déterminer en considérant un empilement de plans

- par résolution des équations d'équilibre (1.7) dans l'ensemble grand canonique, en considérant pour chaque valeur du potentiel chimique  $\Delta\mu$  une concentration initiale identique et égale à  $1/2$  sur tous les plans ( $c_p = 0, 5, \forall p$ ).
- par résolution des équations cinétiques (1.17) dans l'ensemble canonique, en considérant pour chaque valeur de la concentration volumique  $c$ , une concentration initiale

nulle sur un certain nombre de plans et égale à 1 sur les autres de telle sorte que la concentration nominale soit égale à  $c$ .

Aux hautes températures, les isothermes obtenues dans les ensembles grand canonique et canonique sont identiques. Aux basses températures ( $T < T_c$ ), seuls les états stables et métastables sont décrits dans l'ensemble grand canonique, conduisant à des isothermes avec l'apparition d'une hystérésis entre la montée et la descente. Dans l'ensemble canonique, les isothermes de chaque plan présentent une boucle de Van der Waals.

### 1.3.2 Isothermes de ségrégation

La détermination des isothermes de ségrégation pour chaque plan  $p$  d'un système semi-infini permet de caractériser l'enrichissement en atomes  $A$  sur ce plan par rapport à la composition volumique  $c$ . L'allure des isothermes dépend de la température. Dans le cas des surfaces denses, seul le plan de surface a une enthalpie de ségrégation non nulle dans la limite infiniment diluée en  $A$ . De plus, les solubilités dans le système Cu-Ag étant très faibles, l'isotherme du plan de surface est découplée des plans sous-jacents à la surface ( $c_p = 0, \forall p \neq 1$ ), ce qui conduit à une isotherme classique de type Fowler-Guggenheim (modèle monocouche) [63]. Il est ainsi possible de définir une température critique 2D  $T_c^1$  en-deçà de laquelle une transition de phase apparaît pour le plan de surface et de généraliser la formule (1.18) [42, 63] :

$$T_c^1 = -Z^{\parallel}V/2k_B. \quad (1.23)$$

Pour la surface (100),  $T_c^1$  est donc 3 fois plus faible que  $T_c$  ( $T_c^1 = 695$  K). La figure (1.4) représente les isothermes superficielles en fonction de  $c$  et de  $\Delta\mu$  à  $T = 2500$  et  $1000$  K. L'enrichissement superficiel est d'autant plus fort que la température est basse (et que la valeur de  $\tau$  est positive).

Lorsque  $T_c^1 < T < T_c$  les isothermes sont représentées pour des potentiels chimiques

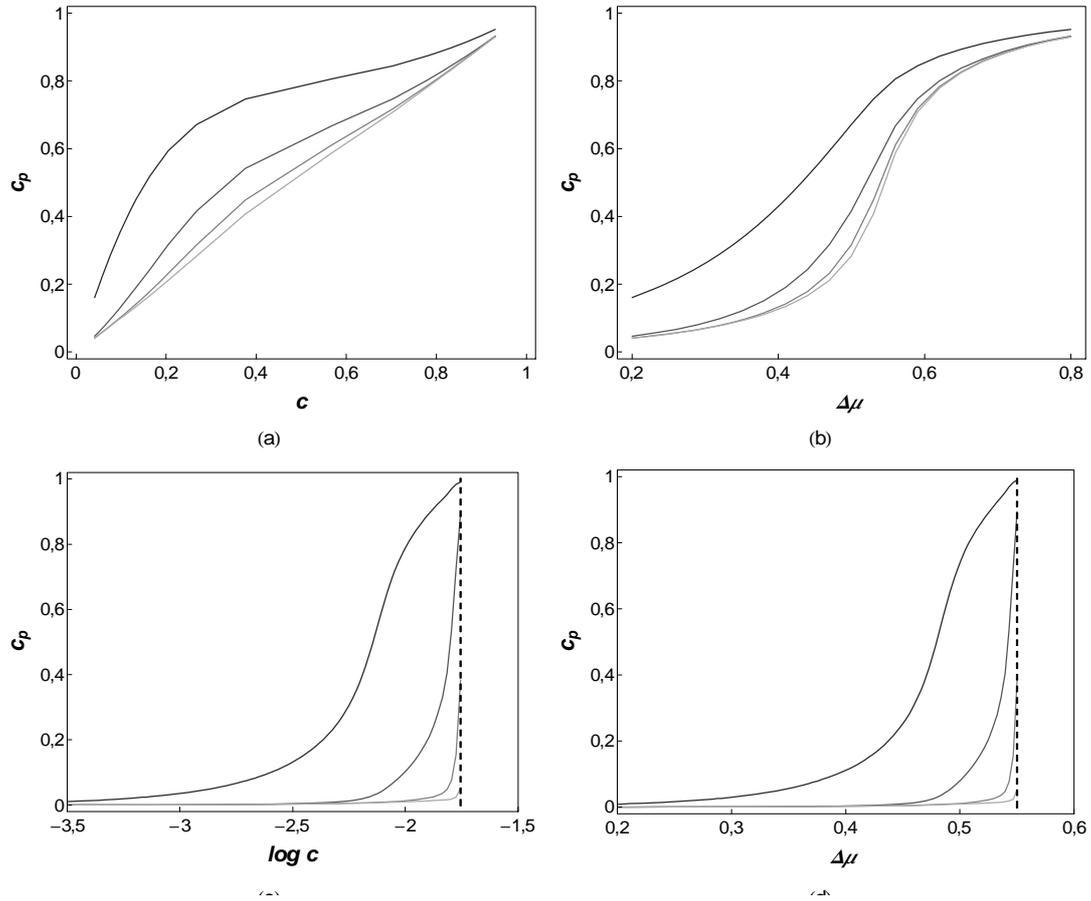


FIG. 1.4: Isothermes de ségrégation d'une surface (100)  $c_p = f(c)$  (a et c) et  $c_p = f(\Delta\mu)$  (b et d) à  $T = 2500$  K (a et b) et à  $T = 1000$  K (c et d), avec en noir la surface et un dégradé de gris à mesure que les plans sont proches du volume. Seuls les quatre premiers plans sont représentés. Les traits verticaux correspondent aux valeurs de  $c_\alpha$  (c) et de  $\Delta\mu_c$  (d).  $\Delta\mu$  est exprimé en eV.

ou des concentrations volumiques inférieurs aux valeurs critiques de la transition de volume (Fig. (1.4c) et (1.4d)) : plus la différence de potentiels chimiques  $\Delta\mu$  (respectivement la concentration volumique  $c$ ) considérée est proche de  $\Delta\mu_c$  (resp. de  $c_c$ ) plus l'enrichissement superficiel est important. L'étude en champ moyen d'un mouillage superficiel, c'est-à-dire de l'augmentation du nombre de plans riches en  $A$  à l'approche de la transition volumique, est présentée dans le chapitre 3.

Selon le modèle monocouche lorsque  $T < T_c^1$ , seul le potentiel chimique critique du plan extrême de surface :

$$\Delta\mu_c^1 \approx Z^\perp (\tau - V) + Z^\parallel \tau \quad (1.24)$$

(lorsque  $c_2 \ll c_1$ ) diffère de celui des autres plans pour lesquels on a  $\Delta\mu_c^p \approx \Delta\mu_c$ . Pour des températures inférieures à  $T_c^1$ , on s'attend donc à observer une transition de phase pour le plan de surface, suivie de la transition de l'ensemble des autres plans au potentiel chimique critique.

Notons qu'il est équivalent pour un système semi-infini de représenter les isothermes sous la forme  $c_p = f(c)$  et  $c_p = f(\Delta\mu)$ . En revanche lorsque le système considéré est de dimension finie la concentration du coeur de l'objet pour une valeur de  $\Delta\mu$  donnée ne correspond pas à la concentration nominale  $c$ . C'est pourquoi par la suite on utilisera préférentiellement la représentation  $c_p = f(\Delta\mu)$  pour faciliter la comparaison entre les isothermes de ségrégation des objets finis et semi-infinis.

### 1.3.3 Profils de ségrégation

Du point de vue expérimental, les isothermes sont obtenues indirectement à partir des profils de concentration  $c_p = f(p)$  déterminés pour une composition donnée  $c$  à différentes températures. L'expérience est renouvelée pour d'autres compositions d'alliage. A une température donnée, les profils de concentration (Fig. (1.5)) permettent de quantifier le phénomène

de ségrégation et de caractériser le mode de convergence vers la concentration volumique  $c$ .

D'un point de vue théorique, une méthode classique pour déterminer le mode de convergence du profil de concentration consiste à linéariser les équations d'équilibre de champ moyen (1.7) en supposant que  $\delta c_p = c_p - c$  devient suffisamment petit pour un indice de plan  $p$  assez grand [70] – [74]. La combinaison de l'équation (1.8) et de l'équation (1.7), permet d'écrire une relation entre  $c_p, c_{p+1}, c_{p-1}$  et  $c$  :

$$\frac{c_p}{1 - c_p} = \frac{c}{1 - c} \exp \left( - \frac{2V (Z^\perp c_{p-1} + Z^\parallel c_p + Z^\perp c_{p+1}) - 2ZVc}{k_B T} \right). \quad (1.25)$$

En remarquant que  $\frac{c_p}{1 - c_p} = \frac{c + \delta c_p}{c} \times \frac{c}{1 - c} \times \frac{1 - c}{1 - c - \delta c_p}$ , on obtient, pour  $\delta c_p$  petit, la relation  $\ln \frac{c_p}{1 - c_p} \cong \frac{\delta c_p}{c(1 - c)} + \ln \frac{c}{1 - c}$ . Pour des couplages entre plans adjacents, la linéarisation de l'équation (1.25) conduit à une relation de récurrence linéaire pour les  $\delta c_p$  avec  $p \geq 2$  :

$$\delta c_{p+1} = - \left( \frac{k_B T}{2Z^\perp V c (1 - c)} + \frac{Z^\parallel}{Z^\perp} \right) \delta c_p - \delta c_{p-1}, \quad (1.26)$$

ce qui s'écrit sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \delta c_{p+1} \\ \delta c_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta c_p \\ \delta c_{p-1} \end{pmatrix}, \text{ avec } A = - \left( \frac{k_B T}{2Z^\perp V c (1 - c)} + \frac{Z^\parallel}{Z^\perp} \right). \quad (1.27)$$

Les valeurs propres de la matrice de l'équation (1.27) sont les solutions de  $\lambda^2 - A\lambda + 1 = 0$ , soit :

$$\lambda_1 = \frac{A + \sqrt{A^2 - 4}}{2} \text{ et } \lambda_2 = \frac{A - \sqrt{A^2 - 4}}{2}. \quad (1.28)$$

Pour  $T > T_s$ , les valeurs propres sont réelles ( $|A| > 2$ ). Le profil d'équilibre de ségrégation suit alors une loi exponentielle :

$$\delta c_p = \delta c_1 \exp \left( - \frac{p - 1}{\xi} \right). \quad (1.29)$$

La longueur d'amortissement ou d'atténuation  $\xi$  est reliée à la valeur propre inférieure à 1,  $\lambda_2$  appelée également constante d'amortissement,  $\lambda_2 = \delta c_{p+1} / \delta c_p$ , selon

$$\xi = -1 / \ln \lambda_2. \quad (1.30)$$

La figure (1.5a) représente les profils de ségrégation de la surface (100) obtenus pour  $c = 0,5$  pour des températures supérieures à la température spinodale. Ces profils sont obtenus par résolution des équations (1.7) en considérant 20 plans avant d'imposer le raccord à la concentration volumique. On observe que dès le premier plan sous la surface, la concentration est très proche de celle du volume pour les températures élevées ( $c_2 = 0,526$  à 4500 K), alors qu'il est nécessaire d'aller jusqu'au 3<sup>ème</sup> plan sous la surface pour atteindre une concentration similaire à 2500 K ( $c_4 = 0,528$  à 2500 K) (cf. Fig. (1.5a)).

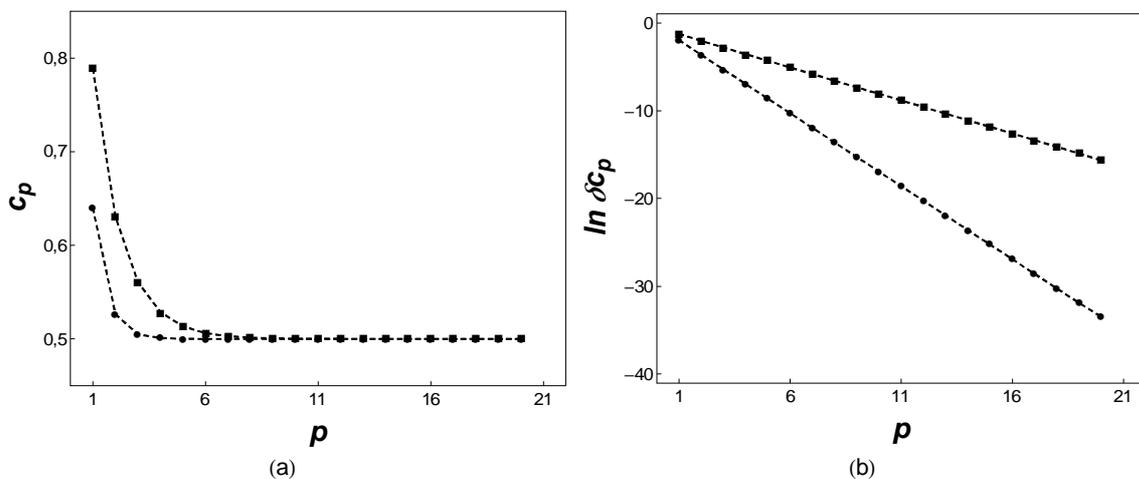


FIG. 1.5: Profils de concentration pour  $c = 0,5$  représentés sous la forme  $c_p = f(p)$  (a) et  $\ln \delta c_p = f(p)$  (b) pour deux températures  $T = 2500$  K (carrés) et  $T = 4500$  K (points). Seuls, les 20 premiers plans sont représentés.

En présence d'un amortissement exponentiel (*i.e.*  $\delta c_p = \delta c_1 e^{-(p-1)/\xi}$ ), le tracé de  $\ln \delta c_p = f(p)$  doit être une droite de pente  $-1/\xi$  et d'ordonnée égale à  $\ln \delta c_1$  pour  $p = 1$ . Les valeurs déterminées numériquement,  $1/\xi = 1,662$  et  $\delta c_1 = 0,138$  à 4500 K (respectivement  $1/\xi = 0,755$  et  $\delta c_1 = 0,279$  à 2500 K), sont en bon accord avec les valeurs analytiques,  $1/\xi = 1,664$  (resp.  $0,753$ ), déterminées à l'aide de la formule (1.28) obtenue après linéarisation et la valeur de  $\delta c_1 = 0,14$  (resp.  $0,289$ ).

La figure (1.6) représente les profils de concentration obtenus pour une même température

$T = 2500$  K et deux valeurs de  $\Delta\mu$  différentes ( $\Delta\mu = 450$  et  $550$  meV, équivalent à  $c = 0,18$  et  $c = 0,5$ ). La comparaison entre  $c = 0,18$  et  $0,5$  montre que l'amortissement est plus important quand  $c$  diminue ( $1/\xi = 1,606$  pour  $c = 0,18$  et  $0,755$  pour  $c = 0,5$ ).

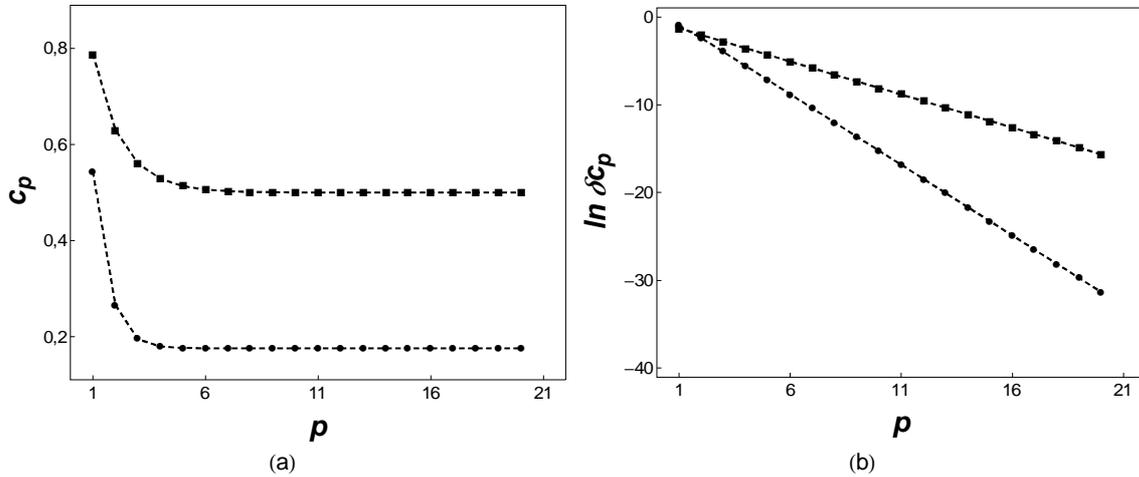


FIG. 1.6: Profils de concentration à  $T = 2500$  K (a)  $c_p = f(p)$  et (b)  $\ln \delta c_p = f(p)$  pour  $\Delta\mu = 450$  (points) et  $550$  meV (carrés) (équivalent respectivement à  $c = 0,18$  et  $c = 0,5$ ).

Ainsi, lorsque la température augmente (pour  $T > T_s$ ) :

- la ségrégation superficielle diminue, comme cela est escompté d'après l'équation (1.25),
- l'amortissement augmente ( $\xi \rightarrow 0$  quand  $T \rightarrow +\infty$ ) en accord avec l'équation (1.28).

Pour des températures supérieures à  $T_s$ ,  $\lambda_2$  s'exprime en fonction des seules données cristallographiques  $Z$  et  $Z^\perp$  et de  $\gamma = T/T_s - 1$  [74] :

$$\xi(\gamma) = 1/\ln\left(1 + \alpha\gamma + \sqrt{\alpha^2\gamma^2 + 2\alpha\gamma}\right), \quad (1.31)$$

avec  $\alpha = Z/(2Z^\perp)$ .

On en déduit facilement le comportement de l'amortissement en fonction de  $c$  et de  $T$ . L'amortissement est maximum pour les alliages très dilués, *i.e.* quand  $c$  tend vers 0 ou vers 1

(Fig. (1.7a)), ou quand la température est élevée (Fig. (1.7b)).

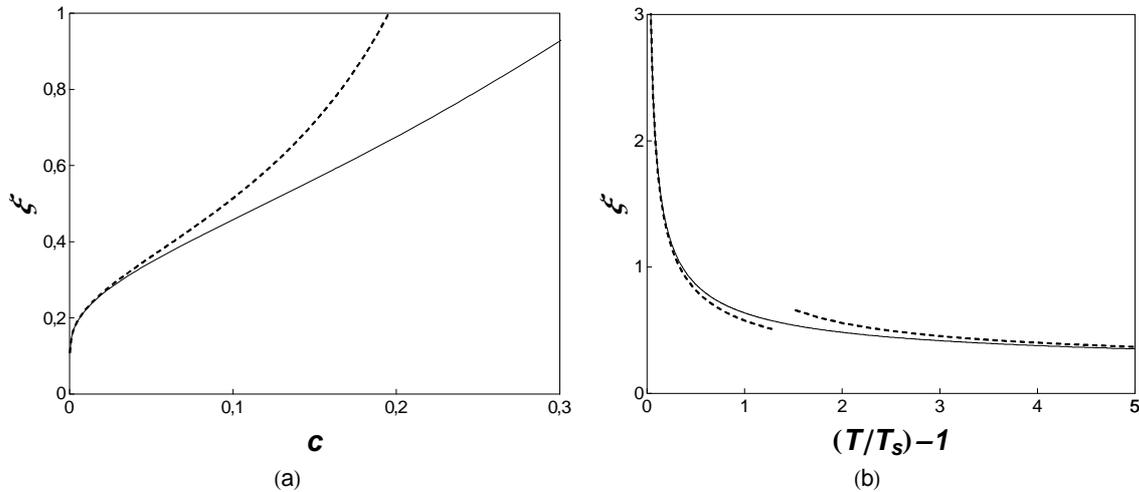


FIG. 1.7: Evolution de  $\xi$  en fonction de  $c$  à  $T = 2500$  K (a) et en fonction de  $T$  pour  $c = 0,05$  (b).

Les asymptotes explicitées dans le texte sont représentées en pointillés.

Plus précisément :

- lorsque  $c \rightarrow 0$  ou  $c \rightarrow 1$ , ou quand  $T \rightarrow +\infty$ ,  $\xi \rightarrow 0$  en  $1/\ln(2\alpha\gamma)$ .
- Lorsque  $T \rightarrow T_s$ , la longueur d'amortissement tend vers  $+\infty$  en  $1/\sqrt{2\alpha\gamma}$ .

Cela signifie qu'à l'approche de la température spinodale, le profil de concentration devient de moins en moins amorti, finissant par ne plus converger vers  $c$  à  $T_s$ .

### 1.3.4 Portraits de phase

Une technique particulièrement utile pour étudier la ségrégation superficielle est celle des portraits de phase qui permet d'illustrer les profils de concentration à partir de la surface et l'influence d'une démixtion de volume sur ces profils [75] – [78]. Les portraits de phases sont les trajectoires  $(c_{p+1}, c_p) = f(c_p, c_{p-1})$  obtenues par itération de l'équation (1.25). A partir du bi-point  $(c, c)$ , qui est un point fixe de la transformation (1.27), on peut définir les trajectoires rentrantes et sortantes, respectivement attachées aux valeurs propres inférieures

à 1 ( $\lambda_2$ ) et supérieures à 1 ( $\lambda_1$ ), symétriques l'une de l'autre par rapport à la première bissectrice. Le profil d'équilibre doit vérifier l'équation générale de la trajectoire rentrante et l'équation particulière de la condition aux limites :

$$c_2 = \frac{k_B T}{2Z^\perp V} \ln \left( \frac{1 - c_1}{c_1} \frac{c}{1 - c} \right) + \frac{(\tau - V)}{2V} - \frac{Z^\parallel}{Z^\perp} c_1 + \frac{Z}{Z^\perp} c. \quad (1.32)$$

D'un point de vue pratique, la trajectoire sortante, associée à  $\lambda_1$ , est tracée en partant d'un bi-point initial de type ( $c_1 = c + \varepsilon, c_2 = c + \lambda_1 \varepsilon$ ). L'itération de l'équation (1.25) donne un ensemble de bi-points de concentrations croissantes (respectivement décroissantes) où  $c_{p+1} > c_p$  lorsque  $\varepsilon > 0$  (resp.  $c_{p+1} < c_p$  lorsque  $\varepsilon < 0$ ) : à chaque itération, le bi-point correspondant s'éloigne un peu plus du bi-point fixe ( $c, c$ ). Pour obtenir une trajectoire d'allure continue, on superpose les trajectoires obtenues pour 500 valeurs différentes de  $\varepsilon$ . Seule la trajectoire sortante est accessible directement par le calcul. La trajectoire rentrante est obtenue par symétrie de la trajectoire sortante par rapport à la première bissectrice. Dans ce cas, les bi-points convergent vers le bi-point fixe ( $c, c$ ), d'où l'appellation de trajectoire rentrante. La figure (1.8) représente le portrait de phase de la surface (100) à  $T = 2500$  K pour  $c = 0, 18$ . Les trajectoires rentrante et sortante sont symétriques par rapport à la première bissectrice et se croisent au point fixe ( $c, c$ ). La courbe en tirets correspondant à l'équation particulière du plan extrême de la surface (Eq. (1.32)) intersecte la trajectoire rentrante. Sur le portrait de phase le profil de concentration (points noirs), solution des équations (1.9) et déjà montré figure (1.6), est un ensemble de bi-points situés sur la trajectoire rentrante (Fig. (1.8)). Le 1<sup>er</sup> point de coordonnées ( $c_1, c_2$ ) est le point d'intersection de la condition limite de surface (Eq. (1.32)) et de l'équation générale (1.25), les derniers points ayant théoriquement les coordonnées du bi-point fixe ( $c, c$ ). En pratique, en raison de l'incertitude numérique, on observe une accumulation de points de coordonnées ( $c, c$ ) puis des points situés sur la trajectoire sortante. Le nombre de points de la trajectoire qui s'échappent une fois le point fixe atteint dépend du nombre d'itérations et de la précision du calculateur, en particulier

pour les coordonnées du bi-point initial.

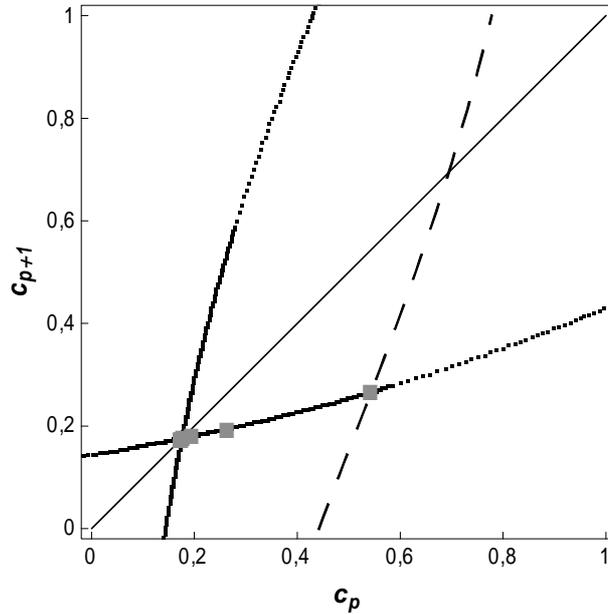


FIG. 1.8: Portrait de phase de la surface (100) à  $T = 2500$  K pour  $c = 0,18$ , trajectoire entrante/sortante (points), équation de surface (tiretés). Profil de concentration obtenu par résolution des équations (1.9) (carrés gris).

### 1.3.5 Comparaison champ moyen-Monte Carlo

La description en champ moyen présentée précédemment souffre principalement de deux inconvénients :

- les corrélations d'occupation entre les sites sont négligées, ce qui conduit à une surestimation des températures de transition démixtion-désordre [6].
- l'hypothèse d'homogénéité par plan parallèle à la surface ne permet pas la démixtion au sein de chaque plan, en particulier celui de surface.

Inversement, les simulations numériques de type Monte Carlo (MC) sont exactes du point de vue de la physique statistique et permettent de plus d'obtenir un éventuel biphasage dans un plan dans l'ensemble canonique.

Reprenons l'exemple de la surface (100) à haute température ( $T > T_c$ ). La figure (1.9a, b) montre qu'à cette température ( $T = 2500$  K) les isothermes obtenues en champ moyen ou par simulations Monte Carlo se superposent quasiment aussi bien dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble grand canonique.

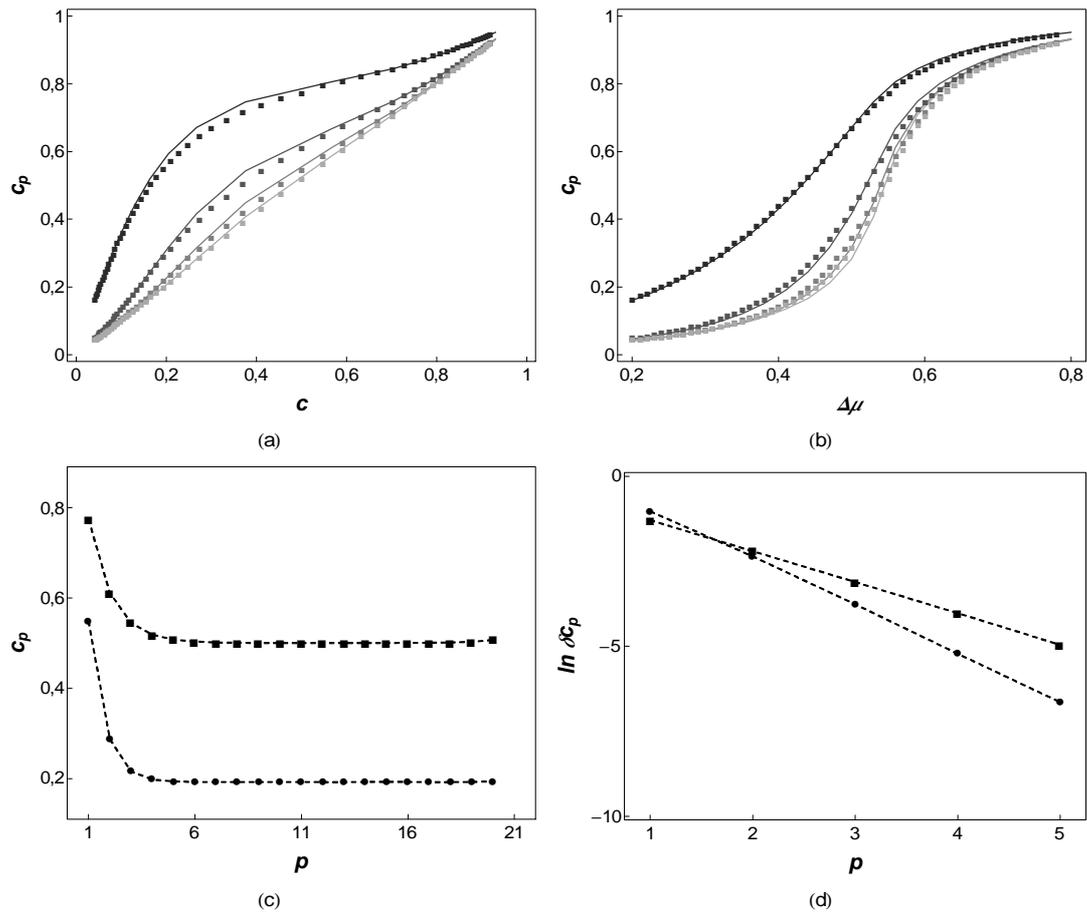


FIG. 1.9: Comparaison entre champ moyen (traits) et simulations Monte Carlo (symboles) à  $T = 2500$  K. Isothermes de la surface (100) dans les ensembles canonique (a) et grand canonique (b) où  $\Delta\mu$  est exprimé en eV. Les quatre premiers plans sont représentés. Profils de concentration Monte Carlo  $c_p = f(p)$  (c) et  $\ln \delta c_p = f(p)$  (d) pour  $\Delta\mu = 450$  (points) et  $550$  meV (carrés) (équivalent respectivement à  $c = 0,18$  et  $c = 0,5$ ).

Ceci indique de plus que le formalisme développé en champ moyen peut être utilisé pour caractériser le mode de convergence des profils de concentration issus des simulations Monte Carlo. Ainsi la figure 1.9c et d montre la validité du caractère exponentiel de l'atténuation du profil de concentration. Néanmoins les problèmes de précision numérique empêchent de vérifier la loi exponentielle sur une profondeur aussi importante qu'en champ moyen, comme l'indique la comparaison des figures (1.6b) et (1.9d). Les longueurs d'atténuation obtenues d'après les pentes des courbes  $\ln \delta c_p = f(p)$  sont comparables entre champ moyen et Monte Carlo (typiquement pour  $c = 0,18$ ,  $1/\xi = 1,6$  en champ moyen et  $1/\xi = 1,41$  en Monte Carlo), du moins tant que la température reste supérieure à la température critique du champ moyen.

## 1.4 Conclusion

Nous avons introduit dans ce chapitre le modèle énergétique et les méthodes numériques utilisés pour étudier la ségrégation dans les agrégats bimétalliques. Nous proposons d'appliquer l'approche couplant des simulations Monte Carlo sur réseau rigide et une modélisation de type champ moyen à partir du même Hamiltonien d'Ising, approche qui a déjà fait ses preuves dans l'étude des surfaces et des joints de grains [63].

Nous avons rappelé les principales caractéristiques volumiques de l'alliage considéré Cu-Ag ( $V$ ,  $\tau$ ,  $T_c$ ...) et de la surface (100), ainsi que les principaux résultats de la ségrégation superficielle pour une surface (100) à haute température.

L'étude de la ségrégation peut être réalisée dans l'ensemble grand canonique, où la différence de potentiels chimiques  $\Delta\mu$  fixe la concentration volumique, ou canonique, où la concentration nominale est imposée par la proportion relative d'atomes d'argent et de cuivre introduits au départ. A haute température, les corrélations locales entre les espèces chi-

miques sont peu importantes, ce qui conduit à un bon accord entre les résultats issus des simulations Monte Carlo et ceux issus du formalisme champ moyen, quel que soit l'ensemble thermodynamique considéré. De plus, à haute température, nous avons illustré l'équivalence des deux ensembles (grand canonique et canonique) pour les deux approches (formalisme champ moyen et simulations Monte Carlo).

Bien que les expériences soient plus proches de la réalisation de l'ensemble canonique nous privilégierons par la suite le choix de l'ensemble grand canonique qui permet de mieux détailler les caractéristiques des transitions de phase [60, 79].

## Chapitre 2

### DES SURFACES AUX FACETTES ...

Nous nous proposons dans ce chapitre de comparer les phénomènes de ségrégation entre surfaces d'alliage et surfaces d'agrégats. Outre l'ampleur de l'enrichissement superficiel caractérisée par les isothermes de ségrégation, nous nous intéresserons aux transitions de phase superficielles qui se produisent dans un système à tendance à la démixtion. En particulier, comment évoluent ces transitions quand on passe d'une surface d'alliage semi-infini à un agrégat de taille finie ? Pour ce faire, nous avons considéré le modèle d'interactions de paire sur réseau décrit dans le chapitre précédent. Après la description de l'agrégat étudié (§2.1), nous présenterons les isothermes de ségrégation obtenues par simulations Monte Carlo à 1100 K (§2.2), puis à 300 K (§2.3). Dans le paragraphe suivant (§2.4), nous comparerons les concentrations moyennes et instantanées pour les facettes (100) et (111), ce qui nous conduira à démontrer l'établissement d'un équilibre dynamique dans l'espace des phases avant de soulever la question de la compétition entre équilibre dynamique du coeur des facettes et mouillage à partir des bords (§2.5).

## 2.1 Système étudié

### 2.1.1 Cristallographie du cuboctaèdre

En raison de leur taille finie, les agrégats adoptent des structures cristallographiques qui varient en fonction du nombre d'atomes [2]. Dans le cas de métaux de structure cubique à faces centrées (CFC), l'icosaèdre est plus stable que le cuboctaèdre (qui s'appuie sur le réseau

CFC) aux petites tailles, l'inversion de stabilité se produisant pour une taille qui dépend du métal [52, 53]. Nous avons considéré un agrégat de forme cuboctaédrique de 3871 atomes, cette structure géométrique étant plus stable à cette taille que l'icosaèdre pour le cuivre et pour l'argent. Nous nous intéresserons dans ce chapitre uniquement à la composition chimique de la surface de l'agrégat (couche 1) par rapport au cœur de l'agrégat, constitué de tous les atomes sous-jacents à cette couche externe. Nous distinguons les sites de sommet ( $S$ ), d'arêtes ( $A$ ) et de facettes ( $F(100)$  et  $F(111)$ ). La description géométrique détaillée de cet agrégat est donnée en annexe A, ainsi que celle des surfaces équivalentes caractérisées par des coordinations égales à celles des différents sites de l'agrégat.

### 2.1.2 Paramètres énergétiques

L'enthalpie de permutation dans la limite infiniment diluée, définie dans le chapitre précédent,  $\Delta H_p^{perm,imp} = Z_p(\tau - V)$ , dépend linéairement du nombre de coordinence : plus le nombre de coordinence est faible, plus les isothermes sont décalées vers les faibles valeurs de  $\Delta\mu$ . Ainsi, l'isotherme attachée aux sites de sommets est la plus fortement décalée ( $Z = 5$ ), viennent ensuite les isothermes attachées aux arêtes ( $Z = 7$ ) puis aux facettes (100) ( $Z = 8$ ) et (111) ( $Z = 9$ ). Cela signifie que la ségrégation a donc lieu préférentiellement sur les sites de sommets, puis d'arêtes, puis des facettes (100) et (111).

Le tableau (2.1) regroupe les valeurs des enthalpies de permutation et des énergies de ségrégation dans la limite infiniment diluée en argent pour les différents sites de l'agrégat. La ségrégation est d'autant plus forte que  $\Delta H_p^{seg,imp}$  est négative. De plus, dans les limites infiniment diluées, il n'y a pas de ségrégation sur les sites situés sur la couche 2, ou première sous-couche, puisque ces sites ont le même nombre de coordination que les atomes de cœur. Les isothermes de ces sites sont par contre légèrement influencées par les isothermes des sites extérieurs (Eq. (1.7)). Le terme d'alliage  $\Delta H_p^{seg,alliage}$  pour un site de la première sous-

couche est égal à  $2V \sum_q Z_{p,q} = -120$  meV. Cette valeur est faible par rapport aux enthalpies de ségrégation des différentes classes de site de la couche externe de l'agrégat (tableau (2.1)). On s'attend donc à avoir un enrichissement en atomes d'argent de la coquille de l'agrégat (ou du plan de surface pour les surfaces (100) et (111)) tout en conservant une concentration de la première sous-couche presque égale à celle du coeur de l'agrégat  $c_{coeur}$  (ou de la concentration volumique  $c$ ).

|                         | $S$    | $A$       | $F(100)$  | $F(111)$   | $coeur$ |
|-------------------------|--------|-----------|-----------|------------|---------|
| $\Delta H_p^{perm,imp}$ | 0,380  | 0,532     | 0,608     | 0,684      | 0,912   |
| $\Delta H_p^{seg,imp}$  | -0,532 | -0,380    | -0,304    | -0,228     | 0       |
| $T_c^p$                 | 0 (0)  | 348 (348) | 619 (696) | 812 (1044) | 2088    |

TAB. 2.1: Enthalpie de permutation  $\Delta H_p^{perm,imp}$  et enthalpie de ségrégation  $\Delta H_p^{seg,imp}$  dans la limite infiniment diluée en Ag.  $T_c^p$  : température critique de transition issue du champ moyen pour le cuboctaèdre de 3871 atomes. Pour ces dernières, les valeurs obtenues pour les surfaces équivalentes sont indiquées entre parenthèses. Les énergies sont exprimées en eV/at et les températures en K.

La formule donnant la température critique de la transition démixtion-désordre des surfaces denses, obtenue en approximation de champ moyen en considérant un modèle monocouche (Eq. (1.23)), est généralisée aux différentes classes de site de l'agrégat :  $T_c^p = -Z_{p,p}V/2k_B$ . Cette expression montre que  $T_c^p$  est d'autant plus grande que le nombre de coordinence intra-classe est grand. Le tableau (2.1) permet de comparer les valeurs des températures critiques pour les différentes surfaces et les différents sites de l'agrégat. Rappelons que l'approximation de champ moyen surestime les températures critiques d'un facteur qui dépend de la cristallographie [6]. Ainsi, ces facteurs sont égaux à 1,22 pour le volume et 1,64 et 1,76 pour les surfaces (111) et (100) [80], conduisant à des températures critiques

exactes (données par exemple par les simulations Monte Carlo) égales à 1711 K pour le volume et 637 K et 395 K pour les surfaces (111) et (100).

## 2.2 Isothermes de ségrégation à $T=1100$ K

Pour déterminer la répartition des atomes de cuivre et d'argent sur les différents sites de l'agrégat, nous avons effectué des simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique [60, 79]. Les moyennes sont évaluées sur  $2 \cdot 10^5$  pas MC après une mise à l'équilibre d'environ  $2 \cdot 10^5$  pas MC. Rappelons qu'un pas MC correspond à  $N_{at}$  propositions de changement de nature chimique,  $N_{at}$  étant le nombre total d'atomes constituant l'agrégat.

Les isothermes champ moyen ont été obtenues par résolution numérique des équations (1.7). La concentration de coeur pour l'agrégat et la concentration volumique pour les surfaces sont issues de l'équation (1.8), puisque la taille de l'agrégat considéré est suffisante pour retrouver les propriétés volumiques au coeur. Nous considérons six équations pour l'agrégat (quatre pour la couche 1, une pour la première sous-couche et une pour le coeur) et trois équations pour les surfaces semi-infinies (une pour le plan extrême de surface, une pour le premier plan sous-jacent et une pour le volume).

### 2.2.1 Comparaison champ moyen/Monte Carlo

A haute température les corrélations locales entre les espèces chimiques sont peu importantes, ce qui conduit en principe à un bon accord entre les résultats issus des simulations Monte Carlo et ceux issus du formalisme de champ moyen. La température  $T = 1100$  K a été choisie supérieure à la température critique de la surface (111) donnée dans le tableau (2.1).

La figure (2.1a) présente l'évolution de la concentration pour les différents sites de surface de l'agrégat ( $S$ ,  $A$ ,  $F(100)$  et  $F(111)$ ) en fonction de la différence de potentiels chimiques

$\Delta\mu$ , ceci en champ moyen et par les simulations Monte Carlo.

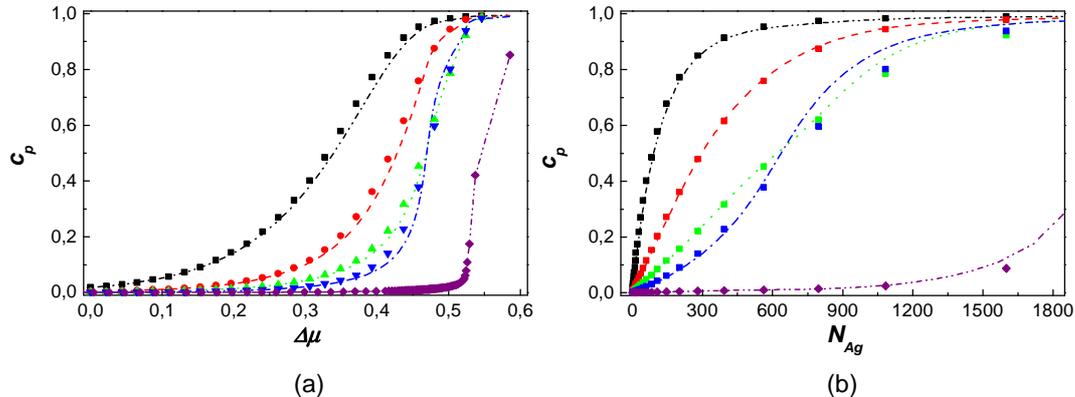


FIG. 2.1: Isothermes de ségrégation des différentes classes de sites de la couche 1 et du coeur (a) en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV) et (b) en fonction du nombre total d'atomes d'argent  $N_{Ag}$  à  $T = 1100$  K en champ moyen (traits) et en Monte Carlo (symboles).  $S$  : noir,  $A$  : rouge,  $F(100)$  : vert,  $F(111)$  : bleu, coeur : violet.

On constate un bon accord entre les deux approches. En raison de la plus faible coordination des sites de sommet, l'isotherme attachée à ces sites est décalée vers les plus faibles valeurs de  $\Delta\mu$ . Viennent ensuite les isothermes des arêtes puis des facettes (100) et (111). Pour une faible valeur du potentiel chimique ( $\Delta\mu = 300$  meV par exemple), on observe ainsi que la concentration en atomes d'argent est plus importante pour les sommets, puis les arêtes, les facettes (100) et enfin les facettes (111). Ce résultat est en bon accord avec la hiérarchie prévue à partir de l'enthalpie de ségrégation dans la limite infiniment diluée (tableau (2.1)).

De plus, l'équation (1.7) prévoit que la pente des isothermes en  $c_p = 1/2$  est d'autant plus grande que le nombre de coordination intra-classe est grand. Ceci est en parfait accord avec les pentes relatives pour les facettes (100) et (111) et conduit même à une inversion de la hiérarchie entre les deux types de facettes pour les potentiels chimiques plus élevés (Fig. (2.1a)). Nous détaillerons par la suite les caractéristiques du point d'intersection.

La figure (2.1b) représente l'évolution des concentrations des différentes classes de site  $p$  en fonction du nombre d'atomes d'argent présents dans l'agrégat  $N_{Ag} = \sum_p N_p c_p + N_{coeur} c_{coeur}$ , où  $c_{coeur}$  est issue de l'équation (1.8). Cette représentation est souvent utilisée dans la littérature, notamment par les expérimentateurs. La courbe de l'isotherme du coeur de l'agrégat permet de quantifier le phénomène de ségrégation : pour  $N_{Ag} \simeq 1500$ , la couche 1 de l'agrégat est presque pure en argent alors que le coeur de l'agrégat reste quasi pur en cuivre, configuration classiquement appelée "structure coeur-coquille" [81] – [85]. Nous montrons ainsi que cette "structure coeur-coquille" peut être obtenue à haute température lorsque la coquille est située dans le domaine de miscibilité totale du diagramme de phase 2D alors que le diagramme de phase 3D du coeur de l'agrégat présente une large lacune de miscibilité ( $T_c^1 < T < T_c$ ).

Le formalisme champ moyen suppose que la concentration sur tous les sites d'une classe est homogène alors que les isothermes Monte Carlo sont obtenues comme moyenne sur tous les sites d'une même classe lorsque le système est à l'équilibre. De même que pour la surface (100) (Fig. (1.9)), à cette température, simulations Monte Carlo et approximation de champ moyen sont en bon accord ce qui confirme que les corrélations locales entre les espèces chimiques sont négligeables. On observe toutefois une légère déviation sur les isothermes des facettes (100) et (111) lorsque  $N_{Ag} > 600$ , ceci pour deux raisons :

- Pour  $600 < N_{Ag} < 1500$ , la différence est liée à l'écart entre les températures critiques de transition des deux méthodes. Le champ moyen surestime la température critique de transition [80], induisant une pente plus grande en  $c_p = 1/2$  pour les isothermes champ moyen que pour celles issues des simulations Monte Carlo. L'effet est plus important pour la facette (111), qui a la température critique la plus élevée (Fig. (2.1a)). Le formalisme champ moyen surestime donc  $c_{F(111)}$  lorsque  $\Delta\mu > \Delta\mu_c$ .
- Pour  $N_{Ag} > 1500$ , l'écart provient de la manière d'évaluer  $N_{Ag}$ , qui est différente

entre les deux approches. En Monte Carlo, le nombre d'atomes d'argent est décompté sur tous les sites de l'agrégat. Dans le formalisme champ moyen, on suppose que la concentration de coeur est atteinte dès la deuxième sous-couche de l'agrégat. En fait, pour un système à tendance à la démixtion ( $V < 0$ ), le profil de concentration est monotone en fonction de la distance à la surface (*cf.* §1.3.3), ce qui conduit à un léger enrichissement en atomes d'argent des premières sous-couches. Le formalisme champ moyen sous-estime donc le nombre total d'atomes d'argent qui se traduit par un léger décalage des isothermes de ségrégation vers des valeurs de  $N_{Ag}$  plus faibles.

### 2.2.2 Comparaison Facettes/Surfaces

On peut se demander si cette inversion de la hiérarchie observée sur l'agrégat existe également pour les surfaces d'alliages semi-infinis. Pour répondre à cette question nous avons superposé sur la figure (2.2) les isothermes de ségrégation de chaque classe de sites de la couche 1 de l'agrégat et celles des surfaces équivalentes (*cf.* annexe A). Les sommets et l'atome adsorbé sur une surface (110) ont le même comportement (figure (2.2a)), il en est de même pour la facette et la surface (100) (Fig. (2.2c)).

Pour les arêtes et les facettes (111) les deux isothermes sont décalées en  $\Delta\mu$  par rapport aux isothermes des surfaces équivalentes respectives. On note d'autre part une différence de pente en  $c_p = 1/2$  (Fig. (2.2b) et (2.2d)). Ces deux différences s'expliquent de la manière suivante :

- L'écart en  $\Delta\mu$  provient essentiellement du terme  $\Delta H_p^{perm,alliage}$ . Les couplages d'une classe de sites avec les autres classes de l'agrégat sont très différents de ceux des surfaces équivalentes. Pour les surfaces, la ségrégation des plans sous-jacents est peu importante et seuls les couplages intra-plan interviennent. En revanche pour l'agrégat, les couplages avec les autres classes de sites ne sont pas négligeables. L'enrichissement en atomes

d'argent des sommets de l'agrégat conduit à une augmentation, en valeur absolue, de l'enthalpie de permutation des arêtes,  $\Delta H_A^{perm}$ , qui se traduit par un décalage vers les valeurs plus faibles de  $\Delta\mu$  (Fig. (2.2b)). Ce décalage se répercute également sur les isothermes des facettes (100) et (111). L'écart est toutefois moins important pour les facettes (100) que pour les facettes (111) car le nombre de coordination qui relie une facette (100) aux arêtes est plus faible que celui pour une facette (111) (annexe A, tableau (A.3)).

- La différence de pente des isothermes d'orientation (111) provient de l'écart entre le nombre de coordinence intra-plan pour la surface ( $Z_{1,1} = 6$ ) et intra-classe pour la facette ( $Z_{4,4} = 4, 7$ ), cette différence de coordinence se retrouvant dans le couplage facette-arête ( $Z_{4,2} = 1, 3$ ). Rappelons les notations utilisées pour l'agrégat :

$p = 1$  correspond aux sommets,

$p = 2$  aux arêtes,

$p = 3$  aux facettes (100)

$p = 4$  aux facettes (111).

Notons qu'une différence équivalente, mais de moindre importance, existe également pour la facette (100) :  $Z_{1,1} = 4$  pour la surface et  $Z_{3,3} = 3, 6$  pour la facette, avec  $Z_{3,2} = 0, 4$  pour le couplage facette-arête. La faible différence entre les couplages intra-plan pour la surface et intra-classe pour la facette d'orientation (100) explique la similitude des pentes dans ce cas (Fig. (2.2c)).

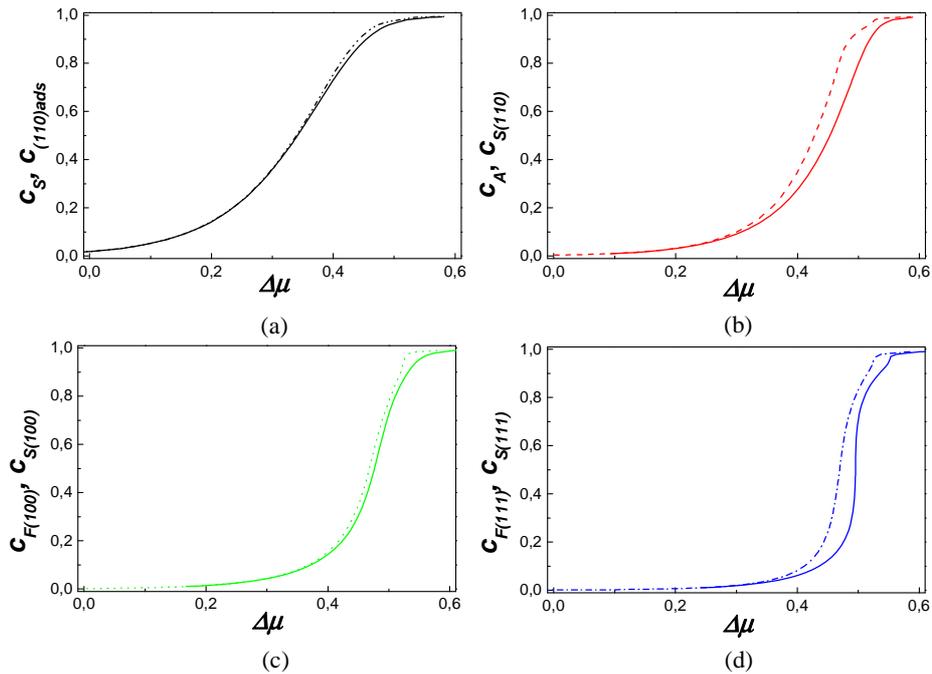


FIG. 2.2: Isothermes de ségrégation champ moyen à  $T = 1100$  K pour les différentes classes de sites de la couche 1 de l'agrégat (tiretés) et des surfaces équivalentes (ligne continue) : (a) sommet et atome adsorbé sur une surface (110), (b) arête et surface (110), (c) facette et surface (100), (d) facette et surface (111).  $\Delta\mu$  est exprimé en eV.

La figure (2.3) montre la superposition des isothermes des surfaces équivalentes et peut être comparée à la figure (2.1a). Le comportement général de l'agrégat est correctement reconstitué. On retrouve en particulier l'inversion de hiérarchie entre les orientations (100) et (111) pour les potentiels chimiques les plus élevés. Comme déjà mentionné, plus le nombre de liaisons coupées est important, plus l'enthalpie de ségrégation dans la limite infiniment diluée est grande (en valeur absolue), mais moins le nombre de coordination intra-classe est grand et donc moins la pente de l'isotherme est raide. La compétition entre le terme  $\Delta H_p^{seg,imp}$  et  $\Delta H_p^{seg,alliage}$  de l'enthalpie de ségrégation est donc à l'origine de l'inversion de hiérarchie entre les isothermes des surfaces (100) et (111).

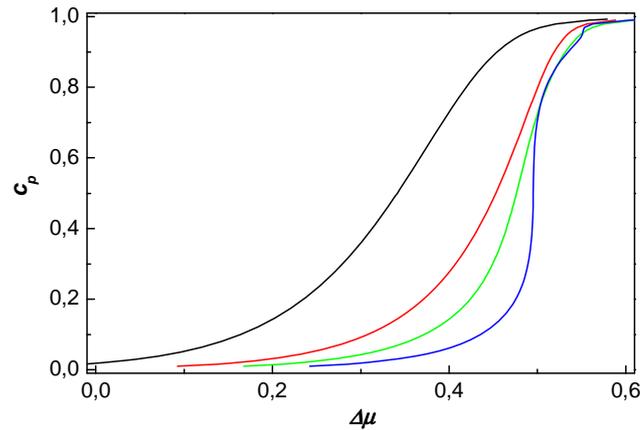


FIG. 2.3: Isothermes de ségrégation champ moyen à  $T = 1100$  K pour les surfaces équivalentes aux classes de sites de la couche 1 de l'agrégat : atome adsorbé sur une surface (110) (noir), surface (110) (rouge), surface (100) (vert), surface (111) (bleu).  $\Delta\mu$  est exprimé en eV.

*Pour résumer les résultats obtenus à haute température :*

- *on observe un bon accord entre les isothermes de ségrégation des différents sites de l'agrégat et celles des surfaces "équivalentes", ce qui indique que le couplage entre les différents types de sites via les arêtes est peu important ;*
- *l'accord entre les isothermes obtenues par MC et celles dérivées du champ moyen est quasi-parfait ;*
- *la configuration "coeur-coquille" peut être obtenue à haute température lorsque la coquille est située dans le domaine de miscibilité totale du diagramme de phase 2D, alors que le diagramme de phase 3D du coeur de l'agrégat présente une large lacune de miscibilité ( $T_c^1 < T < T_c$ ).*

### 2.3 Isothermes de ségrégation à $T=300$ K

Considérons maintenant les isothermes de ségrégation à basse température. Le choix de la température de 300 K repose sur l'analyse des températures critiques des différentes

classes de sites de l'agrégat et des surfaces (tableau (2.1)). Pour cette température, le champ moyen prédit une transition de phase du premier ordre pour les arêtes et les facettes. Afin de comparer le comportement de l'agrégat à celui des surfaces, nous présentons tout d'abord l'analyse en champ moyen des surfaces équivalentes, puis de l'agrégat. Nous détaillerons par la suite l'évolution des isothermes entre champ moyen et simulations Monte Carlo.

### 2.3.1 Analyse en champ moyen des différentes surfaces équivalentes

Les isothermes de ségrégation superficielle superposées sur la figure (2.4) présentent des boucles de Van der Waals caractéristiques de transitions de phase du premier ordre, excepté pour l'isotherme de ségrégation d'adsorbats isolés sur le plan (110).

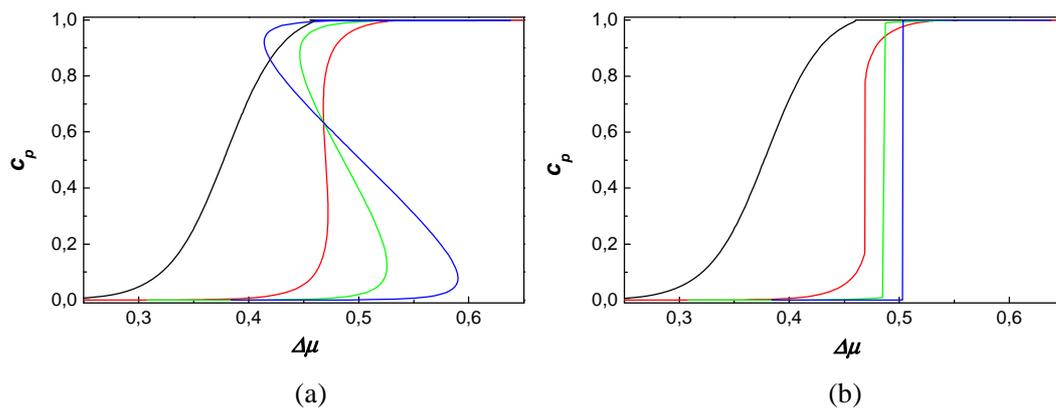


FIG. 2.4: Isothermes de ségrégation champ moyen à  $T = 300$  K pour les surfaces équivalentes aux classes de site de la couche 1 de l'agrégat : atome adsorbé sur une surface (110) en noir, surface (110) en rouge, surface (100) en vert, surface (111) en bleu. (a) Tous les états sont représentés (stables, métastables et instables), (b) seuls les états stables sont représentés.  $\Delta\mu$  est exprimé en eV.

Ce résultat n'est pas surprenant puisqu'une telle transition est liée au terme de couplage intra-plan. Or, le nombre de coordinence intra-plan est nul pour l'adsorbant isolé, ce qui conduit donc bien à une isotherme continue, quelle que soit la température. Les trois

autres isothermes (surfaces (110), (100) et (111)) présentent un point d'intersection unique dont on peut déterminer les coordonnées à partir des équations générales des isothermes (Eq. (1.7)) dans le cadre du modèle monocouche. Le point d'intersection est unique et a pour coordonnées :

$$c_{surf}^{int} = \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{\tau}{V} \right) \text{ et } \Delta\mu_{surf}^{int} = 6(\tau - V). \quad (2.1)$$

On obtient donc  $c_{surf}^{int} = 0,63$  et  $\Delta\mu_{surf}^{int} = 456$  meV, ces valeurs numériques étant en très bon accord avec la résolution complète des équations de ségrégation (Eq. (1.7)). Lorsque la ségrégation dans les plans sous-jacents est négligeable, comme à basse température, l'utilisation du modèle monocouche est justifiée. En revanche, pour les hautes températures (*i.e.* pour  $T = 1100$  K), la formule (2.1) ne peut plus être appliquée en raison du couplage inter-plan du terme d'alliage.

Si on ne représente que les états stables en sélectionnant pour chaque valeur de  $\Delta\mu$  la solution de plus faible énergie libre, les isothermes d'équilibre en champ moyen, qui présentaient une boucle de Van der Waals, deviennent discontinues (Fig. (2.4b)). Les isothermes des surfaces (110), (100) et (111) présentent un saut de concentration d'une valeur proche de 0 à une valeur proche de 1 au potentiel chimique critique  $\Delta\mu_c^p$  (Eq. (1.24)).

Si le comportement de l'agrégat est similaire à celui des surfaces, on s'attend donc à observer un enrichissement progressif sur les sites de sommets, suivi d'une succession de transitions de phase du premier ordre selon la hiérarchie arête, facette (100) et facette (111).

### 2.3.2 Analyse en champ moyen de l'agrégat

La figure (2.5) présente les résultats obtenus à 300 K en champ moyen pour l'agrégat. L'isotherme des sommets ne présente effectivement pas de transition, contrairement à celles des arêtes et des facettes. L'isotherme des arêtes présente une boucle principale suivie de "boucles d'accompagnement" dues aux transitions de phase des facettes (100) et (111).

On observe à nouveau un point d'intersection entre les isothermes des facettes (100) et (111). Le couplage des facettes (100) et (111) avec les arêtes explique que les caractéristiques de ce point d'intersection diffèrent du cas précédent. La concentration des facettes  $c_F^{int}$  au point d'intersection dépend de l'ordre  $n$  de l'agrégat et de la concentration des arêtes  $c_A^{int}$  selon la relation :

$$(n - 5) c_F^{int} = \frac{n - 1}{4} \left( 1 - \frac{\tau}{V} \right) - 4c_A^{int}. \quad (2.2)$$

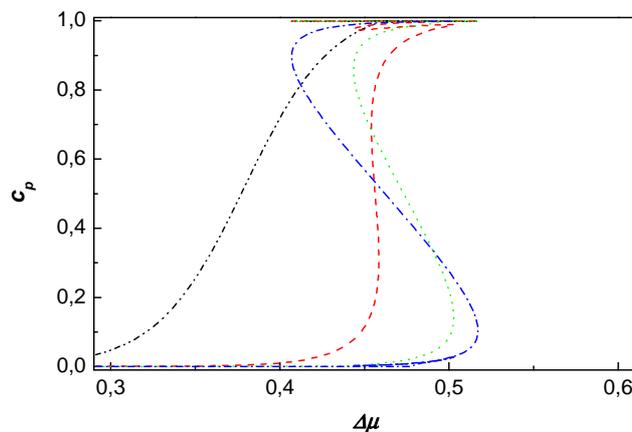


FIG. 2.5: Isothermes de ségrégation champ moyen à  $T = 300$  K des classes de sites de la coquille externe de l'agrégat : sommets en noir, arêtes en rouge, facettes (100) en vert, facettes (111) en bleu.  $\Delta\mu$  est exprimé en eV.

Pour l'agrégat considéré ici ( $n = 11$ ) et en supposant que  $c_A^{int} \approx 1$ , on obtient  $c_F^{int} \approx 0,33$ . Cette valeur est en très bon accord avec celle obtenue par la résolution numérique exacte. On retrouve bien l'équation (2.1) à partir de l'équation (2.2) pour les grandes tailles, lorsque  $n \rightarrow \infty$ . L'évolution de la position de l'intersection des isothermes des facettes (100) et (111) est donc un exemple de l'influence de la taille finie sur le phénomène de ségrégation.

La transition multisite observée sur la figure (2.5) n'est pas sans rappeler celle mise en évidence dans les joints de grains pour le même système Cu-Ag [41, 86]. Les ingrédients fondamentaux en sont les mêmes : des sites cristallographiquement inéquivalents (sommets,

arêtes, facettes pour l'agrégat, les différents sites du motif élémentaire pour le joint de grains) et de forts couplages entre ces sites. Dans ce cas, le calcul des états de base (à  $T = 0$  K) est utile pour déterminer la succession des transitions. Le tracé des états de base consiste à calculer successivement l'énergie des configurations contenant  $0, 1, \dots, k$  classes de la couche 1 de l'agrégat pures en atomes d'argent pour déterminer les configurations d'énergie les plus basses pour une valeur de  $\Delta\mu$  donnée :

$$F_0(\Delta\mu) = 0,$$

$$F_1^p(\Delta\mu) = N_p \Delta H_p^{perm,imp} + N_{p,p} \tau - N_p \Delta\mu, \text{ avec } p = 1, 2, 3, 4$$

$$F_2^{pq}(\Delta\mu) = N_p \Delta H_p^{perm,imp} + N_q \Delta H_q^{perm,imp} + (N_{p,p} + N_{q,q} + N_{p,q} + N_{q,p}) \tau - (N_p + N_q) \Delta\mu,$$

avec  $p = 1, 2$  et  $q = 1, 2, 3, 4$ . Nous explorons toutes les configurations possibles entre la couche 1 pure cuivre et pure argent. Seuls les états de moindre énergie sont représentés sur la figure (2.6). L'analyse des états de base montre la présence de quatre domaines en  $\Delta\mu$ . Chaque domaine est caractérisé par l'enrichissement en atomes d'argent d'une classe de sites supplémentaire. On obtient l'ordre suivant lorsque  $\Delta\mu$  augmente :  $S, S + A, S + A + F(111)$  et finalement l'ensemble de la couche 1.

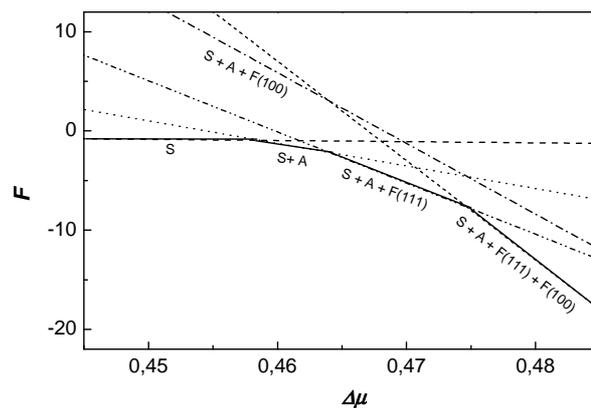


FIG. 2.6: Etats de base (à  $T = 0$  K) de la couche 1 de l'agrégat. Les énergies sont en meV et  $\Delta\mu$  en eV.

L'ordre des transitions est conservé à  $T = 300$  K comme le montre la figure (2.7a) où nous représentons uniquement les états stables.

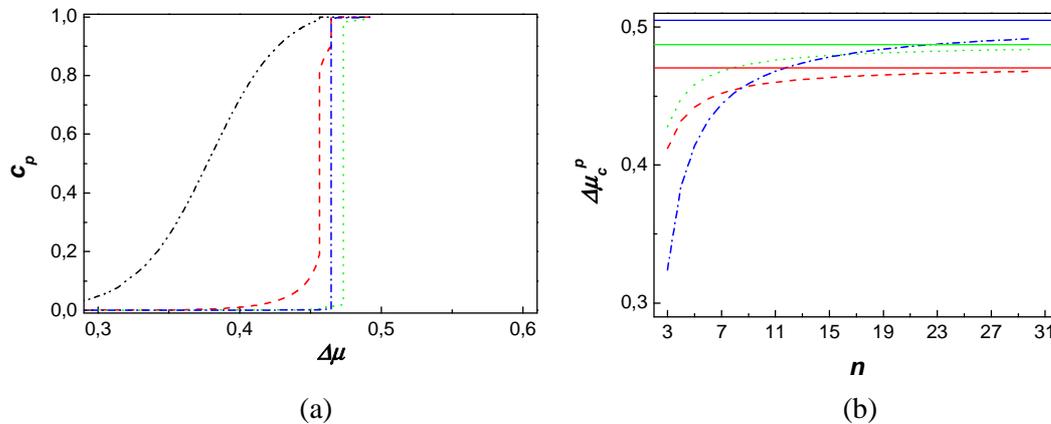


FIG. 2.7: Isothermes de ségrégation des différentes classes de sites de la couche 1 en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV) obtenues dans l'approximation de champ moyen à  $T = 300$  K (a). Seuls les états stables sont représentés. Evolution du potentiel chimique critique des différentes classes de sites de la couche 1 en fonction de la taille de l'agrégat (b). Sommets en noir, arêtes en rouge,  $F(100)$  en vert et  $F(111)$  en bleu. Les traits horizontaux de la figure (b) représentent les valeurs asymptotiques du potentiel chimique critique des différentes classes de sites.

Le calcul en champ moyen prévoit donc un comportement similaire pour la ségrégation d'adsorbats isolés sur le plan (110) et pour les sommets de l'agrégat (enrichissement continu en argent) ainsi que pour la surface (110) et pour les arêtes de l'agrégat. En revanche, il conduit à deux transitions de phase du premier ordre successives pour les surfaces (100) et (111) alors qu'il prédit l'ordre inverse pour les facettes de l'agrégat (facette (111) puis facette (100)). La position relative des isothermes des deux types de facette ne suit pas l'ordre des coordinations croissantes. Rappelons que les couplages avec les plans sous-jacents sont peu importants pour les surfaces, alors que les facettes de l'agrégat sont fortement couplées aux arêtes. Le couplage avec les arêtes des facettes (111) est plus important que celui des facettes (100) en raison de la valeur de leur nombre de coordination inter-classes

respectif :  $Z_{F(111),A} (= 1, 3) > Z_{F(100),A} (= 0, 4)$ .

Dans le domaine de potentiel chimique où les arêtes sont pures en argent, l'enthalpie de permutation d'alliage pour les facettes est d'autant plus renforcée (en valeur absolue) que le nombre de coordination arête-facette est grand. Cela conduit à un décalage vers les faibles valeurs de potentiels chimiques plus important pour l'isotherme de la facette (111) que pour celle de la facette (100). Dans un modèle monocouche, le potentiel chimique critique de chaque transition varie avec la taille de l'agrégat selon les formules suivantes :

$$\begin{aligned}
 S & : \quad \Delta\mu_c^1(n) = Z_1(\tau - V) \quad (c_1 = 1/2, c_2, c_3, c_4, c_5 \ll c_1), \\
 A & : \quad \Delta\mu_c^2(n) = Z_2(\tau - V) + 2\frac{n+1}{n-1}V \quad (c_1 = 1, c_2 = 1/2, c_3, c_4, c_5 \ll c_2), \\
 F(100) & : \quad \Delta\mu_c^3(n) = Z_3(\tau - V) + \frac{4n}{n-1}V \quad (c_1 = c_2 = 1, c_3 = 1/2, c_4, c_5 \ll c_3), \\
 F(111) & : \quad \Delta\mu_c^4(n) = Z_4(\tau - V) + 6\frac{n+1}{n-1}V \quad (c_1 = c_2 = c_3 = 1, c_4 = 1/2, c_5 \ll c_4).
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

La figure (2.7b) montre la dépendance de la valeur du potentiel chimique critique de chaque transition avec la taille de l'agrégat. L'anisotropie usuelle des surfaces semi-infinies, correspondant à un enrichissement plus important de la surface la plus ouverte (ici la surface (100) par rapport à la surface (111)) est recouverte pour des agrégats d'ordre supérieur à 16 (équivalent à des tailles supérieures à 12431 atomes) (figure (2.7b)). Si l'anisotropie de la ségrégation superficielle évolue avec la taille des agrégats, elle est également susceptible d'évoluer avec la cristallographie de l'agrégat. L'augmentation du rapport [aires des facettes (111)/aires des facettes (100)] d'un octaèdre tronqué par rapport au cuboctaèdre de même taille, conduit à une diminution du couplage entre les arêtes et les facettes (111). Cela a pour conséquence de décaler l'isotherme de la facette (111) vers des valeurs plus fortes de  $\Delta\mu$ , et même de supprimer le croisement des isothermes des deux types de facette pour les grandes tailles.

Nous avons également représenté ces isothermes sous la forme  $c_p = f(c_{coeur})$  (figure (2.8a))

et sous la forme  $c_p = f(N_{Ag})$  (figure (2.8b)), comme nous l'avons précédemment fait à haute température (figure (2.1b)). L'allure des isothermes de la figure (2.8b) est relativement similaire à celle de la figure (2.1b). Dans la représentation grand canonique, les transitions du premier ordre des sites d'arêtes et des facettes sont caractérisées par des sauts de concentration de  $c_p = c_p^\alpha \approx 0$  à  $c_p = c_p^\beta \approx 1$  pour  $\Delta\mu_c^p$ , où  $c_p^\alpha$  et  $c_p^\beta$  sont les limites de solubilité de la classe  $p$ . En revanche, dans la représentation canonique, cette discontinuité est remplacée par une augmentation continue en atomes d'argent, qui correspond au mélange de phases riche en argent et riche en cuivre suivant la règle des bras de levier. La représentation :  $c_p = f(c_{coeur})$  est similaire à la représentation grand canonique (figure (2.7a)), ce qui n'est pas surprenant puisque  $c_{coeur}$  et  $\Delta\mu$  sont liés par la relation (1.8). Elle présente l'avantage de quantifier l'enrichissement local,  $c_p/c_{coeur}$ . On retrouve cet avantage avec la représentation canonique (figure (2.8b)), qui présente cependant l'inconvénient de ne pas visualiser l'existence de transition de phase.

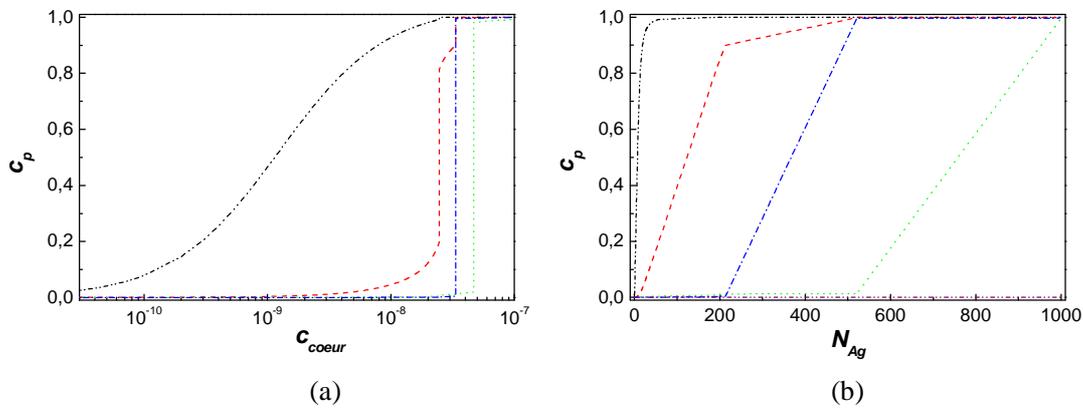


FIG. 2.8: Isothermes de ségrégation des différentes classes de sites de la couche 1 de l'agrégat tracées (a) en fonction de la concentration de coeur  $c_{coeur}$  et (b) en fonction du nombre total d'atomes d'argent  $N_{Ag}$  dans l'approximation de champ moyen à 300 K. Seuls les états stables sont représentés. Sommets en noir, arêtes en rouge,  $F(111)$  en bleu et  $F(100)$  en vert.

Pour se rapprocher de la réalité expérimentale, nous avons étudié le comportement de la

couche 1 de l'agrégat dans son ensemble et non classe par classe. La figure (2.9) représente l'évolution en champ moyen de la concentration de l'ensemble de la surface de l'agrégat  $c_1$  en fonction de  $c_{coeur}$  et de  $N_{Ag}$  aux deux températures étudiées. Les isothermes sont obtenues en ne considérant qu'une seule classe de sites (la couche 1) par résolution de l'équation (1.7) dans laquelle on introduit une enthalpie de permutation moyenne, définie par :  $\Delta H_c^{perm} = \sum_p N_p \Delta H_p^{perm} / \sum_p N_p$ , où  $p$  représente les sommets, arêtes et les facettes (100) et (111). Notons que dans cette moyenne les sommets et les arêtes ne représentent que 20% de la couche 1 de l'agrégat. L'isotherme de la couche 1 est également déterminée directement à partir de la moyenne des isothermes des différentes classes de sites qui la composent :

$$c_1 = \sum_p N_p c_p / \sum_p N_p.$$

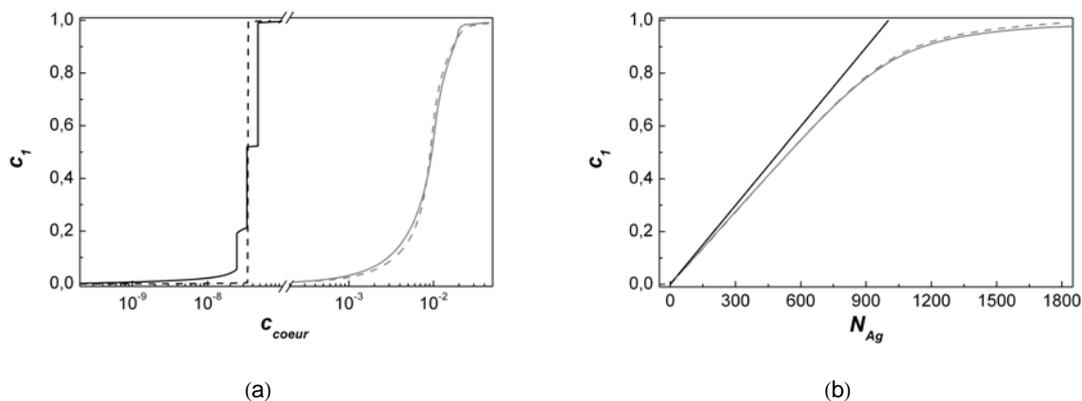


FIG. 2.9: Comparaison de l'isotherme de ségrégation de la couche 1 obtenue directement (pointillés) ou à partir de la moyenne des isothermes des différents types de sites de la couche 1 de l'agrégat (trait continu) dans l'approximation de champ moyen. Isotherme tracée en fonction de  $c_{coeur}$  (a) et en fonction du nombre d'atomes d'argent  $N_{Ag}$  à 300 K (noir) et à 1100 K (gris).

Les isothermes sont parfaitement superposées à haute température, quelle que soit la représentation. Si elles sont encore identiques à basse température sous la forme  $c_1 = f(N_{Ag})$ , elles diffèrent sous la forme  $c_1 = f(c_{coeur})$ . L'isotherme issue de la moyenne des isothermes

des quatre classes de sites de la couche 1 présente trois sauts de concentration qui correspondent aux transitions de phase individuelles des arêtes, suivies des facettes (111) et des facettes (100). En revanche l'isotherme calculée directement sur l'ensemble de la coquille présente un seul saut de concentration caractéristique de la transition de phase de la totalité de la coquille.

Ceci montre la nécessité de déterminer la concentration de coeur et non la concentration nominale pour étudier les transitions de phase dans les agrégats.

*Résumons les résultats essentiels obtenus en champ moyen à basse température :*

- *Le champ moyen prévoit pour les surfaces d'alliages semi-infinis des transitions de phase du premier ordre distinctes pour chaque surface et situées à des valeurs de  $\Delta\mu$  croissantes quand on considère les orientations (110), (100) puis (111).*
- *Pour l'agrégat, les trois transitions sont également distinctes mais les positions relatives des isothermes des deux types de facette sont inversées. Ce comportement est lié au couplage entre les facettes et les arêtes. L'anisotropie de la ségrégation superficielle évolue avec la taille et la cristallographie des agrégats.*
- *La représentation des isothermes en fonction de la concentration nominale de la particule quantifie l'enrichissement local mais ne permet pas de distinguer la présence ou non de transition de phase du premier ordre. Il est préférable de déterminer les isothermes en fonction de la concentration de coeur ou de  $\Delta\mu$ .*

### 2.3.3 Comparaison champ moyen/Monte Carlo

La figure (2.10) permet de comparer les isothermes obtenues en champ moyen et en Monte Carlo à 300 K. Si les simulations Monte Carlo et l'approche en champ moyen sont en bon accord quant aux positions relatives des différentes isothermes, il n'en va pas de même sur la nature de ces isothermes. Le champ moyen prédit l'existence de transitions de

phase du premier ordre pour les arêtes et les facettes, alors que les simulations Monte Carlo conduisent à des isothermes continues pour tous les types de sites (figure (2.10)). Cependant, si les isothermes des facettes sont continues, elles présentent des variations très raides pour des valeurs de  $\Delta\mu$  très proches des valeurs critiques obtenues en champ moyen. Nous avons vérifié que ces isothermes sont parfaitement réversibles, les mêmes courbes étant obtenues en augmentant ou en diminuant progressivement  $\Delta\mu$ .

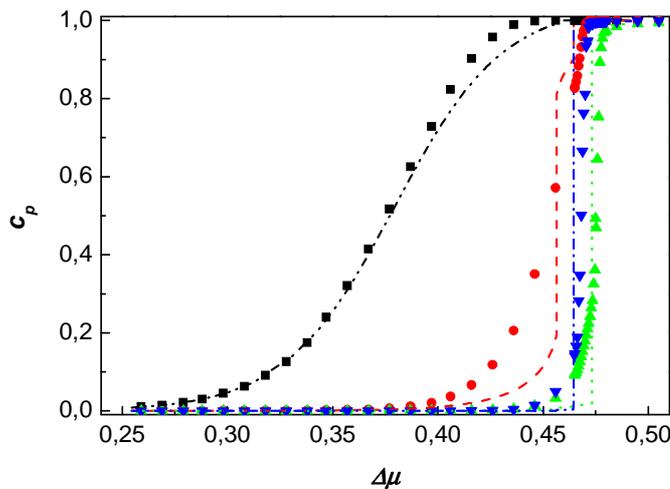


FIG. 2.10: Isothermes de ségrégation à  $T = 300$  K des classes de sites de la couche 1 de l'agrégat obtenues par Monte Carlo :  $S$  (noir),  $A$  (rouge),  $F(100)$  (vert) et  $F(111)$  (bleu). A titre de comparaison, les états stables obtenus en champ moyen et montrés figure (2.7a) sont rappelés par les traits.  $\Delta\mu$  est exprimé en eV.

Les positions relatives des isothermes des arêtes et des facettes indiquent que les arêtes sont enrichies en argent avant que le phénomène de ségrégation ne touche les facettes. On peut alors se demander si les sites des facettes voisins des arêtes sont plus enrichis que ceux du centre des facettes ou, en d'autres termes, s'il existe un profil de concentration décroissant du bord des facettes vers leur centre. Pour répondre à cette question, nous montrons figure (2.11a) la concentration d'équilibre pour chaque site de la surface de l'agrégat pour  $\Delta\mu = 475,2$  meV. Pour cette valeur de  $\Delta\mu$ , les sommets, arêtes et facettes (111) sont purs en

argent, alors que la concentration moyenne des facettes (100) est égale à 0,48 (figure (2.10)). La figure (2.11a) montre une inhomogénéité importante au sein des facettes (100).

Si on analyse la facette comme un emboîtement de couronnes carrées concentriques (l'atome central, puis des couches de respectivement 8, 16, 24 et 32 atomes), on observe que les deux couronnes les plus extérieures (celles de 32 et 24 atomes) sont enrichies en argent, alors que les couronnes les plus centrales sont encore quasiment pures en cuivre. Une analyse encore plus fine permet de montrer que les couronnes concentriques extérieures sont elles-mêmes inhomogènes, la ségrégation étant plus forte sur les sommets que sur le milieu des côtés de ces couronnes.

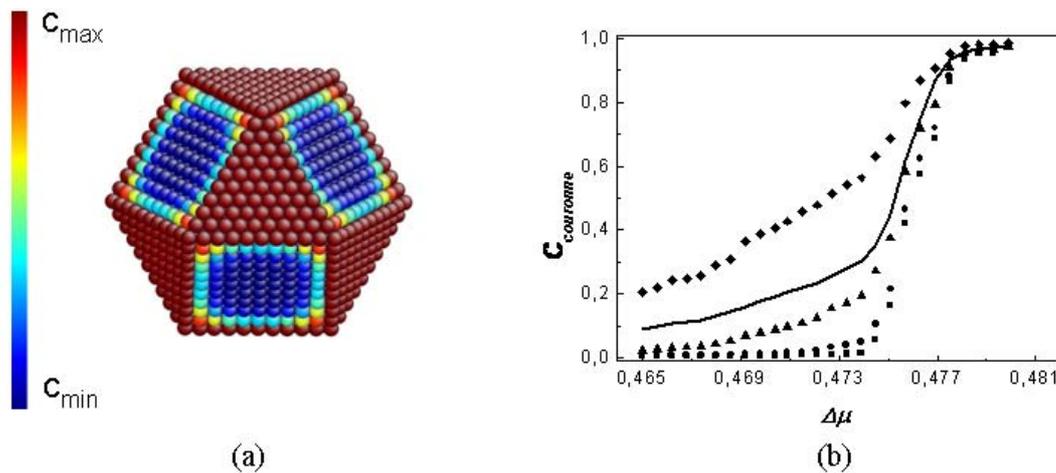


FIG. 2.11: Concentration d'équilibre pour chaque site obtenue par simulations Monte Carlo à 300 K et  $\Delta\mu = 473$  meV (a). Le dégradé de couleur varie du bleu foncé ( $c_{\min} = 0$ ) au rouge foncé ( $c_{\max} = 1$ ). Isothermes à 300 K par couches concentriques pour les facettes (100) (b). Couronne centrale (9 atomes) : carrés, deuxième couronne (16 atomes) : cercles, troisième couronne (24 atomes) : triangles et quatrième couronne (32 atomes) : losanges. L'isotherme pour l'ensemble de la facette est rappelée en trait continu.  $\Delta\mu$  est exprimé en eV.

La figure (2.11b) détaille la variation des concentrations des couronnes carrées concentriques pour les facettes (100) en fonction de  $\Delta\mu$ . Pour ce faire, nous avons regroupé l'atome

central avec la première couronne de 8 atomes et nous représentons la concentration de ces 9 sites centraux, celle des trois couronnes suivantes, ainsi que la concentration moyenne de la facette (déjà représentée figure (2.10) mais avec une autre échelle en  $\Delta\mu$ ). Cette figure montre l'existence de trois régimes dans l'isotherme de ségrégation pour les facettes (100) :

- Dans le premier régime (pour  $\Delta\mu \leq 474$  meV), les concentrations des deux couronnes extérieures augmentent régulièrement, alors que celles des deux couronnes centrales restent pratiquement nulles. Cela conduit à l'hétérogénéité de la facette montrée figure (2.11a).
- Dans le second régime ( $474 \leq \Delta\mu \leq 477$  meV), les concentrations de toutes les couronnes augmentent très rapidement et simultanément. Ce dernier point permet d'exclure un mécanisme d'enrichissement progressif en argent de la facette à partir des couronnes extérieures analogue à celui observé dans le régime 1. C'est ce régime qui est responsable de la montée très raide de l'isotherme relative à la concentration moyenne des facettes (100) et que nous détaillerons dans le paragraphe suivant.
- Enfin, pour  $\Delta\mu \geq 477$  meV, les isothermes arrivent à saturation : les facettes (100) sont homogènes et pures en argent.

Le comportement des facettes (111) est totalement similaire à celui des facettes (100) : on retrouve l'existence des trois régimes avec un enrichissement progressif en argent à partir de la couronne extérieure dans le régime 1, une montée raide et simultanée des isothermes de toutes les couronnes dans le régime 2 avant la saturation dans le régime 3. Remarquons que dans les trois régimes il n'y a aucune brisure de symétrie entre les facettes d'un même type : tous les sites équivalents ont même concentration d'une facette à l'autre comme en témoigne la figure (2.11a).

Cette analyse permet en particulier d'expliquer la différence importante observée entre les isothermes de champ moyen et de Monte Carlo concernant les arêtes (figure (2.10)). Cet

écart provient du fait que la moyenne des concentrations sur les différents sites d'arêtes (obtenue en MC) est différente de la concentration d'un site moyen d'arête (calculée en champ moyen). En retour, l'enrichissement plus conséquent des sites d'arêtes voisins des sommets accroît la concentration sur les sites de sommet eux-mêmes, comme cela est visible sur la seconde moitié de l'isotherme MC des sommets (figure (2.10)). Insistons sur le fait que cet effet est moins lié à la taille finie de l'agrégat qu'à l'hétérogénéité au sein d'une classe de sites supposés équivalents, cette hétérogénéité devenant cependant moins sensible quand la taille de l'agrégat augmente.

Les classes de sites que nous avons considérées en champ moyen sont donc trop grossières au vu des résultats obtenus en MC. Il faudrait redéfinir des classes de sites en introduisant autant de classes que de sites inéquivalents à la surface de l'agrégat.

*La comparaison CM / MC, à 300 K, s'est donc révélée surprenante :*

- *Si les sommets ont un comportement très similaire entre les deux méthodes, il n'en va pas de même pour les autres types de sites. Ainsi la succession de transitions observées en champ moyen suivant arêtes, facettes (111) et facettes (100) disparaît au profit d'isothermes de mêmes positions relatives et de pentes, certes très raides, mais ne présentant pas de saut en concentration.*
- *Les simulations Monte Carlo montrent par ailleurs que les sites appartenant à une même classe (arête ou facettes) ne conduisent pas à une même concentration d'équilibre. Ainsi les sites de facette voisins des arêtes sont plus enrichis que ceux du centre de la facette. Dans un premier régime, la ségrégation peut être décrite comme une invasion progressive des arêtes (ou des facettes) par l'argent s'initiant aux sommets (ou aux arêtes) et s'étendant progressivement vers le milieu des arêtes (ou vers le centre des facettes). Ce régime est suivi d'un second régime qui fait l'objet du paragraphe suivant.*

## 2.4 Equilibre dynamique

Nous détaillons dans ce paragraphe la nature du régime 2 pour les facettes (100) qui se situe, rappelons-le, dans une plage très étroite de valeurs de  $\Delta\mu$ , très proches de la valeur critique de la transition de phase du premier ordre apparaissant dans les isothermes en champ moyen (figure (2.10)).

La figure (2.12) montre deux configurations instantanées de la surface de l'agrégat pour  $\Delta\mu = 475,2$  meV.

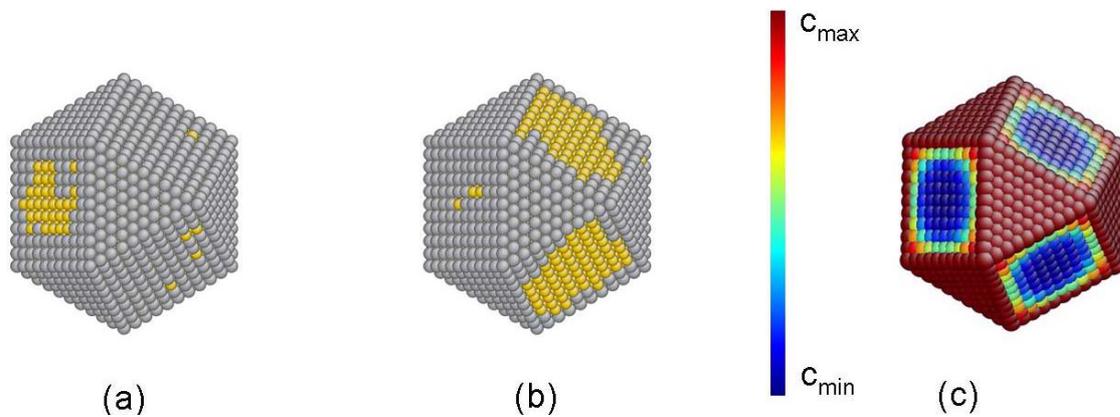


FIG. 2.12: Simulations Monte Carlo pour le cuboctaèdre à 300 K pour  $\Delta\mu = 475,2$  meV (régime 2). Deux configurations instantanées (en jaune les atomes de cuivre et en gris ceux d'argent) (a) et (b) et configuration moyenne correspondante (c). Le dégradé de couleur varie du bleu foncé ( $c_{\min} = 0$ ) au rouge foncé ( $c_{\max} = 1$ ).

Au sein d'une même configuration instantanée, les facettes (100) ont des concentrations très différentes, les unes étant pratiquement pures en argent (comme dans le régime 3), alors que les autres ont des configurations typiques de celles du régime 1 (couronnes extérieures enrichies en argent et couronnes centrales pratiquement pures en cuivre). Par ailleurs, d'une configuration instantanée à l'autre, une même facette voit sa concentration changer très fortement, passant là-encore d'une configuration pratiquement pure en argent à une confi-

guration typique du régime 1. La présence simultanée de facettes (100) riches en cuivre et riches en argent dans les configurations instantanées peut évoquer un état biphasé similaire à celui prédit pour les surfaces d'alliages semi-infinis pour le potentiel chimique critique.

Notons néanmoins les différences suivantes entre les deux situations :

- pour l'agrégat, cet état "biphasé" pour les configurations instantanées est observé sur une étroite plage en  $\Delta\mu$  alors que la coexistence des deux états pour des surfaces (100) infinies n'apparaît que pour la valeur critique  $\Delta\mu_c^1$  et ne peut donc pas être obtenue en pratique dans des simulations MC grand canonique ;
- pour l'agrégat, la concentration d'équilibre d'une facette augmente continûment avec  $\Delta\mu$  alors qu'il existe une discontinuité pour une surface infinie.

Revenons au paradoxe suivant : la concentration d'équilibre (obtenue comme moyenne des configurations instantanées) est homogène d'une facette à l'autre (figure (2.12)), alors que l'observation des configurations instantanées montre de très fortes hétérogénéités. Ceci est le signe de très fortes fluctuations de la concentration instantanée pour un ensemble de sites équivalents. Ainsi, chaque facette est le siège d'un équilibre dynamique entre deux états, l'un aux couronnes centrales pratiquement pures en cuivre et l'autre où ces couronnes sont pratiquement pures en argent. Cet équilibre dynamique est clairement mis en évidence dans la figure (2.13a) montrant les fluctuations de la concentration de la couronne de coeur (constituée des neuf atomes centraux) d'une facette (100) donnée. Si la concentration instantanée de cette facette fluctue considérablement au cours de l'équilibre dynamique (figure (2.13a)), la concentration instantanée de l'ensemble des facettes de même orientation n'est pas soumise à de telles fluctuations comme l'indique la figure (2.13b).

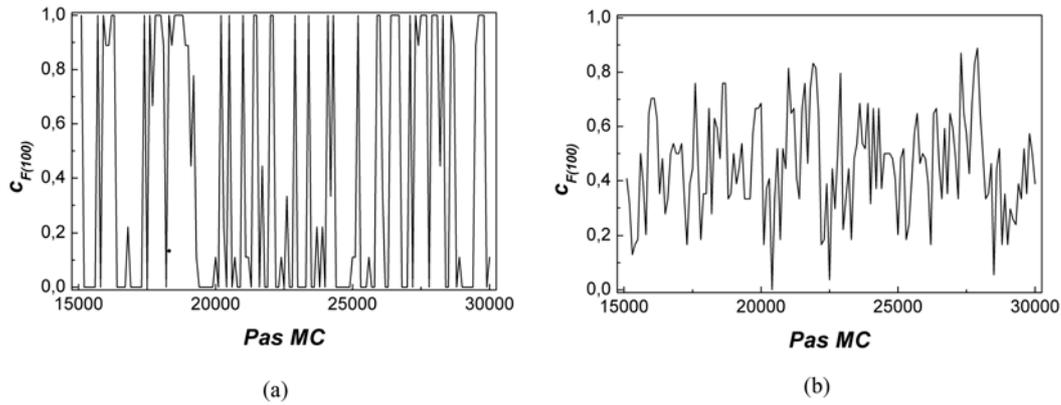


FIG. 2.13: Concentration instantanée de **la** couronne centrale (9 atomes) d'**une** facette (100) **donnée** en fonction du nombre de pas Monte Carlo à 300 K pour  $\Delta\mu = 475,2$  meV (régime 2) (a) et concentration instantanée **de l'ensemble des** couronnes centrales ( $6 \times 9 = 54$  atomes) des facettes (100) en fonction du nombre de pas dans les mêmes conditions de simulation (b).

Cette bistabilité entre deux états qui caractérise le régime 2 se traduit par des densités d'états configurationnels bimodales (figure (2.14)). Ainsi, dans les régimes 1 (figure (2.14a)) et 3 (figure (2.14c)), ces densités sont monomodales alors qu'elles deviennent bimodales dans le régime 2 (figure (2.14b)). La montée très raide de l'isotherme dans le régime 2 correspond à un peuplement croissant de l'état  $c \approx 1$  et à un dépeuplement de l'état  $c \approx 0$ , les concentrations caractérisant ces deux états ( $c = 0,01$  et  $c = 0,97$ ) restant pratiquement constantes durant tout le régime 2, comme ce serait le cas pour les limites de solubilité dans un système infini biphasé.

Nous avons ainsi montré l'existence de deux états pour la facette (100), analogues à ceux observés lors de la transition de phase du premier ordre pour la surface infinie (surface de l'alliage semi-infini où le nombre d'atomes par plan parallèle à la surface est infini). La continuité de l'isotherme dans le cas de la facette de l'agrégat vient du dépeuplement progressif d'un état au profit de l'autre. Ceci est un pur effet de la taille finie. En effet, pour une surface infinie, le facteur de Boltzmann dans lequel la différence d'énergie entre les deux

états est proportionnelle au nombre de sites  $N$  (et donc tendant vers l'infini quand  $N \rightarrow \infty$ ) conduit au peuplement d'un seul état dès que cette différence d'énergie est non nulle (*i.e.* dès que  $\Delta\mu \neq \Delta\mu_c$ ). Ce caractère bimodal de la densité d'états doit disparaître au-dessus d'une température critique, analogue de la température critique de la transition de phase du premier ordre pour une surface infinie.

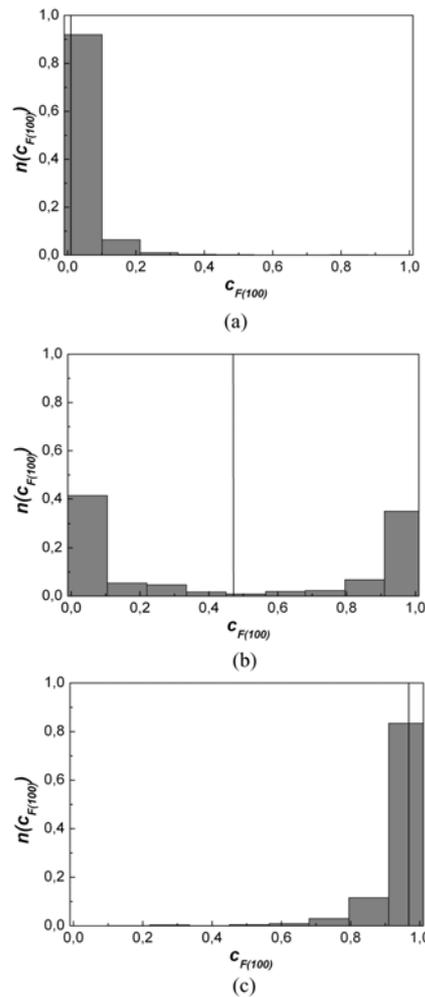


FIG. 2.14: Densités d'états configurationnelles (DEC) obtenues par simulation Monte Carlo à 300 K sur les 9 sites centraux **d'une** facette (100). DEC représentative (a) du régime 1 ( $\Delta\mu = 473$  meV), (b) du régime 2 ( $\Delta\mu = 475, 2$  meV) et (c) du régime 3 ( $\Delta\mu = 480$  meV). Le trait vertical représente la concentration d'équilibre sur cette couronne centrale.

Afin de vérifier cette prédiction, nous avons réalisé la même analyse à 1100 K (figure (2.15)).

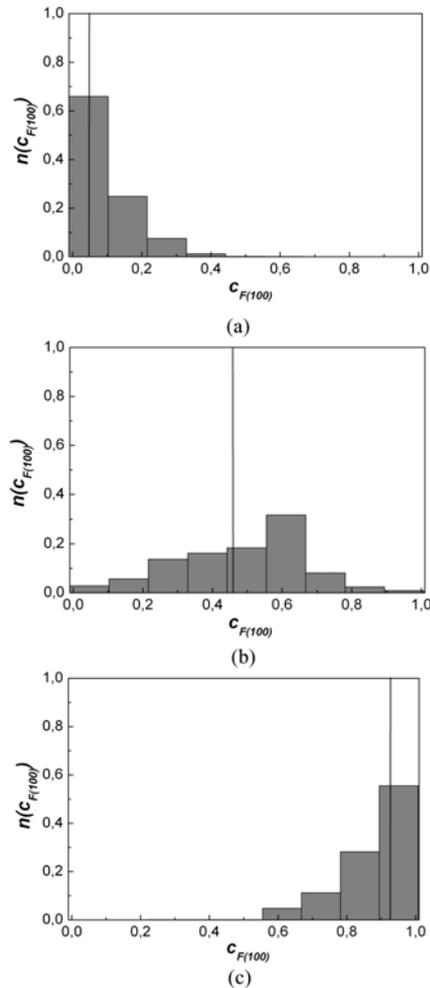


FIG. 2.15: Densités d'états configurationnels (DEC) obtenues par simulation Monte Carlo à 1100 K sur les 9 sites centraux d'une facette (100). DEC représentative (a) du régime 1 ( $\Delta\mu = 310$  meV), (b) du régime 2 ( $\Delta\mu = 465$  meV) et (c) du régime 3 ( $\Delta\mu = 530$  meV). Le trait vertical représente la concentration d'équilibre sur cette couronne centrale.

La densité d'états devient effectivement monomodale, centrée autour de la valeur moyenne de la concentration, symbolisée par le trait vertical. Il existe donc bien une température critique pour les facettes (100), température séparant les régimes bimodal et monomodal de

la densité d'états configurationnels. Ajoutons que le même type de comportement est également observé pour les facettes (111).

*Les simulations Monte Carlo montrent que les isothermes des facettes (100) et (111) ne présentent pas de saut en concentration. On observe néanmoins des caractéristiques qui rappellent les transitions de phase du premier ordre observées pour les surfaces infinies. Ainsi, les densités d'états configurationnels relatives aux centres des facettes indiquent l'existence de deux états, l'un quasi pur en cuivre et l'autre en argent, le premier se dépeuplant continûment au profit du second lorsque  $\Delta\mu$  augmente. Ce caractère bimodal de la densité d'états disparaît à plus haute température, ce qui permet de définir une température critique malgré la continuité des isothermes.*

## 2.5 Effet de bord ou effet de cœur ?

Ces simulations Monte Carlo de la ségrégation superficielle pour des agrégats d'un système à tendance à la démixtion ont révélé une richesse de comportements inattendue quant aux processus d'enrichissement des facettes en l'élément de plus faible énergie de cohésion. En augmentant progressivement la concentration nominale ou la différence de potentiel chimique entre les constituants, la ségrégation affecte tout d'abord les sommets puis les arêtes et s'étend ensuite à la périphérie des facettes. On aurait pu imaginer que ce processus aboutisse à un phénomène de mouillage analogue à celui observé pour les surfaces d'alliages semi-infinis du même système Cu-Ag, dans lequel les plans parallèles à la surface basculent successivement de pur cuivre à pur argent [87]. Ainsi les couronnes concentriques formant les facettes auraient pu basculer de la sorte. Ce processus est en fait supplanté par l'apparition d'un équilibre dynamique qui affecte simultanément toutes les couronnes des facettes, équivalent

des transitions de phase de type Fowler-Guggenheim pour les surfaces infinies [4, 88].

De nombreuses questions se posent :

- Comment la température critique évoquée ci-dessus évolue-t-elle en fonction de la taille des facettes? Cette température doit converger vers celle des surfaces infinies pour les agrégats de grande taille, mais selon quelle loi?
- Comment concilier la bimodalité des densités d'états en centre de facette et l'hétérogénéité au sein d'une facette entre centre et bords? Cette question illustre parfaitement toute la richesse du comportement des agrégats bimétalliques qui conjuguent à la fois les effets de taille finie et ceux liés à l'inéquivalence des différents sites de surface et ce, même au sein d'une même classe (arête ou facettes).
- Si ce travail n'a porté que sur la surface de l'agrégat, les mêmes questions se posent au sujet de la croissance de la "phase" riche en argent vers le coeur de l'agrégat lorsque  $\Delta\mu$  augmente.
- Au vu des présents résultats, que peut-on prédire quant aux observations expérimentales? L'observation expérimentale de l'équilibre dynamique mis en évidence dans cette étude n'est pas des plus aisées. Une technique permettant de déterminer la concentration sur une facette et non sur l'ensemble des facettes de même orientation sera nécessaire. De plus, il faut que la diffusion soit suffisamment activée pour que les facettes puissent s'équilibrer dans les deux états, cela demande une température suffisamment élevée mais qui ne devra pas dépasser l'équivalent d'une température critique au-delà de laquelle les densités d'états redeviennent monomodales comme le montre la figure (2.15).
- Les résultats obtenus peuvent-ils être étendus à d'autres formes d'agrégats, en particulier aux icosaèdres qui présentent des distorsions inter-atomiques importantes pouvant modifier fortement les phénomènes de ségrégation [89] – [91]?

### Chapitre 3

## DE LA CHAÎNE INFINIE À LA CHAÎNE FINIE : UNE HISTOIRE DE CŒUR

Nous avons montré dans le chapitre précédent l'existence d'un équilibre dynamique sur les facettes des agrégats cuboctaédriques de Cu-Ag. Ainsi, pour des agrégats dont le cœur reste très riche en cuivre, ces facettes fluctuent entre deux états, l'un riche en argent, l'autre riche en cuivre. Cette bistabilité est le pendant dans un système fini de la transition de phase du premier ordre qui affecte les surfaces d'alliages semi-infinis de même orientation que les facettes considérées, transition au cours de laquelle la concentration de surface en argent passe d'une valeur proche de 0 à une valeur proche de 1. L'analyse plus détaillée de la composition des facettes indique que celles-ci sont hétérogènes en composition, du moins dans l'état riche en cuivre. Ainsi, l'enrichissement en argent est beaucoup plus important sur les bords (*i.e.* les arêtes) qu'au centre des facettes et s'étend sur une certaine épaisseur vers le centre des facettes.

Cet équilibre dynamique observé pour les facettes des agrégats pose la question d'une éventuelle compétition entre un phénomène de mouillage à partir des bords (ceux-ci étant constitués des arêtes pour les facettes et des sommets pour les arêtes) et une bistabilité affectant l'ensemble du système considéré (arête ou facette). Le mouillage se manifeste par l'existence d'un état unique dans lequel la phase mouillante (dans le cas étudié, celle riche en argent) envahit progressivement le cœur du système au fur et à mesure que la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  s'approche de  $\Delta\mu_c$ , valeur critique de coexistence entre les phases

riche en cuivre et riche en argent pour le système infini. Il s'oppose donc à une éventuelle bistabilité.

Pour étudier le couplage entre le comportement des bords des nanosystèmes (avec un éventuel mouillage) et de leur cœur (avec une éventuelle transition de phase), nous avons considéré une chaîne linéaire en utilisant le même modèle énergétique. Nous isolons donc un des objets qui constituent l'agrégat (les arêtes) pour déterminer l'effet de la taille finie sur la ségrégation. Par analogie avec l'étude de l'agrégat, nous cherchons les moteurs de cette compétition en comparant le comportement d'une chaîne semi-infinie et celui d'une chaîne finie (équivalente à une arête de l'agrégat) en champ moyen.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante : dans le (§3.1), nous présentons les caractéristiques de la chaîne infinie en champ moyen. Le comportement d'une chaîne semi-infinie est décrit au (§3.2). Nous définissons et analysons dans cette partie le phénomène de mouillage. Cette analyse est étendue à la chaîne finie (§3.3).

Dans une dernière partie (§3.4) nous présentons les résultats issus des simulations Monte Carlo. L'influence de la taille des chaînes finies et la comparaison champ moyen / Monte Carlo font l'objet du (§3.4.1). Si l'agrégat est un nanosystème de taille finie, il est constitué d'objets interconnectés : les arêtes *via* les sommets ou les facettes *via* les arêtes. C'est pourquoi nous comparons le comportement d'une mono-chaîne avec celui d'une multi-chaîne composée de chaînes finies de même taille interconnectées *via* leurs extrémités, dans les ensembles grand canonique et canonique (§3.4.2).

### 3.1 Chaîne infinie

Dans le cas de la chaîne linéaire, les classes considérées dans le formalisme de champ moyen sont les différents sites. D'après les notations du chapitre 1, la coordinence intra-site

$Z^{\parallel}$  est nulle ( $Z^{\parallel} = Z_{p,p} = 0$ ) et la coordinnence inter-site  $Z^{\perp}$  est égale à 1 ( $Z^{\perp} = Z_{p,q} = 1$ ), d'où une coordinnence totale  $Z$  égale à 2. La température critique  $T_c^{\infty}$  de la chaîne infinie en champ moyen est donc un sixième de celle de volume :  $T_c^{\infty} = T_c/6 = 348 \text{ K}$  (Eq. (1.18)). Nous utilisons le symbole " $\infty$ " pour la chaîne infinie afin de la différencier du solide 3D.

Par la suite nous utiliserons les portraits de phase pour étudier le couplage entre la ségrégation aux extrémités des chaînes finies et le comportement du coeur de la chaîne à basse température. C'est pourquoi nous présentons l'allure des portraits de phase de la chaîne infinie pour une température inférieure à  $T_c^{\infty}$ . La valeur du potentiel chimique critique de la chaîne infinie est égale à  $\Delta\mu_c^{\infty} = \Delta\mu_c/6 = 92 \text{ meV}$  (Eq. (1.19)).

La figure (3.1) représente l'évolution des portraits de phase de la chaîne infinie pour trois valeurs de  $\Delta\mu$  inférieures ou égales à  $\Delta\mu_c^{\infty}$ . Lorsque  $\Delta\mu$  est à l'extérieur du domaine multivoque (figure (3.1b)), le portrait de phase est similaire à celui observé pour les hautes températures : les trajectoires rentrante et sortante, symétriques par rapport à la première bissectrice, se croisent au point fixe  $(c, c)$ , où  $c$  est donné par l'équation (1.8) pour la valeur de  $\Delta\mu$  considérée. Pour une valeur de  $\Delta\mu$  plus proche de  $\Delta\mu_c^{\infty}$  et située dans le domaine multivoque de l'isotherme, le portrait de phase évolue considérablement, avec l'apparition d'un second point fixe  $(c_{\beta_l}, c_{\beta_l})$  correspondant à la concentration volumique métastable  $c_{\beta_l}$  de la branche haute de l'isotherme (figure (3.1c)). Plus  $\Delta\mu$  est proche de  $\Delta\mu_c^{\infty}$ , plus les trajectoires attachées au point fixe  $(c, c)$  sont attirées par la présence de ce second point fixe de concentration  $c_{\beta_l}$  qui devient égale à  $c_{\beta}$  (limite de solubilité de la phase riche en argent) quand  $\Delta\mu = \Delta\mu_c^{\infty}$  (*i.e.* quand  $c = c_{\alpha}$ ) (figure (3.1d)). La boucle homoclinique liée au point fixe  $(c_{\beta_l}, c_{\beta_l})$  s'allonge progressivement lorsque  $\Delta\mu$  augmente pour se transformer en trajectoire hétéroclinique entre les points fixes  $(c_{\alpha}, c_{\alpha})$  et  $(c_{\beta}, c_{\beta})$  pour  $\Delta\mu = \Delta\mu_c^{\infty}$  [75, 76].

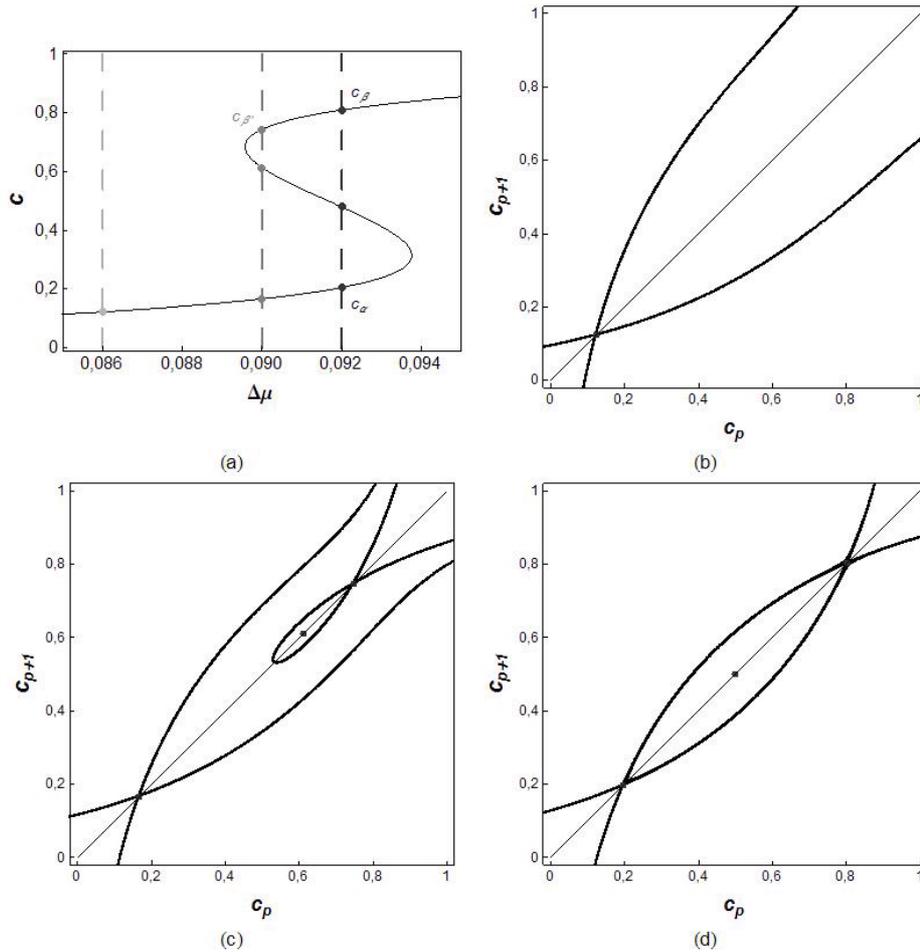


FIG. 3.1: Isotherme en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV) de la chaîne infinie à  $T = 300$  K en champ moyen (a) et portraits de phase associés pour (b)  $\Delta\mu = 86$  meV, (c)  $\Delta\mu = 90$  meV et (d)  $\Delta\mu = \Delta\mu_c^\infty = 92$  meV. Ces trois valeurs sont reportées en tirets sur l'isotherme présentée en (a).

### 3.2 Chaîne semi-infinie

Seul le site d'extrémité, qui a une liaison coupée, diffère des autres sites, d'un point de vue cristallographique. C'est donc le seul site qui a une enthalpie de ségrégation non nulle dans la limite infiniment diluée :  $\Delta H_1^{seg,imp} = -Z^\perp(\tau - V) = -76$  meV. Les isothermes de

ségrégation à haute température sont semblables à celles présentées pour la surface (100) dans le chapitre 1 (figures (1.4a et 1.4b)) : l'extrémité de la chaîne s'enrichit progressivement en argent à mesure que  $\Delta\mu$  augmente et les isothermes des sites sous-jacents sont pratiquement confondues avec l'isotherme volumique.

Contrairement à la surface (100), la température critique pour le site d'extrémité est nulle (Eq. (1.23)). On ne devrait donc pas observer de transition de phase propre au site d'extrémité ni aux sites sous-jacents. Pour  $T < T_c^\infty$ , les isothermes de la chaîne semi-infinie sont donc similaires à celles de la surface (100) présentées sur les figures (1.4c) et (1.4d) pour  $T_c^{(100)} < T < T_c$ . On s'attend donc à observer :

- un enrichissement continu du premier site, puis progressivement des sites suivants, jusqu'au volume de la chaîne ;
- une boucle de Van der Waals pour les sites de volume.

Plus le potentiel chimique  $\Delta\mu$  considéré est proche de  $\Delta\mu_c^\infty$ , plus l'interface entre les sites d'extrémité (phase riche en Ag de concentration proche de 1) et les sites de volume (phase riche en Cu de concentration proche de 0) progresse vers le volume. Nous cherchons à préciser les conditions d'apparition de ce phénomène de mouillage pour la chaîne linéaire semi-infinie avant de considérer le cas de la chaîne finie.

### 3.2.1 Etats de base

Pour étudier la compétition potentielle entre un phénomène de mouillage à partir de l'extrémité de la chaîne et une transition de phase du volume, l'étude des états de base (à  $T = 0$  K) est riche d'enseignement. Les configurations de plus basses énergies  $F_n(\Delta\mu)$ , constituées d'une sous-chaîne d'argent de  $n$  sites ancrée à l'extrémité de la chaîne et d'une

sous-chaîne complémentaire de cuivre, ont pour énergie :

$$\begin{aligned}
 F_0(\Delta\mu) &= 0, \\
 F_1(\Delta\mu) &= \tau - V - \Delta\mu, \\
 F_n(\Delta\mu) &= (2n - 1)\tau - V - n\Delta\mu, \text{ avec } n \geq 2.
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

La chaîne semi-infinie voit se succéder trois états de base (figure (3.2)) : la chaîne pure en cuivre (état numéroté (1)), la chaîne pure en cuivre avec l'extrémité pure en argent (état numéroté (2)), et enfin la chaîne pure en argent (état numéroté (3)). La première transition, de l'état (1) à l'état (2), a lieu pour  $\Delta\mu_{c,1}^\infty = \tau - V$  et la seconde, de l'état (2) à l'état (3), a lieu pour  $\Delta\mu_{c,2}^\infty = 2\tau = \Delta\mu_c^\infty$ . A la seconde transition toutes les configurations de type "biphasé" ont la même énergie égale à  $-(\tau + V)$ .

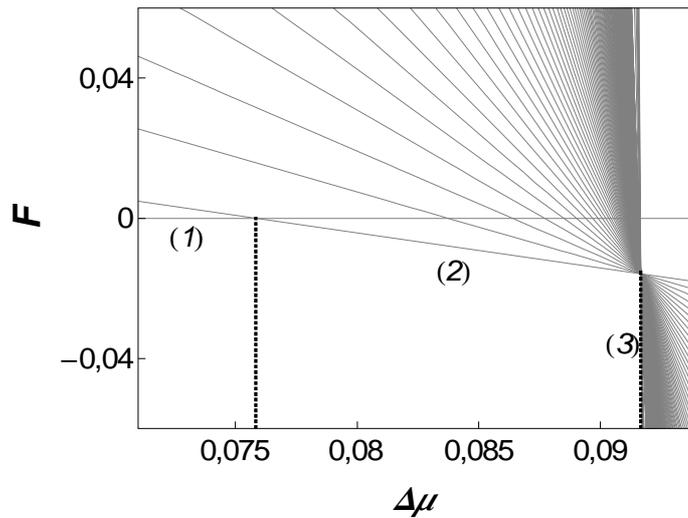


FIG. 3.2: Etats de base de la chaîne semi-infinie. Les énergies  $F_n$  (relativement à la chaîne "pure Cu") des différentes configurations "biphasées" sont tracées en fonction de  $\Delta\mu$ . Les énergies sont en eV. La numérotation des états est explicitée dans le texte.

Quelle est l'évolution de ces états quand la température devient non nulle? On peut se demander si l'activation thermique permet de différencier les configurations "biphasées" au

voisinage de  $\Delta\mu_c^\infty$  et de créer ainsi un éventail d'états successifs plus stables que l'état pur argent, éventail caractéristique d'un phénomène de mouillage.

### 3.2.2 Mouillage superficiel à $T = 300$ K

Les isothermes de ségrégation obtenues à 300 K par résolution de 30 équations (1.7), en imposant au site 31 la concentration de volume  $c$  donnée par l'équation (1.8), sont représentées sur la figure (3.3a). Les concentrations des sites de plus en plus éloignés de l'extrémité s'enrichissent au fur et à mesure que  $\Delta\mu$  se rapproche de  $\Delta\mu_c^\infty$  (figure (3.3a)) ou que  $c$  se rapproche de  $c_\alpha$  (limite de solubilité de Ag dans Cu(Ag)) (figure (3.3b)).

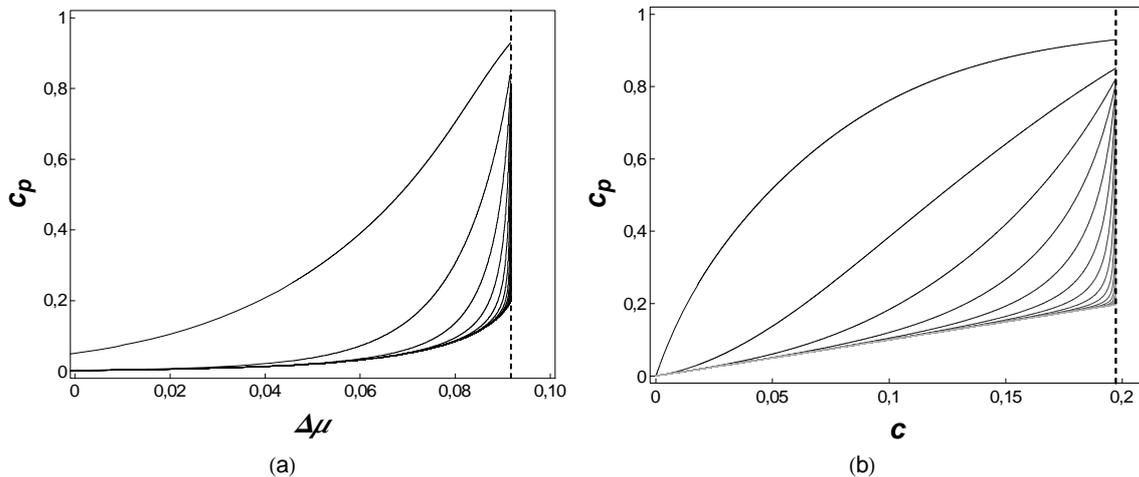


FIG. 3.3: Isothermes en champ moyen de la chaîne semi-infinie à 300 K : (a)  $c_p(\Delta\mu)$ , (b)  $c_p(c)$ . Plus les sites sont éloignés de l'extrémité, plus les isothermes correspondantes sont décalées vers la droite. Seules les isothermes des vingt premiers sites sont représentées. Les tiretés correspondent à  $\Delta\mu_c^\infty$  ou à  $c_\alpha^\infty$ .  $\Delta\mu$  est exprimé en eV.

Une représentation des isothermes en fonction de  $-\ln\left(\frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T}\right)$  (Fig. (3.4)) permet de visualiser plus précisément l'enrichissement successif des sites de la chaîne lorsque  $\Delta\mu$  tend vers  $\Delta\mu_c^\infty$ . La chaîne semi-infinie est le lieu d'un phénomène de mouillage, caractérisé par

l'apparition de plateaux de concentration reliés aux limites de solubilité de la phase riche en Ag à l'extrémité de la chaîne et de la phase riche en Cu en volume (Fig. (3.4a)).

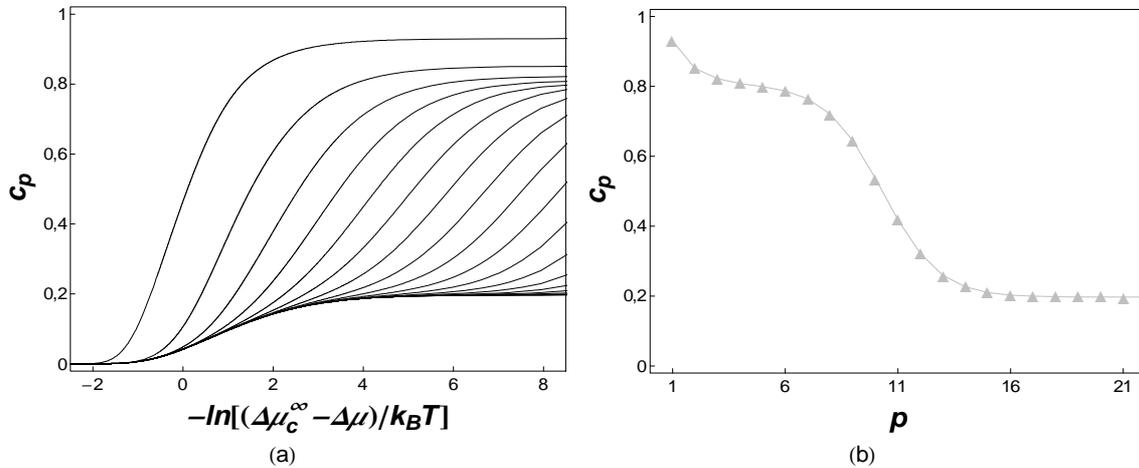


FIG. 3.4: Chaîne semi-infinie à 300 K en champ moyen : (a) Isothermes  $c_p(-\ln(\frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T}))$  et (b) profil de concentration pour  $|\Delta\mu - \Delta\mu_c^\infty| = 4,6 \cdot 10^{-6}$  meV. En (a), plus les sites sont éloignés de l'extrémité, plus les isothermes correspondantes sont décalées vers la droite. Seules les isothermes des vingt premiers sites sont représentées.

La longueur de la sous-chaîne de Ag(Cu) s'initiant à l'extrémité de la chaîne croît quand  $\Delta\mu$  se rapproche de  $\Delta\mu_c^\infty$  ou  $c$  de  $c_\alpha$ . Pour  $|\Delta\mu - \Delta\mu_c^\infty| = 4,6 \cdot 10^{-6}$  meV, la phase mouillante s'étend sur environ sept sites à partir de l'extrémité de la chaîne, faisant apparaître un plateau de concentration  $c_{\beta l}$  (concentration volumique métastable correspondant à la valeur de  $\Delta\mu$  considérée) très proche de  $c_\beta$ . Elle est suivie d'une interface "phase  $\beta$ / phase  $\alpha$ " puis du volume à une concentration  $c$  (concentration de la branche basse de l'isotherme volumique) très proche de  $c_\alpha$  (figure (3.4b)).

Les portraits de phase permettent de mieux comprendre l'origine du phénomène de mouillage. Ainsi, nous avons montré sur les portraits de phase volumiques (figure (3.1)) que la boucle homoclinique attachée au point fixe  $(c_{\beta l}, c_{\beta l})$  s'allonge progressivement lorsque  $\Delta\mu$  augmente pour se transformer en trajectoire hétéroclinique entre les points fixes  $(c_\alpha, c_\alpha)$

et  $(c_\beta, c_\beta)$  pour  $\Delta\mu = \Delta\mu_c^\infty$ . Pour  $|\Delta\mu - \Delta\mu_c^\infty| = 4,6 \cdot 10^{-6}$  meV la boucle homoclinique liée au bi-point  $(c_{\beta l}, c_{\beta l})$  est pratiquement confondue avec celle du point fixe  $(c, c)$  (figure (3.5)). La courbe en tiretés qui représente l'équation particulière du site de surface (Eq. (1.32)), intersecte la trajectoire rentrante au point  $(c_1, c_2)$  situé à droite du point fixe métastable  $(c_{\beta l}, c_{\beta l})$ . Les bi-points indiqués par les triangles correspondent au profil de concentration d'équilibre de la figure (3.4b). On retrouve ainsi les différentes régions du profil de concentration (figure (3.5)) :

- les deux premiers sites, qui sont affectés par une ségrégation par rapport à  $c_{\beta l}$  ;
- une accumulation d'environ cinq bi-points autour du point fixe  $(c_{\beta l}, c_{\beta l})$ , ce qui traduit l'apparition de la phase mouillante ;
- environ six bi-points compris entre  $c_{\beta l}$  et  $c$ , qui constituent l'interface "phase  $\beta$ / phase  $\alpha$ " ;
- les sites du volume à une concentration  $c$ .

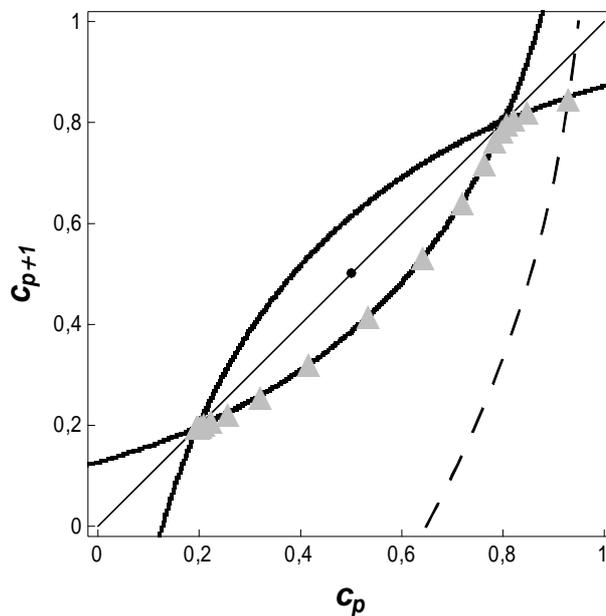


FIG. 3.5: Portrait de phase à  $|\Delta\mu - \Delta\mu_c^\infty| = 4,6 \cdot 10^{-6}$  meV pour  $T = 300$  K. Conditions aux limites (tiretés), profil de concentration (triangles gris).

### 3.2.3 Critère de mouillage

Les portraits de phase permettent d'établir une condition d'apparition du mouillage : il faut et il suffit que la condition aux limites (courbe en tirets) intersecte la bissectrice à droite du point fixe  $(c_\beta, c_\beta)$  quand  $c = c_\alpha$  [75]. La détermination des conditions de mouillage s'appuie donc sur

- l'équation particulière de la condition limite (Eq. (1.7) pour le site 1) pour le potentiel chimique critique  $\Delta\mu_c^\infty$  et  $c_2 = c_\beta$

$$\frac{c_1}{1 - c_1} = \exp\left(-\frac{Z_1(\tau - V) + 2Z_1Vc_1 - Z\tau}{k_B T}\right), \text{ avec } Z_1 = Z^\parallel + Z^\perp; \quad (3.2)$$

- la relation donnant la valeur de la limite de solubilité pour le potentiel chimique critique (1.20)

$$\frac{c_\beta}{1 - c_\beta} = \exp\left(\frac{ZV(1 - 2c_\beta)}{k_B T}\right), \text{ avec } Z = Z^\parallel + 2Z^\perp. \quad (3.3)$$

La condition de mouillage  $c_1 \geq c_\beta$  conduit à

$$-Z_1(\tau - V) - 2Z_1Vc_1 + Z\tau \geq ZV(1 - 2c_\beta), \quad (3.4)$$

soit :

$$\frac{\tau}{|V|} \geq 2c_\beta - 1. \quad (3.5)$$

Ce critère d'apparition du mouillage est indépendant de la coordinence et peut donc être appliqué à tout objet (chaîne, plan, agrégat...) quelle que soit sa dimension. L'équation (3.5) permet de distinguer deux types de comportements selon la valeur des paramètres énergétiques :

- lorsque  $\frac{\tau}{|V|} > 1$ , cas du système Cu-Ag, il y a toujours mouillage, quelle que soit  $T \leq T_c$ ;
- lorsque  $0 < \frac{\tau}{|V|} < 1$ , l'existence du mouillage dépend de la température *via*  $c_\beta$ . En utilisant l'équation (1.20) on définit une température de mouillage  $T_w$ , température

pour laquelle on vérifie la relation  $\frac{\tau}{|V|} = 2c_\beta - 1$  :

$$\frac{T_w}{T_c} = \frac{2\frac{\tau}{|V|}}{\ln\left(\frac{1+\frac{\tau}{|V|}}{1-\frac{\tau}{|V|}}\right)}, \quad (3.6)$$

où  $T_c$  est la température critique de transition de l'objet étudié (égale à  $T_c^\infty$  dans le cas de la chaîne semi-infinie).

Le diagramme de la figure (3.6) synthétise les conditions de mouillage en fonction du paramètre énergétique  $\frac{\tau}{|V|}$  et de la température  $\frac{T_w}{T_c}$ .

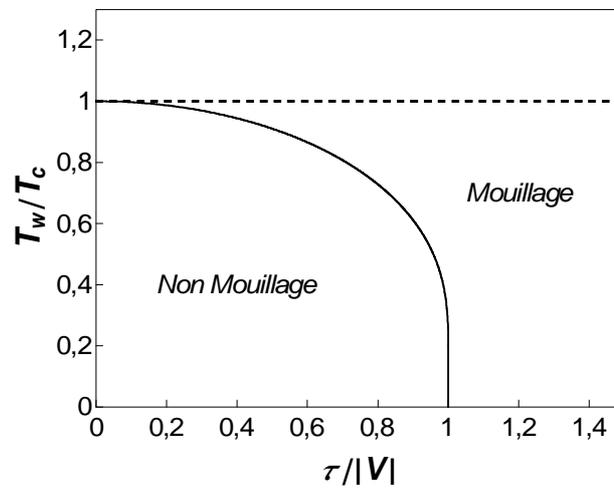


FIG. 3.6: Evolution du rapport  $T_w/T_c$  en fonction de  $\tau/|V|$ .

### 3.2.4 Epaisseur de la phase mouillante.

Le mouillage est caractérisé par le remplacement de l'interface initiale (ici l'extrémité de la chaîne) par deux interfaces (l'extrémité d'une part et l'interface entre la solution solide métastable Ag(Cu) et la solution solide volumique Cu(Ag) d'autre part). La figure (3.7) schématise l'évolution du profil de concentration lorsque  $\Delta\mu$  se rapproche de  $\Delta\mu_c^\infty$ .

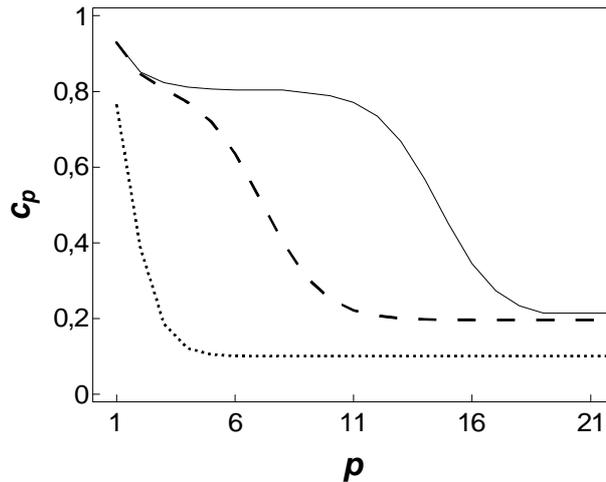


FIG. 3.7: Profil d'équilibre de ségrégation schématique pour trois valeurs de  $\Delta\mu$ ; en pointillés :  $\Delta\mu \ll \Delta\mu_c^\infty$ , en tiretés :  $\Delta\mu < \Delta\mu_c^\infty$  et en trait plein :  $\Delta\mu \sim \Delta\mu_c^\infty$ .

Pour comprendre la compétition entre mouillage et transition de phase (ou équilibre dynamique) de cœur dans un milieu fini, il est crucial d'établir la loi de variation de l'épaisseur de la couche mouillante dans le milieu semi-infini en fonction des grandeurs physiques pertinentes ( $T$  et l'écart par rapport à la limite de solubilité  $(c - c_\alpha)$  ou, de façon équivalente,  $(\Delta\mu - \Delta\mu_c^\infty)$ ). Dans le cas de la chaîne semi-infinie, cette épaisseur  $e$  est définie comme le nombre de sites de concentration supérieure ou égale à 0,5. Un raisonnement fondé sur la technique des portraits de phase permet d'obtenir la loi de variation de  $e$  en fonction de la concentration volumique  $c$ .

Pour cela, on exprime le nombre d'itérations nécessaires pour atteindre un point caractéristique du bas de l'interface quand on part d'un bi-point initial  $(c_e + \varepsilon, c_e + \lambda_1\varepsilon)$  situé sur le vecteur propre sortant (avec  $\lambda_1$ , la valeur propre supérieure à 1) attaché au point fixe  $(c_e, c_e)$ .  $c_e$  est la concentration volumique pour laquelle l'interface est à une distance  $e$  de l'extrémité de la chaîne. Prenons  $c_\alpha$  comme valeur caractéristique du bas de l'interface (rappelons que  $c_e$  est très légèrement inférieur à  $c_\alpha$ ) et exprimons que le nombre d'itérations est diminué

de 1 (resp. de  $n$ ) quand l'interface s'est déplacée de 1 (resp. de  $n$ ) site(s) :

$$c_\alpha = c_e + \lambda_1^p \varepsilon = c_{e+1} + \lambda_1^{p-1} \varepsilon = c_{e+2} + \lambda_1^{p-2} \varepsilon = \dots = c_{e+n} + \lambda_1^{p-n} \varepsilon. \quad (3.7a)$$

D'où :

$$c_\alpha - c_e = \lambda_1 (c_\alpha - c_{e+1}) = \lambda_1^2 (c_\alpha - c_{e+2}) = \dots = \lambda_1^n (c_\alpha - c_{e+n}), \quad (3.7b)$$

ou encore, du fait que  $\lambda_1 \lambda_2 = 1$  :

$$c_\alpha - c_{e+n} = \lambda_2^n (c_\alpha - c_e) = \dots = \lambda_2^{n+e} (c_\alpha - c_0), \quad (3.7c)$$

$c_0$  étant la concentration volumique pour laquelle l'interface est confondue avec l'extrémité (ce qui revient à dire que la concentration d'extrémité vaut 0,5 pour cette concentration volumique). Remarquons néanmoins que l'extrapolation du comportement asymptotique jusqu'à la surface est quelque peu audacieux, mais cela ne joue que sur la valeur de la constante  $K$  introduite ci-dessous.

Ceci permet de relier l'épaisseur de la couche mouillante  $e$  à la concentration volumique  $c$  et à la longueur d'atténuation  $\xi = -1/\ln \lambda_2$  (Eq. (1.30)) :

$$e = -\xi \ln (c_\alpha - c) + K, \text{ avec } K = \xi \ln (c_\alpha - c_0). \quad (3.8a)$$

On observe donc une divergence logarithmique de l'épaisseur de la couche mouillante en fonction de  $(c_\alpha - c)$ , la pente étant donnée par  $-\xi$ . Pour  $c$  proche de  $c_\alpha$ , on obtient facilement que :

$$c_\alpha - c = \frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{4V + \frac{k_B T}{c_\alpha(1-c_\alpha)}},$$

ce qui permet d'écrire la loi de mouillage en fonction de  $(\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu)$  :

$$e = -\xi \ln \left( \frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T} \right) + K', \text{ avec } K' = K + \xi \ln \left( \frac{4V}{k_B T} + \frac{1}{c_\alpha(1-c_\alpha)} \right). \quad (3.8b)$$

La figure (3.8a) montre que la formule (3.8b) rend bien compte de l'évolution de l'épaisseur mouillante avec  $(\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu)$  à  $T$  fixée. Par ailleurs, pour  $\Delta\mu$  fixé, l'évolution des profils de

concentration avec  $T$  est montrée figure (3.8b). Quand  $T$  s'approche de  $T_c^\infty$ , l'amplitude de l'interface, *i. e.*  $(c_\beta - c_\alpha)$ , diminue et sa largeur augmente. L'épaisseur de la couche mouillante augmente également (fig. (3.8c)), sa divergence (pour  $\Delta\mu_c^\infty$ ) quand  $T \rightarrow T_c^\infty$  étant pilotée par celle de  $\xi$  (voir formule (1.31) dans le chapitre 1).

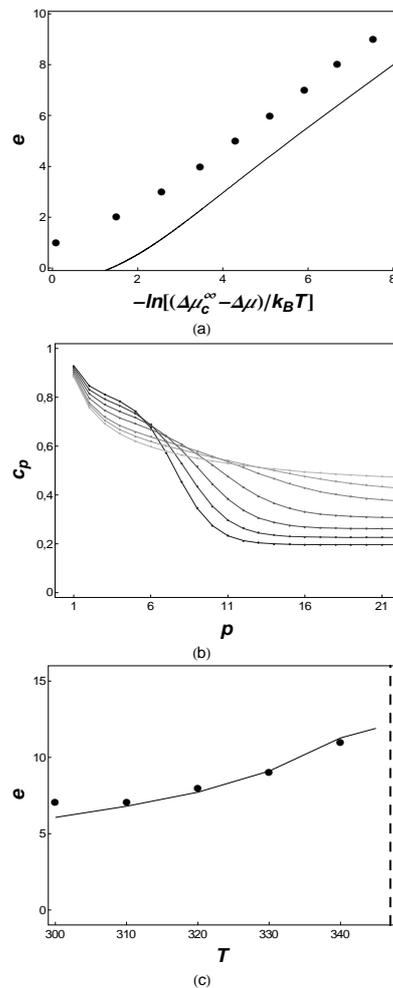


FIG. 3.8: Evolution de l'épaisseur de la couche mouillante,  $e$ , en fonction de  $-\ln\left(\frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T}\right)$  à  $T = 300$  K (a), profils de concentration à différentes températures à  $\Delta\mu = 91,625$  meV (b) et évolution de  $e$  en fonction de  $T$  à  $\Delta\mu = 91,625$  meV (c). En (a) et (c), l'épaisseur  $e$  déduite de la formule analytique (3.8b) (trait continu) est comparée à celle issue des résultats numériques montrés en (b) (points). En (b), le dégradé de gris indique la température : de 300 K en noir à 360 K en gris clair. En (c), le trait vertical en tiretés indique la valeur de  $T_c^\infty$ .

### 3.2.5 Description phénoménologique du mouillage

D'un point de vue phénoménologique, l'épaisseur de la couche mouillante peut être obtenue en fonction des paramètres de contrôle (température  $T$ , différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  ou concentration volumique  $c$ ) par minimisation de l'énergie libre du système constitué de deux interfaces, l'extrémité de la chaîne et l'interface " $\beta/\alpha$ " entre la phase métastable Ag(Cu) d'épaisseur  $p$  et la phase stable Cu(Ag). Cette énergie libre peut s'écrire sous la forme suivante [92, 93] :

$$\Omega = p.A(\Delta\mu) + B.h(p) + \Omega_\infty. \quad (3.9)$$

Elle est constituée :

- d'un terme attractif entre les deux interfaces :  $p.A(\Delta\mu)$  où  $A(\Delta\mu)$  est une fonction positive décroissante de  $\Delta\mu$  qui s'annule en  $\Delta\mu_c^\infty$ . Ce terme est dû à l'excès d'énergie libre de la solution solide métastable Ag(Cu) d'épaisseur  $p$ .  $A(\Delta\mu)$  correspond à l'augmentation d'énergie libre quand un site, initialement à la concentration  $c$ , passe à la concentration  $c_{\beta'}$ , *i.e.* lorsque l'interface se déplace d'un site :  $A(\Delta\mu) = F_{\beta'}(\Delta\mu) - F(\Delta\mu)$ , soit encore [6] :

$$A(\Delta\mu) = (\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu) (2c_{\beta'} - 1). \quad (3.10)$$

- d'un terme répulsif,  $B.h(p)$  où  $h(p)$  est une fonction positive décroissante de  $p$  qui s'annule lorsque  $p$  tend vers l'infini. Ce terme est lié à l'interaction des profils de concentration des deux interfaces. Dans un modèle d'Ising, du fait de l'atténuation exponentielle de ces profils, le terme répulsif est de la forme  $h(p) = \exp\left(-\frac{p}{\xi}\right)$ , où  $\xi$  représente la longueur d'atténuation définie précédemment (Eq. (1.30)) [92, 93]. A notre connaissance, le préfacteur  $B$  n'avait jamais été calculé et son comportement en température n'était pas connu. Nous en donnons une expression dans l'annexe B.

- d'un terme constant  $\Omega_\infty$  lié à l'excès d'énergie libre quand l'interface " $\beta/\alpha$ " est à l'infini, *i. e.* en l'absence d'interaction entre les profils des deux interfaces.

L'épaisseur d'équilibre de la couche mouillante,  $e$ , correspond à  $(\partial\Omega/\partial p)_e = 0$  :

$$e = -\xi \ln \left( \xi \frac{A(\Delta\mu)}{B} \right), \quad (3.11)$$

d'où la loi de mouillage :

$$e = -\xi \ln \left( \xi (2c_{\beta'} - 1) \frac{k_B T}{B} \right) - \xi \ln \left( \frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T} \right). \quad (3.12)$$

Ce modèle phénoménologique permet donc de rendre compte de la divergence logarithmique de  $e$  avec  $(\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu)$ . Le calcul de l'énergie libre des profils de concentration en fonction de l'épaisseur de la couche mouillante permet de vérifier la forme exponentielle du terme répulsif et de déterminer numériquement la valeur du facteur préexponentiel  $B$  et de la longueur d'amortissement  $\xi$ . Le tracé de  $\ln \left( \frac{\Omega - p \cdot A(\Delta\mu) - \Omega_\infty}{k_B T} \right) = f(p)$  doit être une droite de pente  $-1/\xi$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln \left( \frac{B}{k_B T} \right)$ . La valeur déterminée numériquement  $\xi = 1,17$  à 300 K (Fig. (3.9a)) est en bon accord avec la valeur analytique  $\xi = 1,21$  déterminée à l'aide de la formule (1.30). La figure (3.9b) représente l'évolution de  $B$  obtenue numériquement et est en excellent accord avec l'expression analytique donnée en annexe B. En particulier, cela fournit la loi de divergence de  $B$  lorsque  $T \rightarrow 0$  K :

$$B \rightarrow \frac{V}{4} \left[ \frac{k_B T}{V} \exp \left( -\frac{V}{k_B T} \right) \right]^3. \quad (3.13)$$

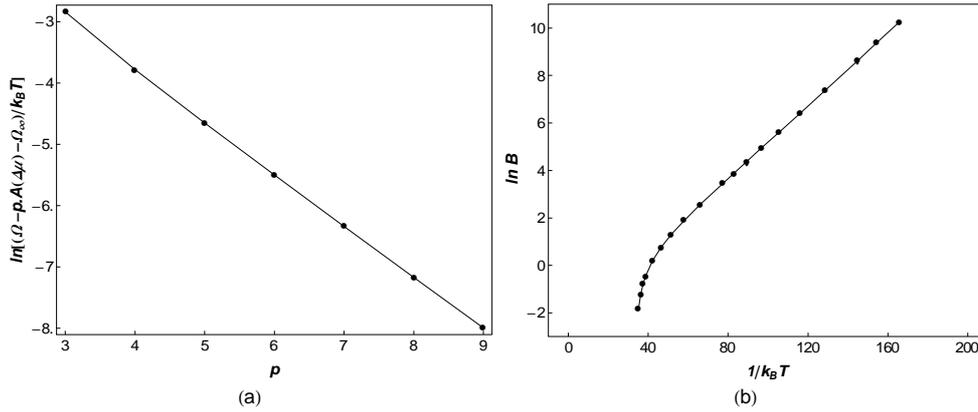


FIG. 3.9:  $\ln\left(\frac{\Omega - p.A(\Delta\mu) - \Omega_\infty}{k_B T}\right) = f(p)$  à  $T = 300$  K(a) et  $\ln B$  en fonction de  $1/k_B T$  où  $B$  et  $k_B T$  sont exprimés en eV (b). Les points représentent le calcul numérique alors que le trait plein est le résultat obtenu à l'aide de la formule analytique (B.17) donnée dans l'annexe B.

Connaissant  $B$ , il est possible de déterminer l'épaisseur de la couche mouillante pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$ . La figure (3.10) montre un bon accord entre les épaisseurs  $e$  issues du modèle phénoménologique (équation (3.12)) et du calcul exact.

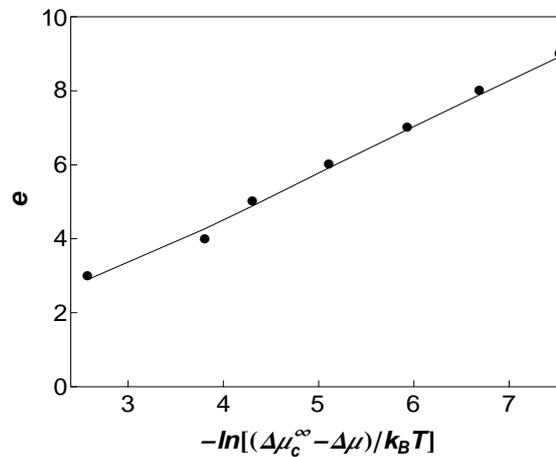


FIG. 3.10: Comparaison de l'épaisseur de la couche mouillante  $e$  en fonction de  $-\ln\left(\frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T}\right)$  à  $T = 300$  K, à partir du calcul exact (points) ou de l'équation (3.12) (trait).

*Pour résumer, le phénomène de mouillage est caractérisé par la transformation d'une interface initiale (ici l'extrémité de la chaîne) en deux interfaces (l'extrémité de la chaîne d'une part et l'interface entre la solution solide superficielle  $Ag(Cu)$  et la solution solide volumique  $Cu(Ag)$  d'autre part). A l'aide de la technique des portraits de phase, l'étude en champ moyen de la chaîne semi-infinie nous a permis d'établir un critère d'apparition du mouillage en fonction des paramètres  $\tau$  et  $V$  et de la température. Dans le cas du système  $Cu-Ag$ ,  $\frac{\tau}{|V|} > 1$  et donc les conditions de mouillage sont toujours vérifiées pour toute température inférieure à  $T_c^\infty$ . La technique des portraits de phase et une description phénoménologique du mouillage permettent de prévoir l'épaisseur de la couche mouillante en fonction des paramètres énergétiques du système et de la température. Cette loi de mouillage permet de rendre compte de la divergence logarithmique de l'épaisseur de la couche mouillante avec  $(\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu)$  et dépend de la longueur d'atténuation  $\xi$  qui caractérise le profil d'équilibre de ségrégation.*

*Cette étude de la chaîne linéaire semi-infinie s'étend sans difficulté au cas des surfaces d'alliage. La principale différence provient du rôle des interactions intra-plan, i.e. du terme proportionnel à  $Z^{\parallel}$  dans les équations (1.25), (1.27) et (1.32), qui est susceptible de conduire à des montées successives discontinues, et non plus continues, des concentrations en fonction de  $\ln(c_\alpha - c)$  [87]. Par ailleurs, la loi de divergence logarithmique de l'épaisseur indique que la couche mouillante ne dépasse la dizaine de sites atomiques que pour des concentrations extrêmement proches de la limite de solubilité. Nous verrons par la suite que cela a des conséquences importantes dans l'étude des milieux finis tels que les arêtes des agrégats bimétalliques par exemple.*

### 3.3 Chaîne finie

Considérons maintenant une chaîne de taille finie. Les atomes d'extrémité d'une chaîne linéaire finie ont une liaison coupée, ce qui indique l'existence de deux sites favorables à la ségrégation de l'argent dans le système Cu-Ag. Suivant la taille de la chaîne considérée, le coeur (ou zone de coeur) est plus ou moins conséquent. Dans ce cas, comment s'effectue l'enrichissement de la chaîne en argent quand  $\Delta\mu$  augmente ? Des extrémités vers le coeur *via* un phénomène de mouillage comme dans le cas de la chaîne semi-infinie ou bien l'enrichissement des extrémités en argent est-il suivi d'une transition collective imposée par le coeur de la chaîne linéaire comme dans le cas des facettes ? Nous étudions d'abord le comportement à haute température ( $T > T_c$ ) avant de détailler celui à basse température ( $T < T_c$ ).

#### 3.3.1 Comportement à haute température ( $T > T_c$ )

La figure (3.11) présente les isothermes de ségrégation à 1100 K pour une chaîne de 10 atomes.

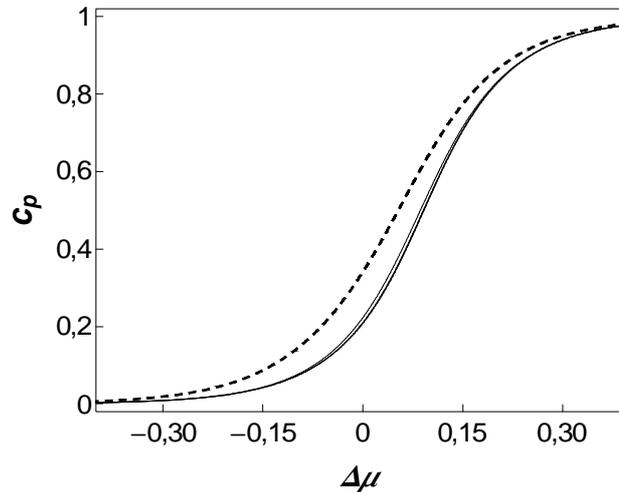


FIG. 3.11: Isothermes de ségrégation en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV) à 1100 K pour une chaîne de 10 atomes. L'isotherme des sites extrêmes est en tiretés.

Les profils de concentration de quatre tailles de chaîne : 10, 20, 50 et 100 atomes pour  $\Delta\mu = 100$  meV sont donnés figure (3.12). Ces tailles ont été choisies afin de pouvoir comparer le comportement des arêtes de l'agrégat à celui de la chaîne finie. Quelle que soit la taille, les sites extrêmes s'enrichissent progressivement en argent à mesure que  $\Delta\mu$  augmente, les isothermes des sites sous-jacents étant toutes pratiquement superposées avec l'isotherme de coeur de la chaîne (défini par les deux sites centraux), elle-même quasiment indiscernable de celle de la chaîne infinie. Les profils de concentration sont convexes et fortement amortis.

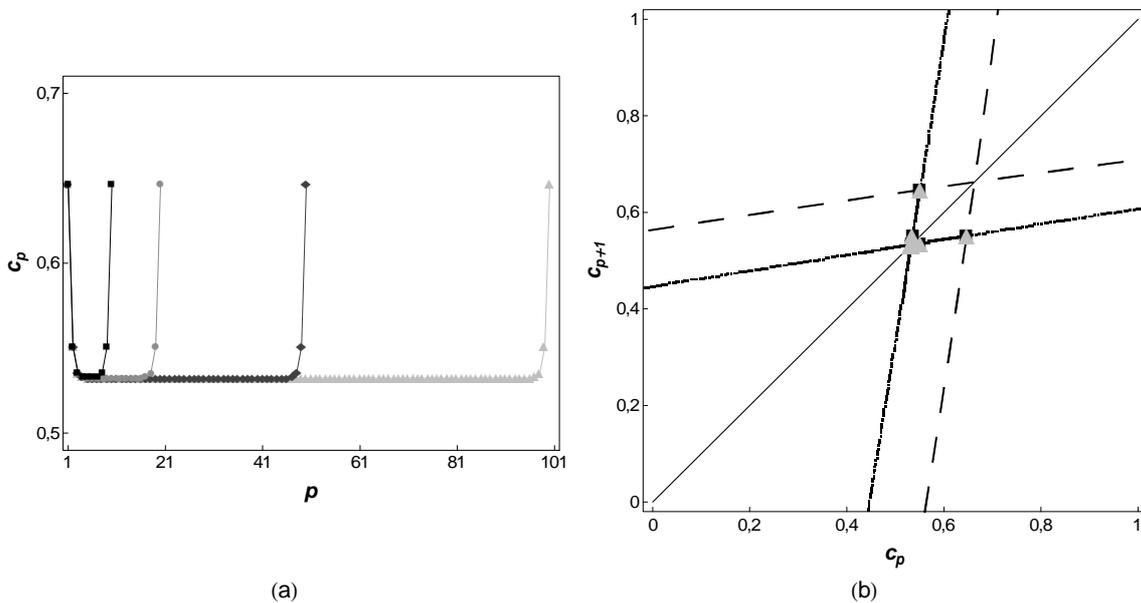


FIG. 3.12: Profils de concentration à 1100 K pour les chaînes de 10, 20, 50 et 100 atomes à  $\Delta\mu = 100$  meV (a) et portraits de phase correspondants pour les chaînes de 10 (carrés noirs) et 100 atomes (triangles gris) avec les deux conditions aux limites (tirets) (b).

Nous illustrons l'application de la technique des portraits de phase à un milieu fini dans le cas simple des hautes températures. Pour une chaîne semi-infinie, nous avons vu que la technique des portraits de phase permettait d'obtenir la trajectoire rentrante comme symétrique de la trajectoire sortante, ces deux trajectoires faisant explicitement intervenir la concentration volumique comme point fixe d'où partent (ou aboutissent) les sortantes

(ou les entrantes). De plus, la longueur d'une trajectoire entre l'intersection "courbe de la condition aux limites / entrante" et le point fixe n'est pas strictement définie en raison de l'accumulation de points au niveau du point fixe.

Pour étendre cette technique au cas des chaînes finies, pour lesquelles la concentration nominale, ou la concentration de coeur, n'a plus le statut de point fixe, nous avons considéré les deux conditions aux limites  $c_1 = f(c_2)$  et  $c_p = f(c_p + 1)$  (la seconde étant la symétrique de la première par rapport à la bissectrice) et cela pour une valeur donnée de  $\Delta\mu$ . Le calcul des trajectoires s'effectue alors à partir d'une des deux conditions aux limites. L'itération de l'équation générale donnant le profil de concentration à partir des différents bi-points de la première condition aux limites permet de sélectionner les trajectoires qui intersectent exactement la deuxième condition aux limites.

Si cette intersection se produit au bout de  $(N - 2)$  itérations, la trajectoire obtenue correspondra au profil d'équilibre d'une chaîne de  $N$  sites. Ainsi, en déplaçant le bi-point initial sur la courbe de la première condition aux limites, on obtient des trajectoires pertinentes de différentes longueurs (qui correspondent au nombre de points de l'itération), et donc les profils d'équilibre pour des chaînes finies de différentes longueurs pour la valeur de  $\Delta\mu$  considérée. La figure (3.12) illustre les trajectoires obtenues pour la chaîne de 100 atomes (indiscernable de la chaîne semi-infinie) et celle de 10 atomes.

Si, à haute température, les portraits de phase peuvent sembler n'être qu'un moyen élégant pour représenter les profils de ségrégation dans les objets finis, nous verrons par la suite à quel point leur apport est précieux pour analyser les résultats à basse température.

### 3.3.2 Comportement à basse température ( $T < T_c$ )

#### 3.3.2.1 Etats de base

La figure (3.13) présente les énergies des configurations les plus pertinentes pour les quatre tailles de chaîne précédemment considérées en fonction de  $\Delta\mu$ . Rappelons que pour la chaîne semi-infinie, la figure (3.2) montrait la succession de trois états de base : la chaîne pure en cuivre, la chaîne pure en cuivre avec l'extrémité pure en argent et enfin la chaîne pure en argent. La première transition avait lieu pour  $\Delta\mu_{c,1}^\infty = \tau - V$  et la seconde pour  $\Delta\mu_{c,2}^\infty = 2\tau = \Delta\mu_c^\infty$ , valeur pour laquelle toutes les configurations de type "biphasé" ont même énergie, égale à celle de la chaîne pure en argent.

Les chaînes finies montrent également une succession de trois états de base : pur cuivre (1), pur cuivre avec les deux extrémités en argent (2) et pur argent (3). Pour une chaîne de longueur  $N$ , la première transition a lieu à  $\Delta\mu_{c,1}^N = \tau - V = \Delta\mu_{c,1}^\infty$  et la seconde à  $\Delta\mu_{c,2}^N = 2\tau + \frac{2V}{N-2} < \Delta\mu_{c,2}^\infty$ . Les courbes relatives aux configurations constituées de deux sous-chaînes d'argent de longueur quelconque attachées aux extrémités, séparées par une sous-chaîne de cuivre, demeurent toutes sécantes en  $\Delta\mu_c^\infty$ . Cependant la courbe relative à la configuration "pure argent" (courbe noire) se détache de ce faisceau de courbes pour devenir l'état fondamental pour des valeurs de  $\Delta\mu$  supérieures à  $\Delta\mu_{c,2}^N$ . Ceci s'explique par le caractère fini de la chaîne, doublé de la ségrégation de l'argent aux extrémités, qui impose la présence de deux interfaces Ag/Cu dans toutes les configurations "biphasées". Ces deux interfaces disparaissent quand la chaîne devient pure en argent. Le gain d'énergie associé à la disparition de ces interfaces est responsable de la différence entre  $\Delta\mu_{c,2}^N$  et  $\Delta\mu_{c,2}^\infty (= \Delta\mu_c^\infty)$ . Cette différence tend vers 0 quand  $N$  (la taille de la chaîne) tend vers l'infini, ce qui est cohérent avec les résultats de la chaîne semi-infinie. Le fait que la chaîne devienne pure en argent avant le point de croisement de toutes les configurations biphasées va fortement influencer

les isothermes de ségrégation à température non nulle (et inférieure à  $T_c^\infty$ ).

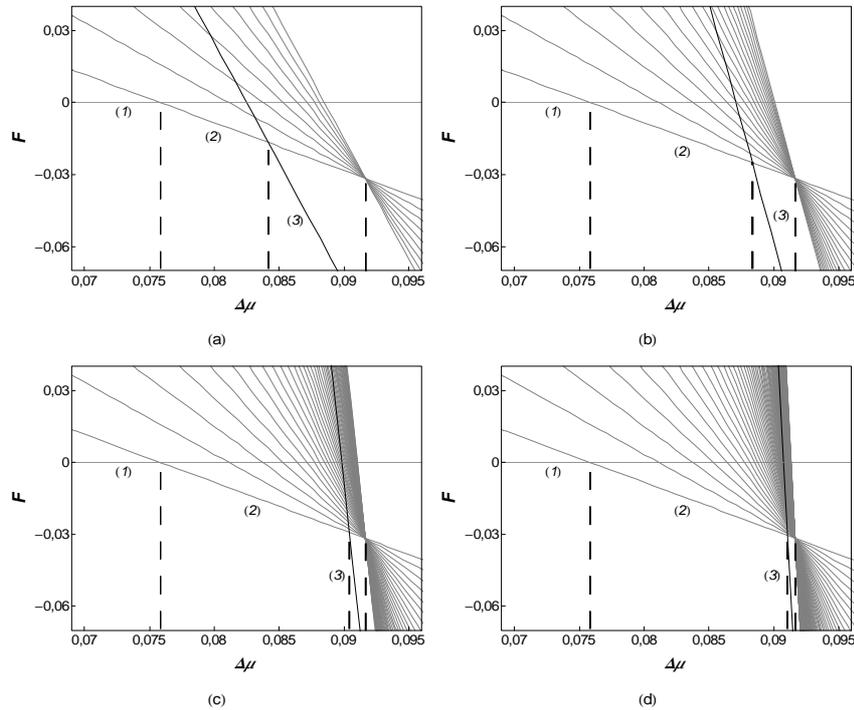


FIG. 3.13: Etats de base pour les chaînes de 10 (a), 20 (b), 50 (c) et 100 sites (d). Les énergies (relativement à la chaîne "pure Cu") des différentes configurations "biphasées" sont tracées en fonction de  $\Delta\mu$ , ainsi que l'état pur argent (en noir). Les trois états de base qui se succèdent en fonction de  $\Delta\mu$ , notés de 1 à 3, sont décrits dans le texte.  $\Delta\mu$  et  $F$  sont en eV.

### 3.3.2.2 $T \neq 0$ K

Les isothermes obtenues en champ moyen à 300 K pour les chaînes de 10, 20, 50 et 100 sites sont représentées figure (3.14). Rappelons que 300 K correspond à une température réduite  $T/T_c = 0,87$ , où  $T_c = -ZV/2k_B$  est la température critique démixtion /désordre en champ moyen avec  $Z = 2$  pour la chaîne linéaire. Pour la chaîne semi-infinie rappelons qu'à cette température les concentrations des sites de plus en plus éloignés de l'extrémité s'enrichissaient au fur et à mesure que  $\Delta\mu$  se rapprochait de  $\Delta\mu_c^\infty$  (phénomène de mouillage, fig. (3.4)).

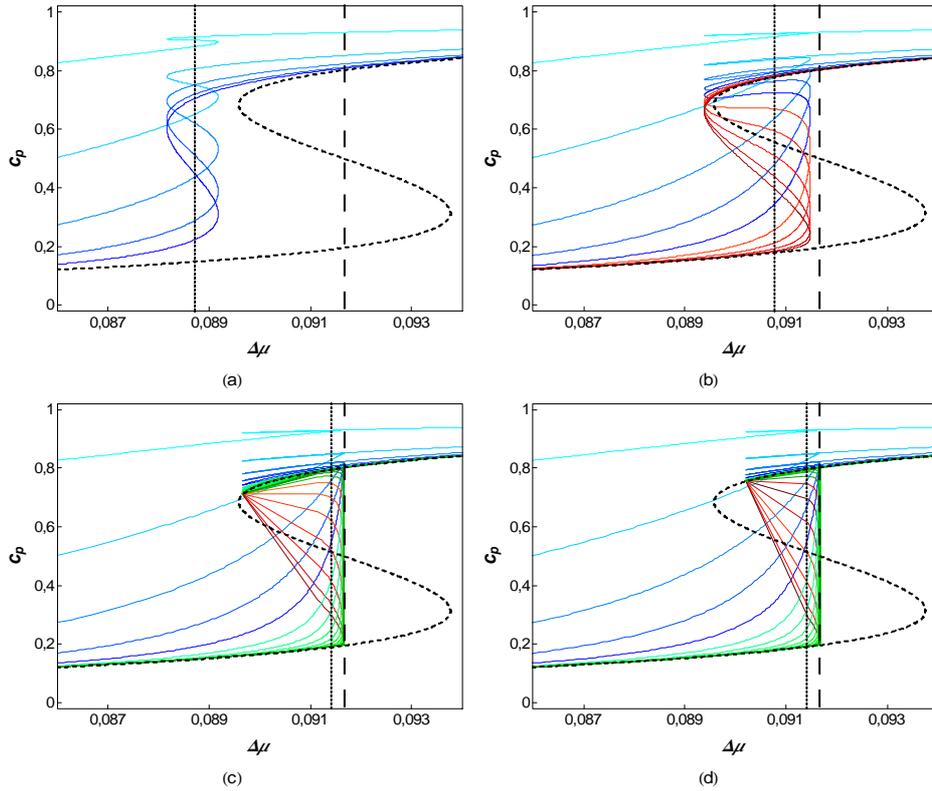


FIG. 3.14: Isothermes de ségrégation en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV) à 300 K pour quatre tailles de chaîne : 10 atomes (a), 20 atomes (b), 50 atomes (c) et 100 atomes (d). L'isotherme en tiretés représente l'isotherme de la chaîne infinie.  $\Delta\mu_c^N$  est symbolisé par la verticale en pointillés et  $\Delta\mu_c^\infty$  par celle en tiretés. Les couleurs distinguent les différentes régions (*cf.* texte) : les isothermes de la région de "bord" sont en bleu, celles de la région "intermédiaire" en vert et celles de "cœur" en rouge.

Les isothermes des chaînes finies présentent des boucles de Van der Waals affectant l'ensemble des sites, l'amplitude verticale de ces boucles dépendant cependant fortement des sites. L'amplitude est d'autant plus grande que les sites sont proches du cœur de la chaîne. Cette situation diffère totalement du comportement des isothermes des différents sites de la surface des agrégats (sommet, arêtes et facettes (111) et (100)), où chaque type de site peut présenter une transition qui lui est propre. Le tracé de l'énergie libre du profil de concen-

tration en fonction de  $\Delta\mu$  permet de localiser précisément la transition entre la chaîne riche en cuivre (avec extrémités riches en argent) et la chaîne riche en argent, la valeur critique  $\Delta\mu_c^N(T)$  ainsi déterminée (symbolisée par les pointillés verticaux dans la figure (3.14)) étant inférieure à  $\Delta\mu_c^\infty$ , comme le laissait prévoir l'étude des états de base.

Cette représentation des isothermes en fonction de  $\Delta\mu$ , mais également celle en fonction de la concentration du site central (chaînes paires) ou des deux sites centraux (chaînes impaires) notée  $c_{coeur}$  (figure (3.15)), permettent de définir trois domaines spatiaux au sein de la chaîne linéaire finie :

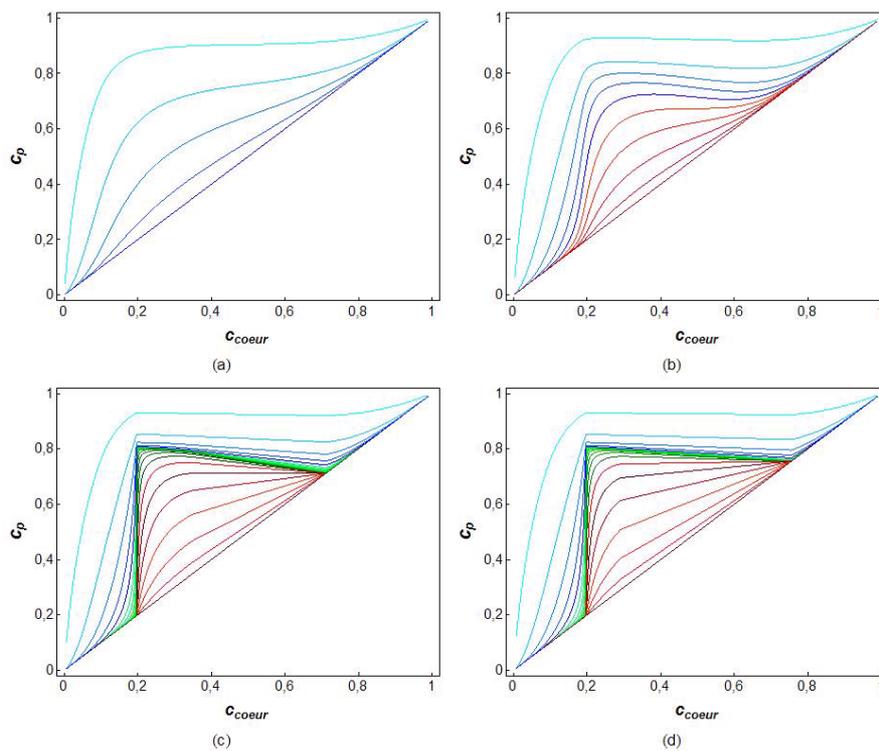


FIG. 3.15: Isothermes de ségrégation en fonction de  $c_{coeur}$  à 300 K pour quatre tailles de chaîne : 10 atomes (a), 20 atomes (b), 50 atomes (c) et 100 atomes (d). Les couleurs distinguent les différentes régions (*cf.* texte) : les isothermes de la région de "bord" sont en bleu, celles de la région "intermédiaire" en vert et celles de "coeur" en rouge.

- *La région de coeur* : pour les chaînes de 20 atomes et plus, elle se caractérise par des isothermes en forme de "S" bien marquée, indiquant une forte amplitude (verticale) des boucles de Van der Waals associées. Cette région compte environ 7 sites (par demi-chaîne).
- *La région de bord* : elle compte environ 5 sites (par demi-chaîne). Il s'agit des sites situés près des extrémités et dont l'enrichissement en argent s'effectue séquentiellement des extrémités vers le coeur. Les boucles de Van der Waals des isothermes pour ces sites sont très plates : ce ne sont que des boucles d'accompagnement liées aux transitions des sites de coeur. Dans la partie instable des isothermes, la concentration de ces sites de bord peut même décroître alors que la concentration de coeur augmente (figure (3.15)).
- *La région intermédiaire* : les isothermes des sites de cette région présentent une partie quasi-verticale qui est particulièrement visible dans la représentation en fonction de  $c_{coeur}$  (figure (3.15)). Ainsi, la concentration de ces sites augmente brutalement de 0,2 à 0,8 pour des valeurs de  $c_{coeur}$  proches de 0,2, *i. e.* la valeur de  $c_\alpha$  (limite de solubilité riche en cuivre) à cette température ( $c_\alpha = 0,197$ ). Cette zone, presque inexistante pour la chaîne de 20 atomes, compte environ 13 sites pour la chaîne de 50 atomes et croît à mesure que la taille de la chaîne augmente (Fig. (3.15c et d)). Cette montée raide des isothermes juste avant  $c_\alpha$  (ou juste avant  $\Delta\mu_c^\infty$  dans la figure (3.14)) est l'équivalent du phénomène de mouillage observé dans la chaîne semi-infinie. La grande différence est qu'il se situe dans la partie métastable (et non la partie stable) des isothermes, *i. e.* après  $\Delta\mu_c^N(T)$ , en totale cohérence avec le résultat obtenu pour les états de base. Comme pour la région de bord, les boucles de Van der Waals sont très plates (boucles d'accompagnement) (Fig. (3.14)) et la partie instable de ces boucles se traduit par une diminution de la concentration de ces sites quand la concentration de coeur augmente (Fig. (3.15)).

Pour la chaîne de 10 atomes, aucune zone ne peut être clairement définie. Rappelons que les zones de bord et de cœur sont respectivement de 5 et de 7 atomes par demi-chaîne pour les chaînes de longueur supérieure ou égale à 50 sites, ce qui indique bien que les chaînes de 20 et surtout de 10 atomes sont le lieu d'une interaction forte entre les isothermes de tous les sites. Ceci se traduit par un décalage important de la position en  $\Delta\mu$  de ces isothermes par rapport aux chaînes de plus grande taille (ou par rapport à la chaîne semi-infinie), figure (3.14). Pour les grandes chaînes (50 et 100 atomes), les zones de bord et de cœur ne dépendent pratiquement plus de la taille de la chaîne et seule la zone intermédiaire voit sa taille augmenter avec  $N$ .

*Cette analyse des isothermes de ségrégation montre qu'en champ moyen, la chaîne finie est le lieu d'une transition de phase située à  $\Delta\mu_c^N(T)$ . Au cours de cette transition, issue de la région de cœur, la chaîne bascule entre :*

- *un état où seuls les sites proches des extrémités sont enrichis en argent, la concentration des autres sites étant proche de  $c_\alpha$  (limite de solubilité riche en cuivre) ;*
- *un état où toutes les concentrations sont proches de  $c_\beta$  (limite de solubilité riche en argent), excepté celles des extrémités qui sont plus élevées en raison du phénomène de ségrégation.*

L'apparition de cette transition pour une valeur critique  $\Delta\mu_c^N(T)$  inférieure à  $\Delta\mu_c^\infty$  empêche le développement du phénomène de mouillage qui est rejeté dans une partie métastable des isothermes. Pour préciser ce point, nous traçons les isothermes en fonction de  $-\ln\left(\frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{kT}\right)$  jusqu'à  $\Delta\mu_c^N(T)$  (Fig. (3.16)). La comparaison avec la figure équivalente pour la chaîne semi-infinie (fig. (3.4a)) est particulièrement éloquente. La transition de phase de cœur stoppe l'avancée de la phase mouillante et ne permet qu'à quelques sites proches des extrémités d'atteindre des concentrations supérieures à 0,5.

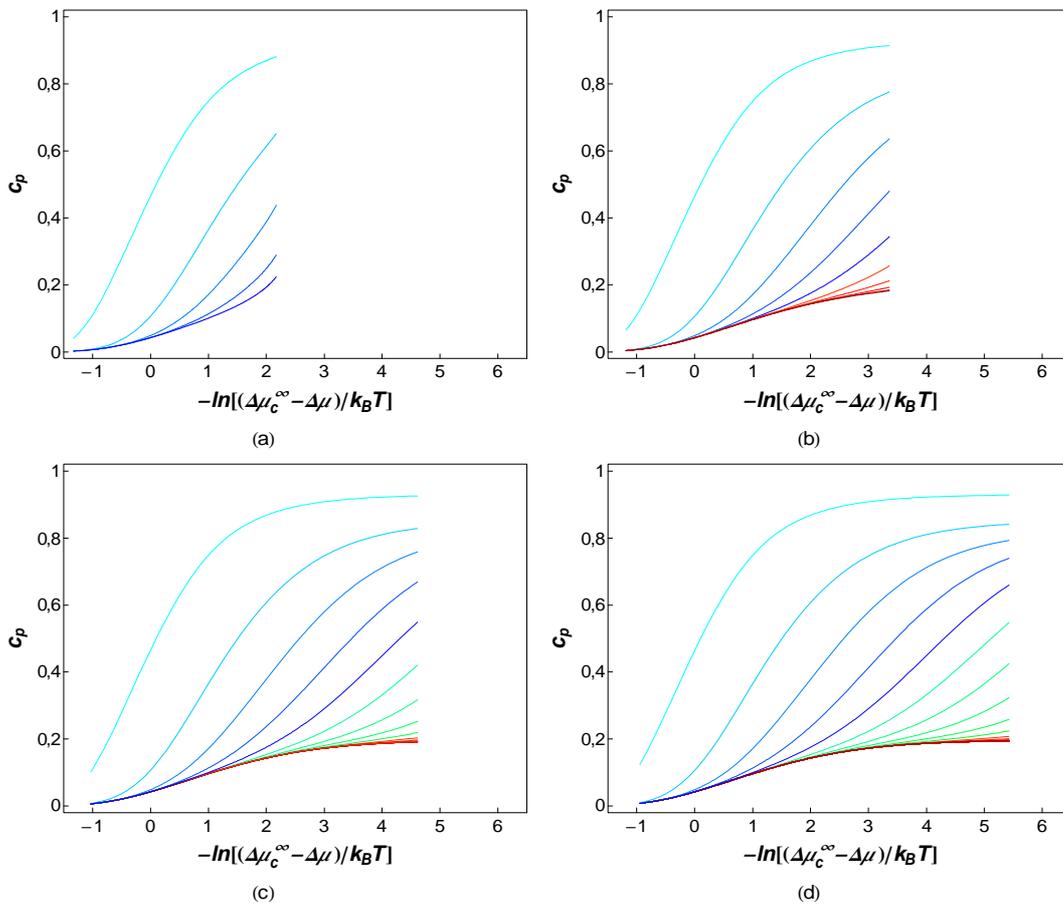


FIG. 3.16: Isothermes de ségrégation en fonction de  $-\ln\left(\frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T}\right)$  à 300 K pour quatre tailles de chaîne :  $N = 10$  (a), 20 (b), 50 (c) et 100 atomes (d). Les isothermes sont tracées jusqu'à la valeur critique  $\Delta\mu_c^N(300 \text{ K})$ . Les couleurs distinguent les différentes régions (*cf.* texte) : les isothermes de la région de "bord" sont en bleu, celles de la région "intermédiaire" en vert et celles de "cœur" en rouge.

Dans le paragraphe suivant, nous allons détailler l'évolution de  $\Delta\mu_c^N(T)$  avec la taille de la chaîne et en analyser les conséquences sur la compétition entre mouillage et transition de phase du cœur.

### 3.3.2.3 Influence de la taille de la chaîne

Comme le montre la figure (3.14), la valeur critique  $\Delta\mu_c^N(T)$  se rapproche de  $\Delta\mu_c^\infty$  lorsque la taille de la chaîne  $N$  augmente. De façon similaire à  $\Delta\mu_{c,2}^N$  (valeur critique à 0 K),  $\Delta\mu_c^N(T)$  varie en  $1/N$  (en fait, en  $1/(N-2)$ ), du moins pour des chaînes de taille suffisamment grande ( $N > 50$  ou  $1/N < 0,02$ ). Le coefficient de proportionnalité diminue (en valeur absolue) avec la température (figure (3.17)).  $\Delta\mu_c^N(T)$  vérifie donc les comportements asymptotiques suivants :

- $\Delta\mu_c^N(T) \rightarrow \Delta\mu_{c,2}^N (= 2\tau + \frac{2V}{N-2})$  quand  $T \rightarrow 0$  K ;
- $\Delta\mu_c^N(T) \rightarrow \Delta\mu_c^\infty (= 2\tau)$  quand  $N \rightarrow \infty$ , ce qui est cohérent avec l'étude de la chaîne semi-infinie.

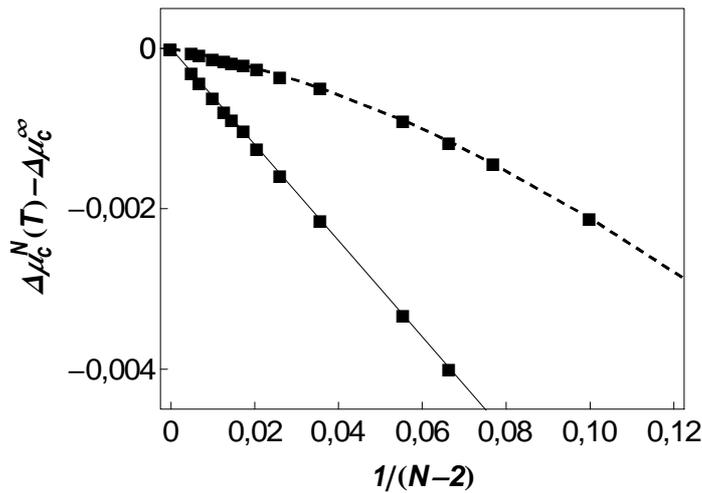


FIG. 3.17: Evolution de  $\Delta\mu_c^N(T) - \Delta\mu_c^\infty$  (en eV) en fonction de  $1/(N-2)$  à  $T = 0$  K (ligne continue) et à 300 K (pointillés).

La connaissance de  $\Delta\mu_c^N(T)$  permet d'obtenir une estimation de l'épaisseur maximum atteinte par la phase mouillante en fonction de  $N$ . En effet, la relation (3.8b) indique que  $e = -\xi \ln\left(\frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T}\right) + K'$ . L'épaisseur maximum est atteinte pour  $\Delta\mu = \Delta\mu_c^N(T)$ , ce qui implique qu'elle varie comme  $\xi \ln N + Cste$ . La figure (3.18) montre que cette relation est

bien vérifiée, un léger écart étant observé pour les chaînes les plus petites ( $N < 20$ ), du fait que la zone intermédiaire (correspondant à la phase de mouillage) n'est pas encore vraiment formée (Fig. (3.15)). En raison de sa dépendance en  $\ln N$ , l'épaisseur maximum de la phase mouillante demeure très limitée, restant inférieure à une dizaine de sites pour une chaîne de 1000 atomes (Fig. (3.18)).

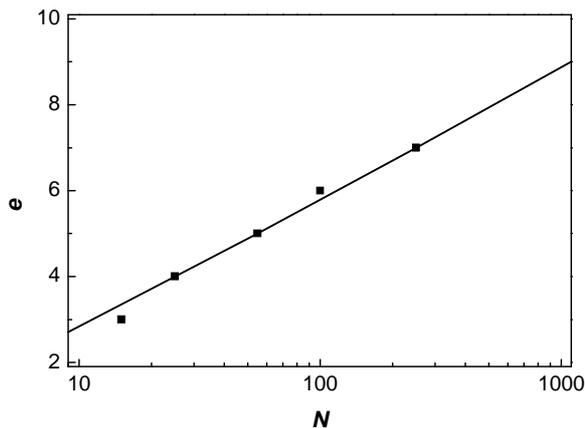


FIG. 3.18: Epaisseur maximum de la couche mouillante  $e$  (exprimée en nombre de sites) en fonction de la taille de la chaîne considérée  $N$ , en échelle logarithmique, à 300 K. L'interpolation (ligne continue) conduit à une valeur de  $\xi(= 1,30)$  très proche de celle donnée par l'équation (1.30) ( $= 1,21$ ).

Outre son influence sur le mouillage, le caractère fini de la chaîne affecte également les limites de solubilité et la température critique qui sont les caractéristiques essentielles du diagramme de phase.

Intéressons-nous d'abord aux limites de solubilités que nous définissons pour la chaîne finie comme la concentration du site central à la transition, *i.e.* pour  $\Delta\mu_c^N(T)$ . La figure (3.14) permet d'anticiper ce que vont être les variations de  $c_\alpha^N$  et  $c_\beta^N$  avec la taille. Typiquement, pour les chaînes supérieures à 20 atomes, l'isotherme des sites centraux est identique à celle

de la chaîne infinie en  $\Delta\mu_c^N(T)$ . On peut donc prévoir que :

$$c_\alpha^N = c_-(\Delta\mu_c^N) < c_\alpha, \quad (3.14a)$$

et

$$c_\beta^N = c_+(\Delta\mu_c^N) < c_\beta. \quad (3.14b)$$

Dans ces relations,  $c_\alpha$  et  $c_\beta$  sont les limites de solubilité de la chaîne infinie et  $c_-(\Delta\mu_c^N)$  (resp.  $c_+(\Delta\mu_c^N)$ ) est la solution de la branche basse (resp. haute) de l'isotherme de la chaîne infinie pour  $\Delta\mu_c^N$ . Cet argument n'est plus valable pour les chaînes les plus courtes (typiquement la chaîne de 10 atomes montrée figure (3.14a)) pour lesquelles l'isotherme du site central ne se confond plus avec celle de la chaîne infinie en  $\Delta\mu_c^N$ . Le fait que la concentration de cœur soit affectée par le profil de ségrégation indique que la longueur d'amortissement  $\xi$  (définie pour la chaîne infinie pour une concentration voisine de  $c_\alpha$ ) est alors nettement plus grande que la demi-longueur de la chaîne ( $N \ll 2\xi$ ). Ceci permet donc de définir deux régimes quant au comportement des limites de solubilité des chaînes finies (Fig. (3.19)) :

- pour  $N \gg 2\xi$  :  $c_\alpha^N$  et  $c_\beta^N$  suivent l'isotherme de volume et diminuent en  $1/(N-2)$  conséquence directe du comportement de  $\Delta\mu_c^N$  en  $1/(N-2)$  (Fig. (3.17)). Par rapport à la chaîne infinie, ceci conduit donc à une diminution de la solubilité du côté pauvre en l'élément ségrégeant et à une augmentation de la solubilité du côté riche en l'élément ségrégeant.

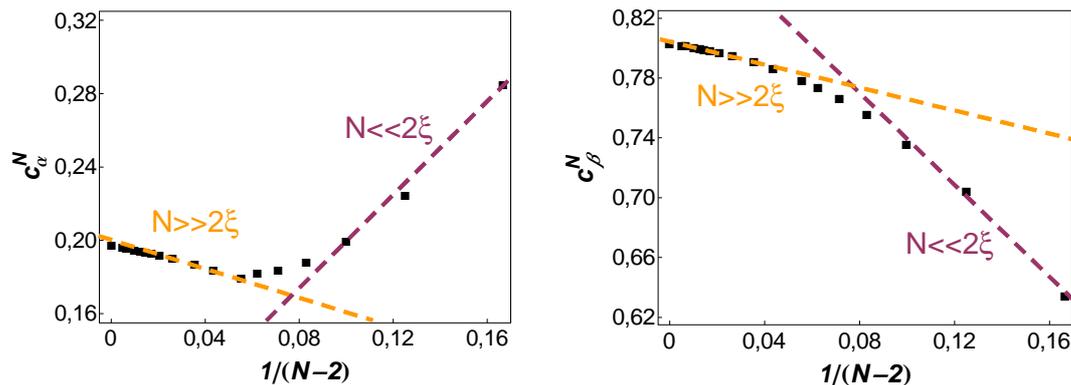


FIG. 3.19: Evolution des limites de solubilité à 300 K en fonction de  $1/(N-2)$  où  $N$  est la taille de la chaîne :  $c_\alpha^N$  (a) et  $c_\beta^N$  (b).

- pour  $N \ll 2\xi$  :  $c_\alpha^N$  devient supérieure à  $c_- (\Delta\mu_c^N)$  (mais n'est pas nécessairement supérieur à  $c_\alpha$ ) et croît quand  $N$  diminue, contrairement au régime précédent. **Ceci conduit donc à une variation non monotone de  $c_\alpha^N$  avec  $N$  !** Concernant l'autre limite de solubilité  $c_\beta^N$ , on peut noter que  $c_+ (\Delta\mu_c^N)$  n'existe pas forcément dans ce régime (cf. figure (3.14a)). Une loi de décroissance de  $c_\beta^N$  en  $1/(N-2)$  semble cependant encore vérifiée (Fig. (3.19b)), la pente étant plus forte que dans le régime précédent. Ainsi, pour  $N \ll 2\xi$ , nos calculs prévoient une augmentation de la solubilité des deux côtés du diagramme de phase par rapport à la chaîne infinie.

Si la longueur finie de la chaîne affecte les limites de solubilité, elle modifie également la température critique. Ainsi, la figure (3.14) montre que la largeur de la boucle de van der Waals est plus réduite pour la chaîne de 10 atomes que pour les chaînes de plus grande taille. Cela laisse présager un abaissement de la température critique pour cette chaîne de petite taille. Ceci est confirmé par la figure (3.20), qui montre que les isothermes de la chaîne de 10 atomes deviennent monotones à 323 K, température bien inférieure à la température critique de la chaîne infinie ( $T_c = 348$  K).

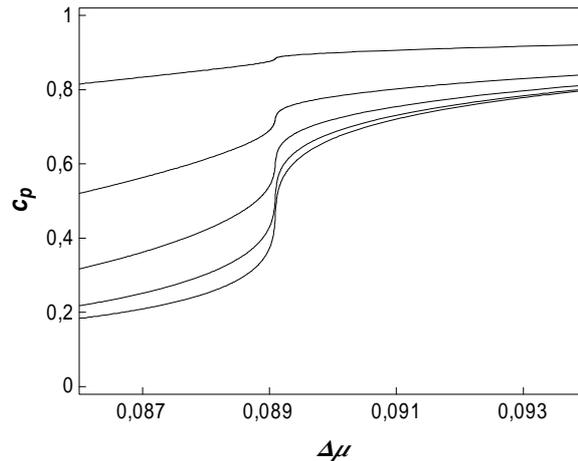


FIG. 3.20: Isothermes de ségrégation de la chaîne de 10 atomes en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV) à 323 K. Les isothermes des sites d'extrémité sont les plus hautes et celles des sites centraux les plus basses.

La figure (3.21a) reporte la variation de la température critique avec la taille de la chaîne,  $T_c$  étant déterminée numériquement par la disparition de la boucle de van der Waals des isothermes. L'abaissement de la température critique par rapport à  $T_c^\infty$  est particulièrement notable jusqu'à des tailles d'environ 20 atomes. La figure (3.21b) indique qu'il est encore possible de définir deux régimes de variation de  $T_c(N)$  selon la taille de la chaîne :

- Pour les petites tailles de chaîne ( $N < 20$ ), on observe une variation de  $T_c(N)$  en  $1/N$  de type  $a - b/N$ .  $a$  n'est cependant pas égal à  $T_c^\infty$ , ce qui indique bien l'existence d'un second régime.
- Pour les grandes tailles ( $N > 20$ ), on observe également une loi en  $1/N$  pour  $T_c(N)$ , de type  $a' - b'/N$ . A la différence du premier régime,  $a'$  est bien égal à  $T_c^\infty$ , alors que  $b'$  est nettement plus petit que  $b$ .

La figure (3.22) présente de manière schématique les résultats acquis en champ moyen sur les diagrammes de phase des chaînes linéaires finies. Il est cependant important d'ajouter la remarque suivante. Lorsque la température diminue, la longueur d'atténuation estimée pour des concentrations proches des limites de solubilité de la chaîne infinie diminue fortement.

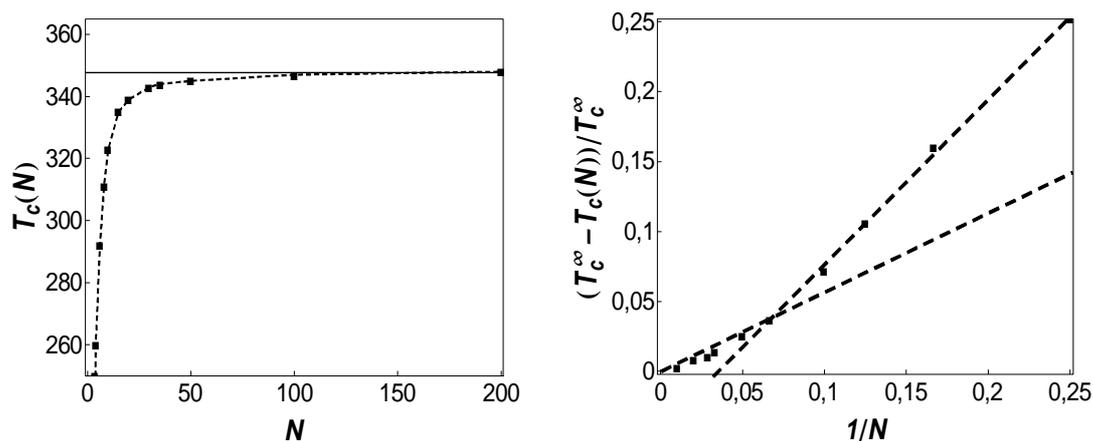


FIG. 3.21: Evolution de la température critique  $T_c(N)$  (en K) en fonction de la taille de la chaîne  $N$  (a) et  $(T_c^\infty - T_c(N))/T_c^\infty$  en fonction de  $1/N$  (b).

Ceci signifie qu'une chaîne de petite taille relevant du régime  $N \ll 2\xi$  à suffisamment haute température bascule dans le régime  $N \gg 2\xi$  à suffisamment basse température.

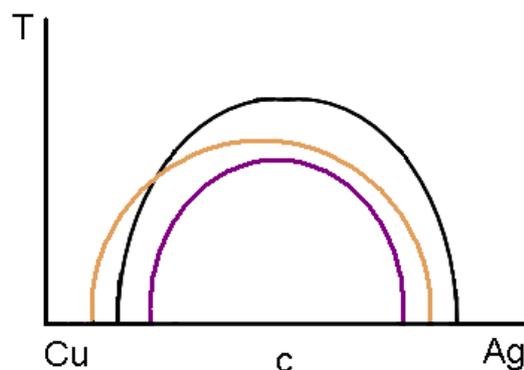


FIG. 3.22: Diagrammes de phase schématiques de la chaîne infinie et des chaînes de tailles finies : en orange  $N > \xi$  et en violet  $N < \xi$ .

C'est effectivement le comportement observé pour la chaîne de 10 atomes dont le diagramme de phase est montré figure (3.23a). En comparaison, le diagramme de phase de la chaîne de 30 atomes est quasiment indiscernable de celui de la chaîne infinie (figure 3.23b).

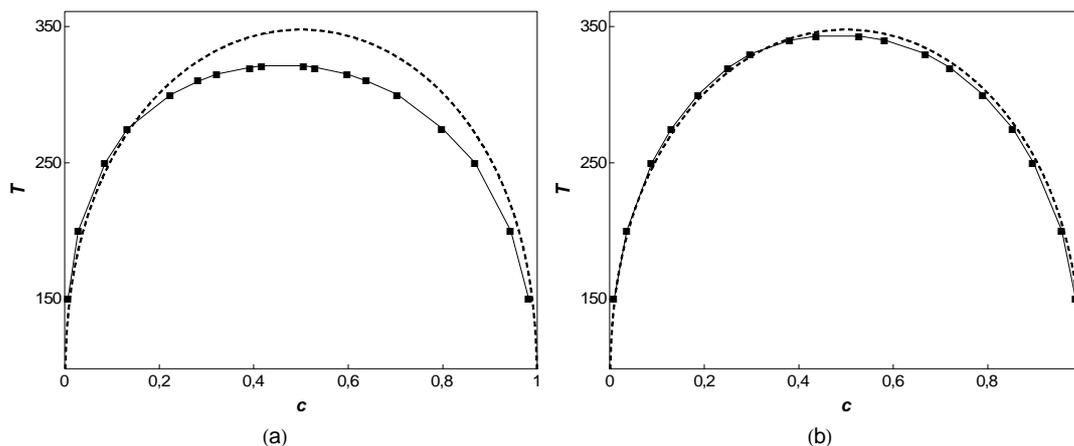


FIG. 3.23: Diagrammes de phase en champ moyen d'une chaîne linéaire finie (trait) de 10 atomes (a) et de 30 atomes (b). Le diagramme de phase de la chaîne linéaire infinie est représenté en tiretés. Les températures sont en Kelvin.

La dépendance de  $\Delta\mu_c^N$  en fonction de  $N$  conduit à un effet spectaculaire si on considère le comportement de chaînes de différentes longueurs en équilibre avec un réservoir fixant la valeur de  $\Delta\mu$ . Ceci peut être le cas des arêtes d'agrégats de différentes tailles ou, dans un autre contexte, de segments de bords de marches de surfaces d'alliage, ces segments étant limités par des décrochements (crans). Une autre situation peut être celle de structures 1D de différentes longueurs obtenues par co-dépôt, là-encore soit le long des marches, soit dans les vallées d'une surface peu dense comme la surface (110) des métaux CFC. Dans les figures (3.24) à (3.26), nous comparons les profils de concentration de chaînes de différentes longueurs à  $\Delta\mu$  constant, et ceci pour trois valeurs de  $\Delta\mu$ . Les portraits de phase associés sont également représentés, car ils permettent d'illustrer les liens entre chaînes finies et chaîne semi-infinie.

Pour la première valeur de  $\Delta\mu$  considérée (89 meV), la chaîne de 10 sites est dans l'état riche en argent, alors que les chaînes plus grandes (20, 50 et 100 sites) sont dans l'état riche en cuivre (Fig. (3.24b), voir également la figure (3.14)). L'observation de chaînes finies en équilibre mutuel ayant des concentrations totalement différentes selon leur longueur est

une prédiction suffisamment spectaculaire pour mériter une confirmation (ou infirmation!) expérimentale dans les différents contextes décrits ci-dessus. Les portraits de phase associés montrent un point particulièrement important. Si les trajectoires (ou profils) des trois plus grandes chaînes suivent parfaitement celle de la chaîne semi-infinie, comme en témoigne leur position sur les trajectoires entrante et sortante du portrait de phase, la trajectoire de la chaîne de 10 atomes n'a aucun équivalent dans le cas semi-infini (Fig. (3.24a)). Ceci est à relier avec le fait que la limite de solubilité de cette chaîne a un comportement singulier par rapport aux chaînes de plus grande taille (Fig. (3.19)).

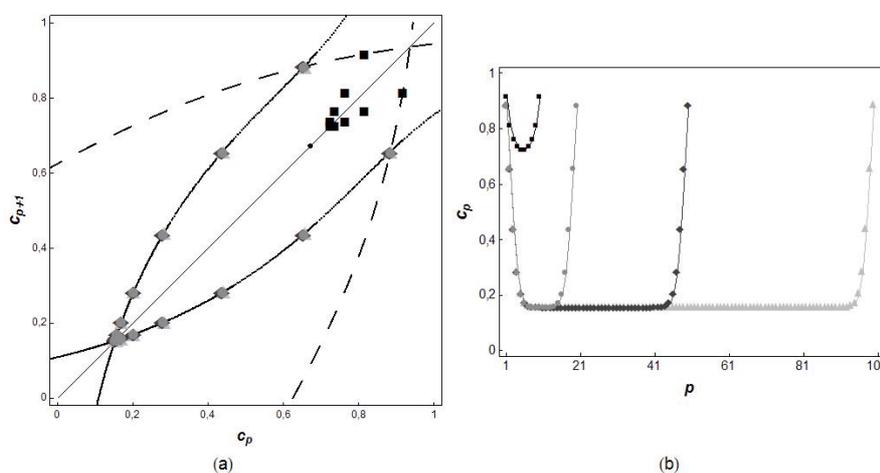


FIG. 3.24: Portrait de phase (a) et profil de concentration (b) pour  $\Delta\mu = 89$  meV à  $T = 300$  K pour des chaînes de 10 (carrés), 20 (points), 50 (losanges) et 100 sites (triangles).

Pour une valeur plus importante de  $\Delta\mu$  (91,4 meV), un second point fixe (développant une boucle homoclinique) apparaît dans les portraits de phase, attaché à la branche haute métastable de l'isotherme de la chaîne semi-infinie (Fig. (3.25a)).

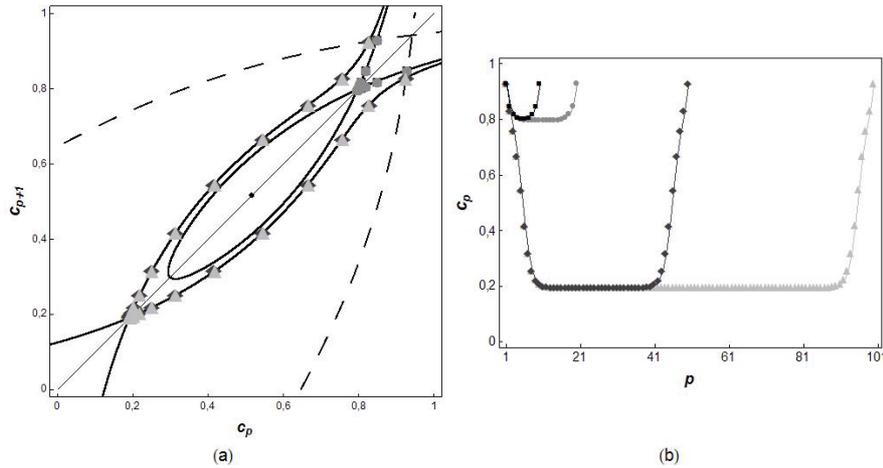


FIG. 3.25: Portrait de phase (a) et profil de concentration (b) pour  $\Delta\mu = 91,4$  meV à  $T = 300$  K pour des chaînes de 10 (carrés), 20 (points), 50 (losanges) et 100 sites (triangles).

A ce point fixe métastable pour la chaîne semi-infinie, correspondent les trajectoires stables pour les chaînes finies de 10 et 20 atomes (Fig. (3.25b)). Inversement, les trajectoires des chaînes plus longues (50 et 100 atomes) restent attachées au point fixe stable de la chaîne semi-infinie. Par rapport au cas précédent ( $\Delta\mu = 89$  meV), la trajectoire de la chaîne de 10 sites a désormais un support fourni par les trajectoires entrantes et sortantes de la chaîne semi-infinie.

Pour une valeur de  $\Delta\mu$  encore plus importante (91,5 meV), seule la trajectoire de la chaîne la plus longue reste attachée au point fixe stable de la chaîne semi-infinie, les trois autres s'appuyant sur les trajectoires entrante et sortante du point fixe métastable de la chaîne semi-infinie dont la boucle homoclinique va devenir hétéroclinique à  $\Delta\mu_c^\infty (= 2\tau = 92$  meV) (Fig. (3.26a)). Notons que la trajectoire de la chaîne de 100 atomes est influencée par la présence du point fixe métastable. Ainsi il apparaît une partie concave dans le profil de concentration de cette chaîne (Fig. (3.26b)), amorce du palier de mouillage qui apparaîtra pour la chaîne semi-infinie mais qui est stoppé dans les chaînes finies par la transition de phase apparaissant avant  $\Delta\mu_c^\infty$ .

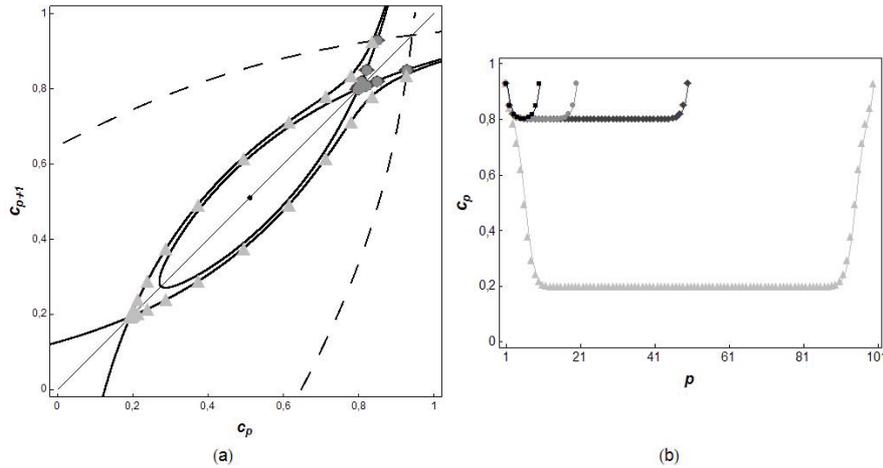


FIG. 3.26: Portrait de phase (a) et profil de concentration (b) pour  $\Delta\mu = 91,5$  meV à  $T = 300$  K pour des chaînes de 10 (carrés), 20 (points), 50 (losanges) et 100 sites (triangles).

Ainsi, dans une certaine gamme en  $\Delta\mu$ , cette étude montre que les chaînes courtes sont riches en argent alors que les chaînes longues sont pauvres en cet élément, avec néanmoins une forte ségrégation d'argent aux extrémités. Nous pouvons donc définir une taille critique  $N_c$  séparant les chaînes riches en cuivre de celles riches en argent. La variation de  $N_c$  en fonction de  $\Delta\mu$  est montrée figure (3.27). Notons que cette figure n'est qu'une autre représentation de la figure (3.17), ce qui permet de conclure que  $N_c$  varie en  $1/(\Delta\mu - \Delta\mu_c^\infty)$  pour  $\Delta\mu$  suffisamment proche de  $\Delta\mu_c^\infty$ .

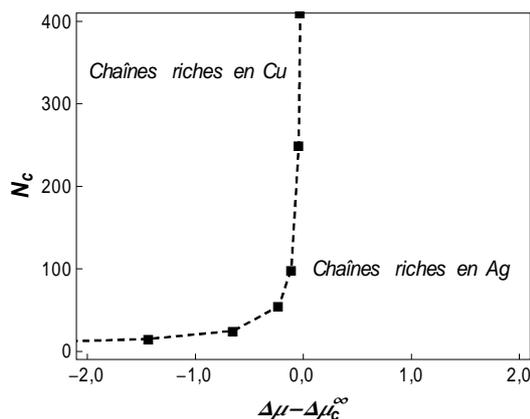


FIG. 3.27: Evolution de la taille critique  $N_c$  en fonction de  $(\Delta\mu - \Delta\mu_c^\infty)$  (en meV) à 300 K.

*Dans l'approximation de champ moyen, nous avons montré que la chaîne linéaire finie présente un début de mouillage stoppé par une transition de phase initiée au coeur de la chaîne. Le gain d'énergie provoqué par la disparition des interfaces phase mouillante / phase de coeur est à l'origine du caractère très limité de l'extension de la phase mouillante dans les chaînes finies. La variation en  $\ln(N)$  de l'épaisseur  $e$  montre qu'il faut des tailles de chaîne très importantes (de l'ordre de  $10^3$  atomes, soit des tailles d'agrégats de l'ordre de  $10^9$  atomes) pour que la zone mouillante atteigne 10 sites.*

*Nous avons également exploré le diagramme de phase de la chaîne finie, en montrant que la température critique est abaissée pour les petites tailles par un terme en  $1/N$ . Les limites de solubilité diminuent également selon un terme en  $1/N$ , du moins pour les tailles supérieures à 20 atomes. Dans ce domaine, cela signifie que la solubilité diminue côté riche en cuivre et augmente côté riche en argent. Pour les tailles inférieures à 20 atomes, le comportement est totalement différent, la solubilité augmentant des deux côtés du diagramme de phase.*

*Une conséquence importante de cette étude, qui concerne des situations expérimentales allant au-delà des seules arêtes des agrégats, est la prédiction de la coexistence de chaînes longues riches en cuivre et de chaînes courtes riches en argent dans une certaine gamme de potentiel chimique.*

Il faut néanmoins rappeler que cette étude repose sur l'approximation de champ moyen. Or, celle-ci surestime les températures critiques, du fait qu'elle ne prend pas en compte l'ordre local, *i.e.* les corrélations entre sites. De ce point de vue, le cas de la chaîne linéaire peut être considéré comme pathologique, du fait que le  $T_c$  exact (tel qu'obtenu par exemple par simulations Monte Carlo) est nul. Malgré cela, l'étude effectuée en champ moyen a permis de dégager les caractéristiques essentielles de la compétition entre mouillage et transition de phase due au cœur et les conclusions peuvent en être étendues aux systèmes 2D (facettes des agrégats) et 3D (agrégats) pour lesquels l'approximation de champ moyen n'est plus pathologique.

En ce qui concerne le cas 1D (chaînes finies ou arêtes des agrégats dans le cas où l'isotherme des arêtes est nettement décalée par rapport à celle des facettes qu'elles bordent), les simulations Monte Carlo se révèlent un complément essentiel de l'étude menée en champ moyen. Du fait que  $T_c^{MC} = 0$  K, on ne s'attend pas à observer d'équilibre dynamique, équivalent des transitions de phase du 1<sup>er</sup> ordre dans un milieu fini. Nous allons voir cependant que l'étude menée en champ moyen est un guide utile pour étudier l'influence de la taille par simulations Monte Carlo.

## 3.4 Simulations Monte Carlo : sur les traces d'une transition

### 3.4.1 MC vs. CM : Influence de la taille finie

#### 3.4.1.1 Haute température

La figure (3.28a) présente les isothermes de ségrégation d'une chaîne linéaire finie, ici de 10 atomes à haute température (1100 K). Comme attendu, la superposition des isothermes obtenues en champ moyen et par les simulations Monte Carlo montre un bon accord entre les deux approches. Les courbes sont univoques et d'allure identique. La figure (3.28b) représente ces mêmes isothermes, mais cette fois-ci en fonction du nombre d'atomes d'argent présents dans le système :  $N_{Ag} = \sum_p N_p c_p$ .

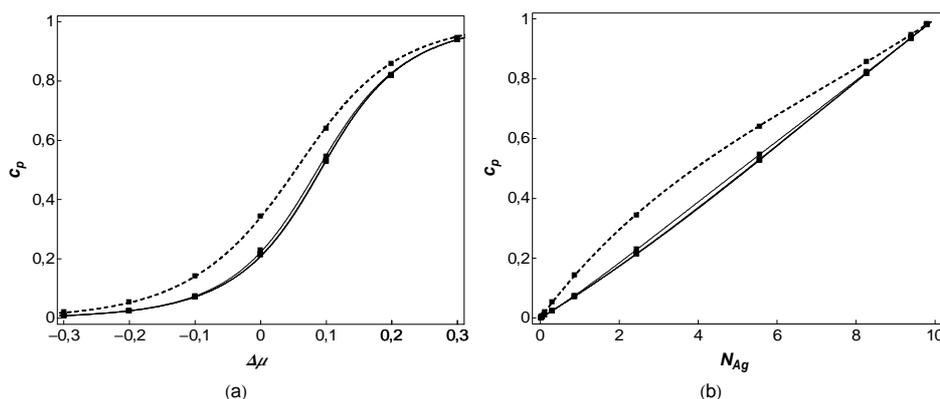


FIG. 3.28: Isothermes de ségrégation de la chaîne linéaire de 10 atomes à 1100 K en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV) (a) et du nombre d'atomes d'argent contenus dans la chaîne  $N_{Ag}$  (b). Traits : champ moyen, symboles : Monte Carlo. On distingue essentiellement l'isotherme de l'extrémité (tiretés), celle du site voisin étant déjà quasiment confondue avec les isothermes des autres sites.

De même, les profils de concentration, présentés figure (3.29) pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$ , sont tous convexes comme le prévoit l'approche en champ moyen dans l'état désordonné [61, 71].

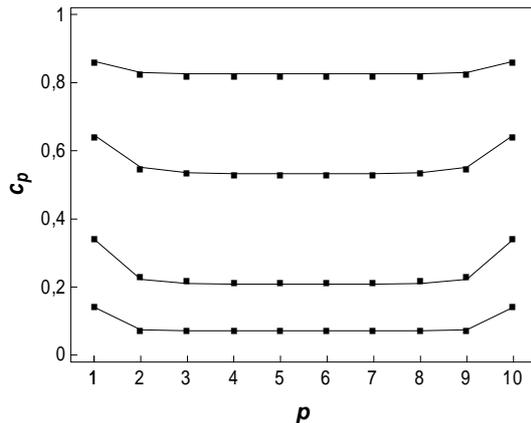


FIG. 3.29: Profils de concentration de la chaîne linéaire de 10 atomes à 1100 K pour  $\Delta\mu$  compris entre  $-100$  meV (bas) et  $200$  meV (haut) par pas de  $100$  meV. Traits pleins : champ moyen, symboles : Monte Carlo.

Pour confirmer l'absence attendue d'équilibre dynamique à cette température, nous montrons figure (3.30a) l'évolution de la concentration instantanée de l'ensemble de la chaîne en fonction du nombre de pas MC, ainsi que la DEC associée, figure (3.30b), pour une valeur de  $\Delta\mu$  conduisant à une concentration nominale proche de  $0,5$  ( $\Delta\mu = 80$  meV). La distribution est monomodale et il en est de même pour toutes les valeurs de  $\Delta\mu$ .

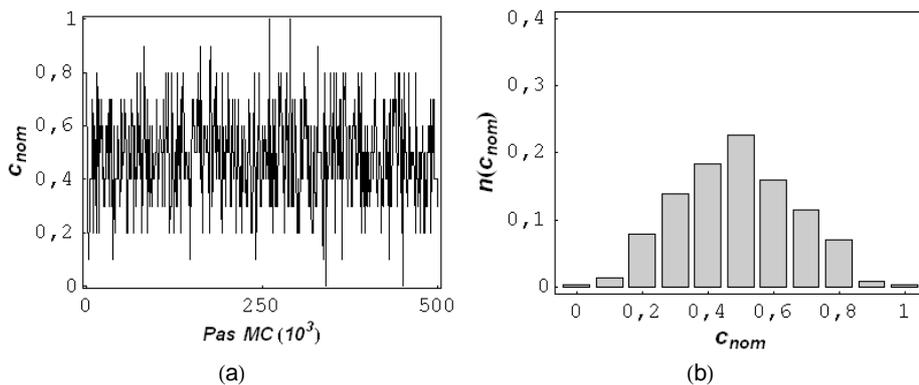


FIG. 3.30: Evolution de la concentration de la chaîne linéaire de 10 atomes à 1100 K en fonction du nombre de pas MC pour  $\Delta\mu = 80$  meV (a). Densité d'états configurationnels (DEC) associée sous forme d'histogramme (b).

### 3.4.1.2 Basse température

A basse température, *i. e.* à des températures inférieures à la température critique obtenue en champ moyen, les isothermes Monte Carlo et champ moyen de la chaîne de 10 atomes ne sont plus identiques (figure (3.31) obtenue pour  $T = 100$  K).

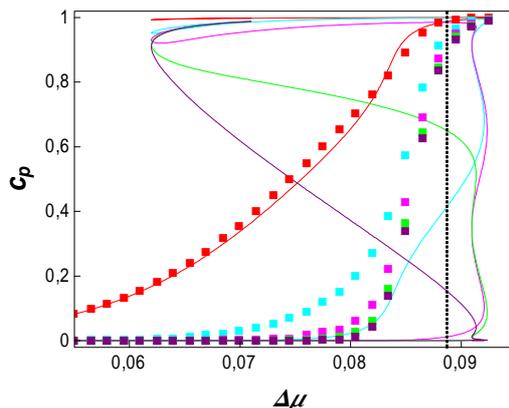


FIG. 3.31: Isothermes de ségrégation de la chaîne linéaire de 10 atomes à 100 K en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV). Traits pleins : champ moyen, symboles : Monte Carlo. La ligne verticale en pointillés indique la valeur critique  $\Delta\mu_c^{N=10}$  obtenue en champ moyen. Le code de couleur est le suivant :

Le champ moyen prédit une transition de phase en  $\Delta\mu_c^{N=10}$  avec des boucles de Van der Waals imbriquées, contrairement aux simulations Monte Carlo qui conduisent à des isothermes monotones et continues, en accord avec le fait que  $T_c^{MC} = 0$  K pour la chaîne infinie.

Au vu de la continuité de l'isotherme Monte Carlo à 100 K et du fait que  $T_c^{MC} = 0$  K pour la chaîne infinie, on pourrait s'attendre à n'observer qu'un seul état thermodynamique et donc une DEC monomodale. La figure (3.32) présente la densité d'états configurationnels de la chaîne de 10 atomes pour une concentration proche de 0,5 ( $\Delta\mu = 85$  meV) à  $T = 100$  K.

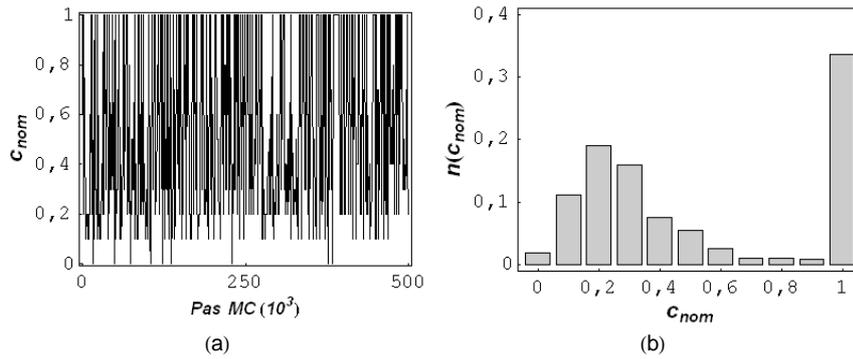


FIG. 3.32: Evolution de la concentration de la chaîne linéaire de 10 atomes à 100 K en fonction du nombre de pas MC pour  $\Delta\mu = 85$  meV (a). Densité d'états configurationnels (DEC) associée sous forme d'histogramme (b).

Contrairement à 1100 K où la DEC était monomodale (Fig. (3.30b)), la densité d'états configurationnels à 100 K est bimodale. Plus précisément, on observe deux pics d'allure très différente correspondant à :

- Un état riche en cuivre, centré sur  $c_{nom} \approx 0,25$ . Pour cet état, la chaîne linéaire adopte des configurations composées de courtes sous-chaînes d'argent (de taille inférieure à 3 sites) attachées aux extrémités et d'une grande sous-chaîne centrale de cuivre.
- Un état apparaissant dans l'intervalle de concentration  $[0,9; 1]$ . Il correspond à une chaîne pratiquement pure en argent.

Afin d'expliquer la bimodalité quelque peu inattendue des DEC nous nous sommes intéressés à la répartition des atomes de chaque espèce en analysant la taille des domaines de cuivre et d'argent présents au cours de la simulation. Pour chaque élément, cela revient à compter le nombre d'atomes voisins de même espèce au sein de la chaîne. La figure (3.33) présente la distribution des tailles de domaine au sein de la chaîne de dix atomes à 100 K pour une concentration proche de 0,5. Alors que la quantité de petits domaines d'argent

(carrés rouges) décroît à mesure que la taille de domaine augmente, il apparaît un extremum pour la chaîne pure en argent, *i.e.* pour une taille de domaine égale à 10. Pour une concentration proche de 0,5, la chaîne oscille donc entre une configuration à petits domaines d'argent (principalement constitués des sites d'extrémité et éventuellement de leur premier voisin, voire de leur deuxième voisin) et une structure pure argent. L'évolution de la taille des domaines de cuivre (carrés noirs) est naturellement cohérente avec cette analyse et se caractérise par un maximum centré sur les domaines de huit atomes (correspondant à la chaîne complète moins les extrémités d'argent).

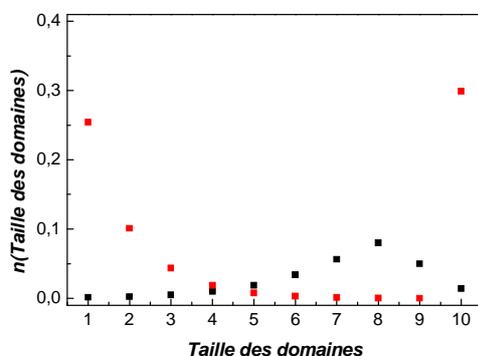


FIG. 3.33: Histogramme de la taille des domaines de cuivre (noir) et d'argent (rouge) pour la chaîne linéaire de 10 atomes à 100 K pour une concentration proche de 0,5 ( $\Delta\mu = 85$  meV).

Ainsi, en raison des liaisons coupées et du phénomène de ségrégation superficielle qu'elles génèrent, les configurations les plus probables sont d'une part la configuration pure argent et d'autre part des configurations où les extrémités sont pratiquement pures en argent (avec également un enrichissement (moins marqué) en argent pour leurs voisins) et le reste de la chaîne est pratiquement pur en cuivre. Ceci rend bien compte de la bimodalité des DEC et de leur dissymétrie mais il reste à comprendre d'où vient la stabilité de ces deux états, alors que l'absence de transition de phase pour la chaîne finie plaiderait pour la présence d'un seul état à température non nulle.

L'explication est à chercher dans l'importance de l'ordre local, toujours présent dans un cristal au-dessus de la température critique. Quand l'extension spatiale de cet ordre local, caractérisée par la longueur de corrélation, reste bien inférieure à la dimension du cristal, il ne génère pas d'ordre à longue distance. Par contre, quand la taille du cristal devient inférieure à la longueur de corrélation, on peut s'attendre à ce que l'ordre, dit à courte distance pour le cristal infini, se traduit par des configurations spécifiques affectant l'ensemble du cristal fini. Pour la chaîne linéaire dans un système à tendance à la démixtion, l'ordre local se manifeste par la taille des domaines. Si la taille caractéristique des domaines de la chaîne infinie est plus grande que la longueur de la chaîne finie considérée, celle-ci aura alors tendance à osciller entre des configurations monodomains riches en  $A$  et riches en  $B$  pour accommoder la contrainte fixée par la valeur de  $\Delta\mu$ . Pour conforter cette vision quelque peu schématique, nous détaillons ci-dessous le lien entre la taille des domaines et les caractéristiques des DEC.

### 3.4.1.3 Taille de domaine et DEC

**3.4.1.3.1 Taille de domaine et densité d'interfaces** Pour s'affranchir dans un premier temps des effets dus à une ségrégation aux extrémités, nous allons considérer le cas particulier  $\tau = 0$  et  $c_{nom} \approx 0,5$ . Nous allons déterminer la relation entre le nombre d'interfaces  $A/B$  et la distribution en taille des domaines.

La création d'une interface  $A/B$  correspond à une énergie  $-V$ , ce qui conduit à une concentration d'interfaces, notée  $c_{int}$ , donnée par :

$$\frac{c_{int}}{1 - c_{int}} = \exp\left(\frac{V}{k_B T}\right), \quad (3.15)$$

soit environ 30 interfaces Ag/Cu à 100 K pour une chaîne de 1000 atomes. Ces parois peuvent se déplacer de façon aléatoire, sans coût d'énergie. Pour étudier la distribution de taille de domaine qui en résulte pour une chaîne de 1000 sites, nous avons tiré aléatoirement 30 sites (hors extrémités), sur lesquels sont placées les interfaces. La chaîne compte alors 31 domaines,

dont on décompte le nombre d'atomes d'Ag. La distribution de taille de domaine est gardée en mémoire et le tirage aléatoire des sites d'interface est répété  $10^7$  fois, ce qui permet d'obtenir la distribution moyenne de taille de domaine montrée figure (3.34).

Le nombre de domaines décroît exponentiellement en fonction de la taille des domaines avec une taille caractéristique d'environ 33 sites (déterminée par régression linéaire en échelle logarithmique, figure (3.34b)). Notons qu'une répartition uniforme de ces interfaces conduit à une taille identique  $D = 1/c_{int} = 33$ .

Une approche analytique permet de confirmer la distribution de taille de domaine obtenue. Soit  $N$  la taille de la chaîne,  $p$  la taille des domaines et  $n(p)$  le rapport entre le nombre de domaines de taille  $p$  et le nombre total de domaines. Notons  $c_{int}$  la probabilité d'avoir une interface sur 1 site. Le nombre d'interfaces pour une chaîne linéaire de longueur donnée est donc  $Nc_{int}$  et le nombre de domaines vaut alors  $(Nc_{int} + 1)$ . Pour simplifier, nous considérons une chaîne assez grande pour pouvoir négliger les effets de bord et approcher le nombre de domaines par  $Nc_{int}$ . La probabilité d'avoir un domaine de taille  $p$  commençant à un site donné est  $c_{int}(1 - c_{int})^{p-1}c_{int}$ , ce qui donne sur tous les sites :

$$n(p) = \frac{Nc_{int}^2(1 - c_{int})^{p-1}}{Nc_{int}} = c_{int}(1 - c_{int})^{p-1}. \quad (3.16)$$

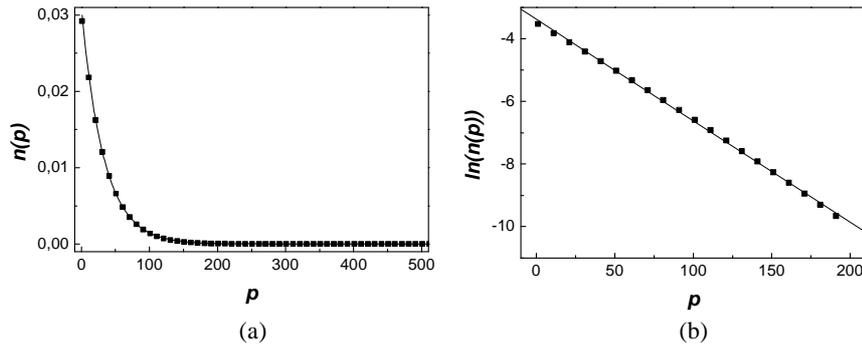


FIG. 3.34: Histogramme de la taille des domaines présents à 100 K au sein de la chaîne linéaire de 1000 atomes pour une concentration égale à 0,5. Les résultats issus d'un modèle d'interfaces placées aléatoirement (symboles) et de la formule (3.16) (trait continu) sont indiscernables (a); représentation en échelle logarithmique du même histogramme et régression linéaire faisant apparaître la taille caractéristique  $D \approx 33$  (b).

La figure (3.34) montre un parfait accord entre ce modèle et la simulation par positionnement aléatoire d'interfaces, ce qui permet de montrer que la distribution de taille des domaines est bien de type exponentielle de longueur caractéristique  $-1/\ln(1 - c_{int})$ , soit 33 sites dans le cas considéré (figure (3.34)). En utilisant l'équation (3.15) pour exprimer  $c_{int}$  en fonction de  $V$  et  $T$ , on obtient au premier ordre :

$$D \simeq \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right). \quad (3.17)$$

Cette expression est cohérente avec le calcul de la longueur de corrélation  $\xi_{corr}$  qui régit la décroissance des fonctions de corrélation avec la distance. Rappelons que les fonctions de corrélation des facteurs d'occupation des sites permettent de mesurer l'ordre local. A partir du calcul de la fonction de partition pour la chaîne linéaire infinie équatômique, on obtient [74] :

$$\xi_{corr} = -\frac{1}{\ln\left(\tanh\left(-\frac{V}{2k_B T}\right)\right)} = \frac{D}{2}. \quad (3.18)$$

Au premier ordre, on vérifie bien que cette expression est équivalente à l'équation (3.17). Pour aller au-delà du cas de la chaîne linéaire équatômique, l'analyse de l'atténuation des profils de ségrégation s'avère précieuse. En effet, la longueur d'atténuation  $\xi$ , définie dans le chapitre 1 (équation (1.30)), permet également d'estimer  $D$  ( $D \approx 2\xi$ ), quelle que soit la géométrie (chaîne, surface, agrégat). Cette estimation peut être faite :

- soit à partir des profils de concentration obtenus par simulations Monte Carlo en ajustant les données sur la relation :  $\delta c_p = c_p - c_{coeur} = A \exp(-p/\xi)$ . Dans le cas de la chaîne considérée, on retrouve bien  $\xi \approx 16$ , soit  $D \approx 32$  (Fig. (3.35)).
- soit à partir des formules de champ moyen qui permettent d'exprimer  $\xi$  en fonction de  $V$ ,  $c$  et  $T$  et des paramètres géométriques  $Z^\perp$  et  $Z^\parallel$ .

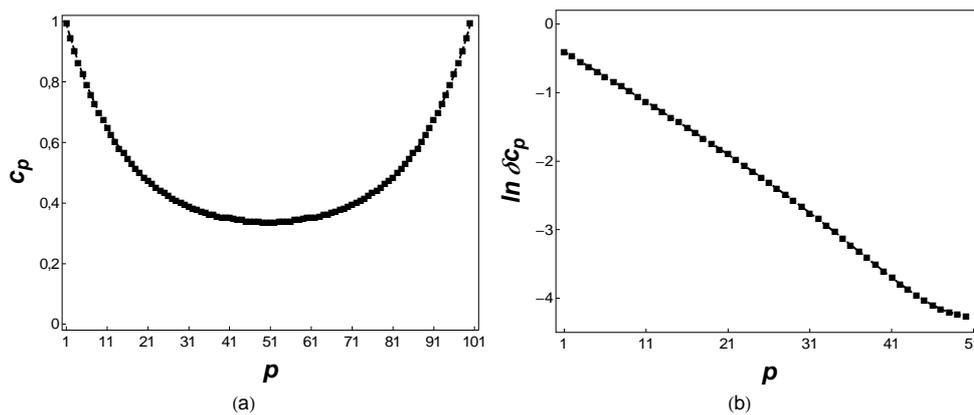
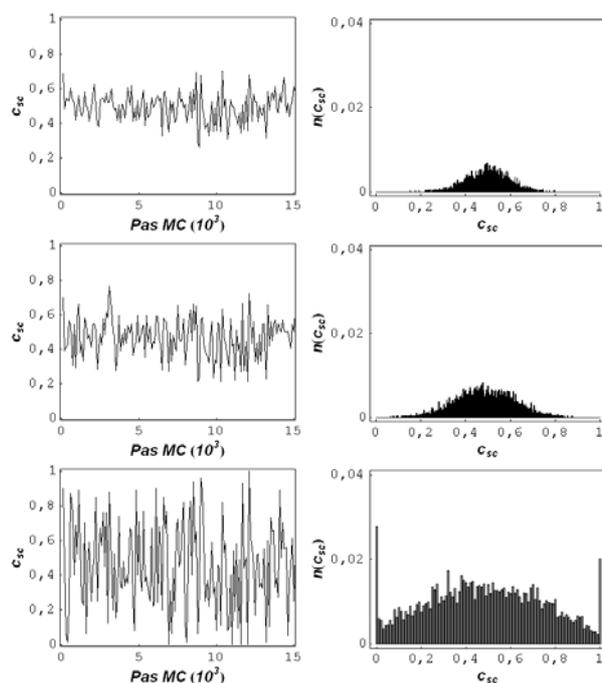


FIG. 3.35: Profil de concentration de la chaîne linéaire de 100 atomes à 100 K pour  $c_{nom} = 0,5$  représenté sous la forme  $c_p = f(p)$  (a) et  $\ln \delta c_p = f(p)$  (b).

**3.4.1.3.2 Taille de domaine et bimodalité des DEC** Au vu des résultats précédents, quand la taille de la chaîne devient comparable à la taille caractéristique des domaines de la chaîne infinie, on s'attend à ce que l'équilibre de la chaîne finie s'obtienne, dans l'ensemble grand canonique, comme superposition d'états monodomaines, conduisant ainsi à des DEC bimodales. Pour illustrer ce point, nous avons délimité des sous-chaînes de longueur  $z_p$  au sein

de la chaîne de 1000 atomes, ce qui permet d'obtenir des densités d'états localisées sur les  $p$  sites. La figure (3.36) présente l'évolution de la concentration en fonction du nombre de pas Monte Carlo pour une concentration proche de 0,5 à 100 K pour différentes longueurs de sous-chaînes, ainsi que les densités d'états configurationnels correspondantes. Les concentrations instantanées fluctuent autour de la concentration d'équilibre choisie quand on considère l'ensemble de la chaîne (*i. e.*  $z_p = 1000$ ), ou uniquement les 500 sites centraux. Dans les deux cas, on obtient des densités monomodales centrées autour de 0,5. Pour une sous-chaîne de 100 sites, les densités restent centrées en 0,5 mais on voit apparaître deux pics, l'un pour des concentrations proches de 0 et l'autre pour des concentrations proches de 1. Ces pics sont de plus en plus marqués à mesure que la longueur de la sous-chaîne diminue et la DEC devient uniforme entre 0,1 et 0,9.



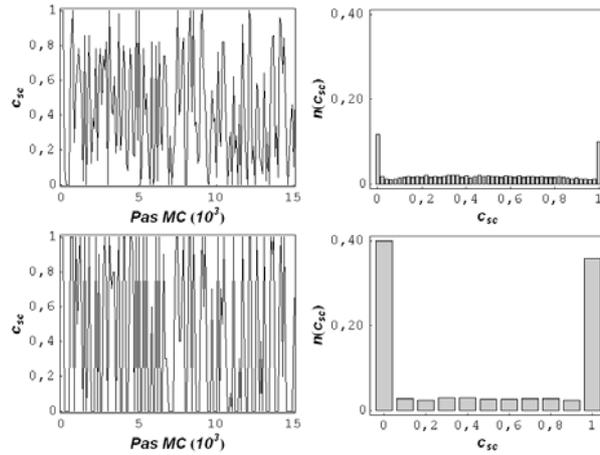


FIG. 3.36: Evolution en fonction du nombre de pas MC de la concentration instantanée calculée sur des sous-chaînes de différentes longueurs ( $z_p$ ) et DEC correspondantes. De haut en bas :  $z_{1000}$  (*i.e.* l'ensemble de la chaîne),  $z_{500}$ ,  $z_{100}$ ,  $z_{50}$  et  $z_{10}$ . Les résultats sont obtenus pour une chaîne linéaire de 1000 atomes à 100 K pour  $\Delta\mu = 85$  meV (correspondant à  $c_{nom} \approx 0,5$ ).

*L'observation des DEC, couplée à notre analyse de la distribution de taille des domaines, permet de différencier trois classes de comportements selon la taille des domaines  $D$  dans la chaîne infinie et la taille  $z_p$  de la chaîne finie :*

- $z_p \gg D$  : *la taille de l'objet est très supérieure à la taille caractéristique des domaines. Il se crée donc un grand nombre d'interfaces au sein de l'objet. Notons que plus la taille de la chaîne sera grande, plus le caractère monomodal de la DEC sera marqué.*
- $z_p \approx D$  : *la probabilité que l'objet soit monodomaine n'est pas nulle (d'où la présence de pics pour  $c_{sous-chaîne} = 0$  et  $1$ ), mais le poids statistique de ces deux pics reste faible, le reste de la DEC ayant un maximum à la concentration nominale ( $\approx 0,5$ ).*

- $z_c \ll D$  : la probabilité de création d'une interface est faible, ce qui explique le fort poids statistique des pics en 0 et en 1 de la DEC. Pour cette taille, la sous-chaîne a donc tendance à être monodomaine. La probabilité de création d'interface n'étant cependant pas nulle et l'interface créée pouvant se déplacer au sein de la sous-chaîne considérée, celle-ci peut alors présenter différentes configurations. Ceci se manifeste par une DEC uniforme et non nulle entre 0,1 et 0,9, de faible poids statistique cependant par rapport aux pics en 0 et 1.

### 3.4.1.4 Vers une modélisation simplifiée des DEC à partir des états de base

Dans cette section, nous allons voir comment la connaissance des états de base et de la taille caractéristique des domaines permet de proposer une modélisation simple mais quantitative de la bimodalité des DEC observée par simulations Monte Carlo pour la chaîne de 10 atomes à 100 K (figure (3.32b)).

A  $T = 0$  K, les états de base montrent l'existence d'une transition entre un état pur Cu avec extrémités pures Ag et un état pur Ag, à  $\Delta\mu_{c,2}^N < \Delta\mu_{c,2}^\infty$ . A  $T \neq 0$  K, pour une région proche de  $\Delta\mu_{c,2}^N$ , (dont le champ moyen donne une bonne estimation, cf. figure (3.31)), nous n'allons considérer que des configurations de type : sous-chaîne d'argent (de longueur  $n_1$ )/sous-chaîne de cuivre (de longueur  $n_2$ )/sous-chaîne d'argent (de longueur  $n_3$ ) avec  $n_1 + n_2 + n_3 = N$  (longueur totale de la chaîne). Ceci est justifié du fait que la taille des domaines pour la chaîne infinie est largement supérieure à la taille de la chaîne. On peut donc négliger les configurations ayant un nombre supérieur d'interfaces Ag/Cu. En calculant le nombre de configurations,  $\Omega_c$ , de ce type pour un nombre d'atomes d'argent donné, on obtient une estimation de l'énergie libre correspondant à une concentration  $c$  de la chaîne :

$$F_c = E_c - k_B T \ln \Omega_c. \quad (3.19)$$

Ceci conduit à un très bon accord entre les DEC  $n(c)$ , obtenues par simulations Monte Carlo et  $f(c) = \exp\left(-\frac{F_c}{k_B T}\right)$ , qui représente la poids statistique de chacune des concentrations (figure (3.37) pour  $\Delta\mu = 85$  meV (à comparer à  $\Delta\mu_c^{N=10}(T = 100K) = 88,71$  meV en champ moyen). Les petites différences viennent du fait que nous avons négligé les configurations pour lesquels un domaine d'argent (même restreint à un atome) ne serait pas attaché à une des extrémités.

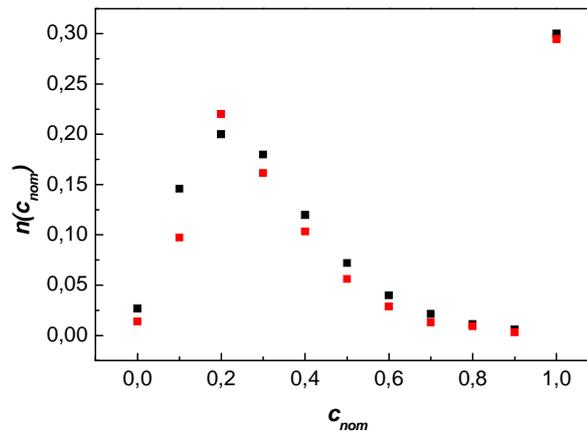


FIG. 3.37: Densité d'états configurationnels, sous forme d'histogramme, de la chaîne de 10 atomes à 100 K pour  $\Delta\mu = 85$  meV ( $c \approx 0,5$ ) obtenue par simulations Monte Carlo (en rouge) ou à partir des énergies libres des configurations considérées dans l'étude des états de base (en noir).

*Ainsi, à basse température, la chaîne linéaire a le comportement suivant :*

- *en champ moyen, une transition de phase du premier ordre située à  $\Delta\mu_c^N(T)$  entre un état riche en argent et un état riche en cuivre avec extrémités en argent ;*
- *en Monte Carlo, des DEC bimodales (équilibre dynamique) au voisinage de  $\Delta\mu_c^N(T)$ , tant que la longueur de la chaîne est inférieure à la taille caractéristique des domaines de la chaîne infinie (égale à environ deux fois la longueur d'amortissement des profils de concentration). Les deux pics de la DEC correspondent alors à des états très similaires aux deux états situés de part et d'autre de la transition de phase déterminée en champ moyen.*

### 3.4.2 Influence de l'ensemble statistique et du caractère multiobjet rencontré dans les agrégats

L'arête de l'agrégat cuboctaédrique constitue un objet d'étude à part entière. Au sein de l'agrégat, elle n'est cependant qu'un maillon de l'ensemble formé par les 24 arêtes interconnectées entre elles *via* les sommets. Pour une structure constituée ainsi de plusieurs objets cristallographiquement équivalents, on peut se demander quel va être le comportement de l'ensemble de ces objets. En particulier le régime d'équilibre dynamique observé pour une arête isolée se traduit-il par un équilibre dynamique collectif, où toutes les arêtes basculent collectivement d'un état à l'autre ou bien les basculement des arêtes sont-ils décorrélés d'une arête à l'autre, à l'image de ce qui a été observé pour les facettes dans le chapitre 2 ? A cette question se greffe l'influence du choix de l'ensemble statistique retenu. Nous avons ainsi considéré les trois ensembles statistiques suivants :

- l'ensemble grand canonique (GC) pour une chaîne linéaire de  $N$  sites, où  $\Delta\mu$  est fixé ;
- l'ensemble canonique pour cette même chaîne, appelé par la suite "Canonique Mono-Objet" et noté  $C_{Mono}$ , dans lequel la concentration nominale  $c_{nom}$  est fixée ;
- l'ensemble canonique pour  $n$  chaînes de longueur  $N$  placées en coexistence (pour reproduire l'ensemble des arêtes d'un agrégat), appelé par la suite "Canonique Multi-Objet" et noté  $C_{Multi}^n$ , dans lequel la concentration nominale de l'ensemble des  $n$  chaînes est fixée. On considèrera par la suite  $n = 24$  par référence au nombre d'arêtes du cuboctaèdre.

#### 3.4.2.1 Haute température

La figure (3.38) montre les résultats obtenus dans les trois ensembles statistiques à haute température ( $T = 600$  K) pour des chaînes de  $N = 10$  atomes. Les concentrations en argent

des deux premiers sites sont représentées en fonction de  $\Delta\mu$  (GC), figure (3.38a), ou de  $c_{nom}$  ( $C_{Mono}$  et  $C_{Multi}^{24}$ ), figure (3.38b). A haute température,  $C_{Mono}$  et  $C_{Multi}^{24}$  présentent un comportement pratiquement similaire (Fig. (3.38b)), ce qui indique que toutes les arêtes de l'ensemble multi-objet sont quasiment dans le même état. Pour comparer les trois ensembles, nous montrons également ces quantités en fonction de la concentration de cœur,  $c_{cœur}$ , définie comme celle des sites médians, soit les cinquième et sixième sites de la chaîne (Fig. (3.38c)). L'ensemble grand canonique conduit à des résultats indiscernables de ceux de l'ensemble canonique multi-objet.

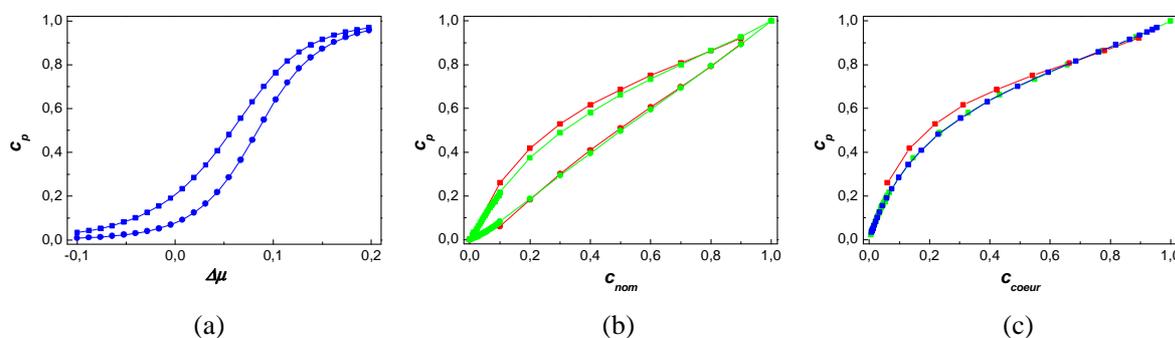


FIG. 3.38: Isothermes de ségrégation sur les deux premiers sites ( $p = 1$  et  $p = 2$ ) d'une chaîne de 10 atomes à  $T = 600$  K dans l'ensemble GC (bleu) en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV) (a) et dans les ensembles  $C_{Mono}$  (rouge) et  $C_{Multi}^{24}$  (vert) en fonction de  $c_{nom}$  (b). Comparaison des isothermes dans les trois ensembles pour les sites d'extrémité, les isothermes étant portées en fonction de  $c_{cœur}$  (c). Les simulations MC dans l'ensemble GC ont été réalisées avec  $2 \cdot 10^5$  pas et celles des ensembles  $C_{Mono}$  et  $C_{Multi}^{24}$  avec  $10^7$  pas.

Le profil de concentration donnant  $c_p$  en fonction de l'indice de site  $p$  est convexe quel que soit  $\Delta\mu$  et conduit à une atténuation exponentielle (figure (3.39)) comme nous l'avons vu précédemment pour la chaîne linéaire à haute température.

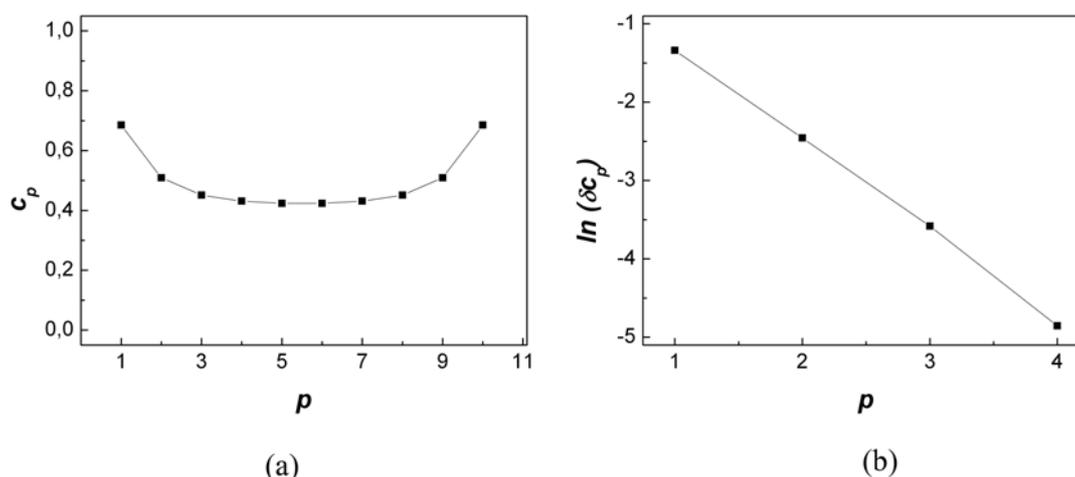


FIG. 3.39: Profil de concentration d'une chaîne de 10 atomes à  $T = 600$  K pour  $c_{nom} = 5/10$  (a). Atténuation exponentielle du profil :  $\ln \delta c_p = f(p)$ , la pente étant égale à  $-1/\xi$  où  $\xi$  est la longueur d'amortissement (b).

### 3.4.2.2 Basse température

Alors que les isothermes obtenues à  $T = 100$  K *via* les ensembles grand canonique et canonique multi-objets sont similaires (figure (3.40c)), l'ensemble canonique  $C_{Mono}$  conduit à un résultat très différent : l'isotherme des extrémités est très nettement décalée vers les faibles concentrations de coeur, figure (3.40c), ce décalage se répercutant sur les sites premiers voisins des extrémités, figure (3.40b).

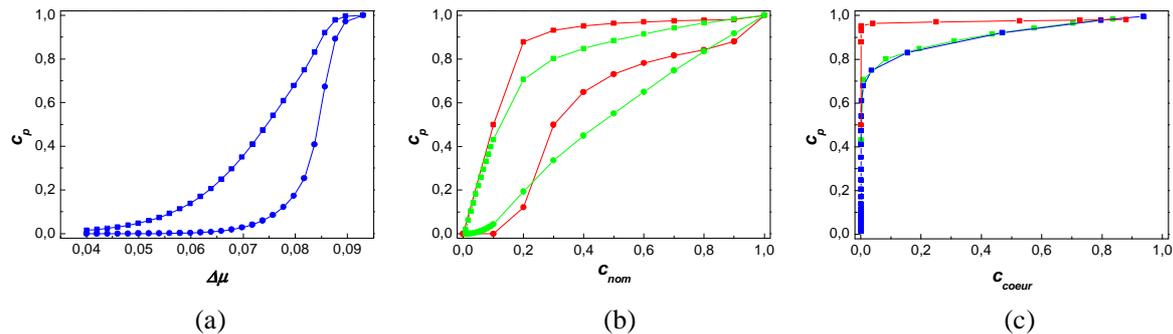


FIG. 3.40: Isothermes de ségrégation sur les deux premiers sites d'une chaîne de 10 atomes à  $T = 100$  K dans l'ensemble GC (bleu) en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV) (a) et dans les ensembles  $C_{Mono}$  (rouge) et  $C_{Multi}^{24}$  (vert) en fonction de  $c_{nom}$  (b). Comparaison des isothermes dans les trois ensembles pour les sites d'extrémité, les isothermes étant portées en fonction de  $c_{coeur}$  (c). Les simulations MC dans l'ensemble GC ont été réalisées avec  $5 \cdot 10^7$  pas et celles des ensembles  $C_{Mono}$  et  $C_{Multi}^{24}$  avec  $25 \cdot 10^7$  pas.

Cette différence de comportement est encore plus manifeste sur les profils de concentration présentés figure (3.41). Comme attendu, les profils de concentration obtenus dans les ensembles GC et  $C_{Multi}^{24}$  se superposent et sont de type convexe avec amortissement exponentiel. En revanche, le profil obtenu dans l'ensemble  $C_{Mono}$  présente un amortissement linéaire avant d'atteindre une concentration de coeur très faible en comparaison de celle atteinte dans les deux autres ensembles.

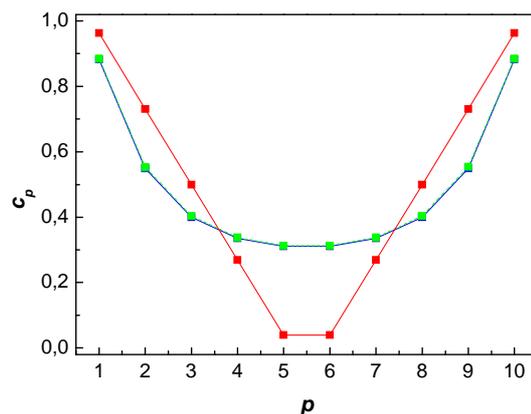


FIG. 3.41: Profil de concentration d'une chaîne de 10 atomes à  $T = 100$  K pour  $c_{nom} = 0,5$  (ou la valeur de  $\Delta\mu$  correspondante dans l'ensemble GC). GC : Bleu,  $C_{Mono}$  : rouge et  $C_{Multi}^{24}$  : vert.

Cette différence s'explique de la manière suivante : à  $T = 100$  K, la longueur de corrélation est de 16 sites, conduisant à l'apparition d'un équilibre dynamique dans l'ensemble GC, caractérisé par des DEC bimodales (figure (3.32b)). Plus précisément, cela signifie que dans l'ensemble GC, les états correspondant aux différentes concentrations nominales de la chaîne sont tous accessibles (avec leurs poids statistiques respectifs), ce qui n'est évidemment pas le cas dans l'ensemble  $C_{Mono}$  où la concentration nominale est fixée. Si on représente les profils de concentration obtenus dans l'ensemble GC pour chacun des pics de la DEC, autrement dit pour chaque concentration nominale, on observe bien alors un amortissement linéaire (fig (3.42)), la moyenne pondérée de ces profils avec les poids donnés par la DEC redonnant le profil classique à atténuation exponentielle.

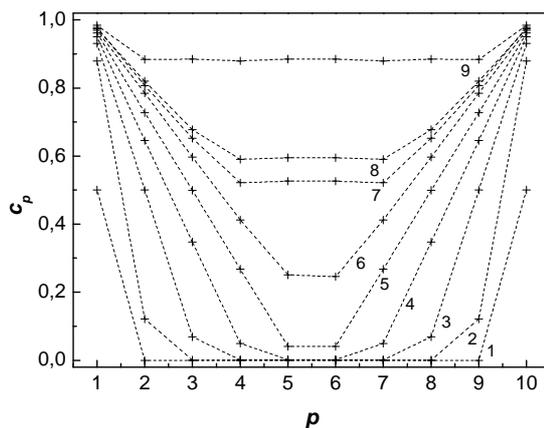


FIG. 3.42: Profils de concentration de la chaînes de dix atomes à  $T = 100$  K pour les différents états de la DEC, la concentration nominale associée à la courbe numérotée  $i$  étant égale à  $i/10$ .

Une analyse des configurations instantanées obtenues dans l'ensemble  $C_{Mono}$ , ou GC lorsqu'on ne considère qu'un pic de la DEC, montre que les atomes de cuivre forment une sous-chaîne unique se déplaçant le long de la chaîne de façon aléatoire, les deux sous-chaînes d'argent attachées aux extrémités étant de longueurs variables. Un simple dénombrement des différentes configurations de ce type pour une concentration nominale donnée donne bien un profil de concentration à amortissement linéaire. Ceci est compatible avec le fait que la probabilité d'apparition d'une interface Ag/Cu au coeur de la sous-chaîne de Cu est pratiquement nulle pour cette taille de chaîne à cette température.

La similitude des profils de concentration obtenus dans les ensembles GC et  $C_{Multi}^{24}$  suggère que la présence de plusieurs chaînes dans le système  $C_{Multi}^{24}$  permet à la concentration nominale d'une chaîne donnée de fluctuer comme lors de l'équilibre dynamique dans l'ensemble GC. Ceci est pleinement confirmé par le tracé de la DEC pour une chaîne donnée parmi les 24 chaînes, figure (3.43). Ainsi, pour un ensemble de chaînes, chacune joue le rôle de réservoir pour les autres, permettant de retrouver une correspondance entre les ensembles statistiques  $C_{Multi}^{24}$  et GC. Ceci implique de plus la possibilité d'observer des arêtes dans des

états différents (riches en cuivre ou riches en argent) au sein d'un même agrégat de façon similaire à ce qui a déjà été décrit au chapitre 2 pour les facettes.

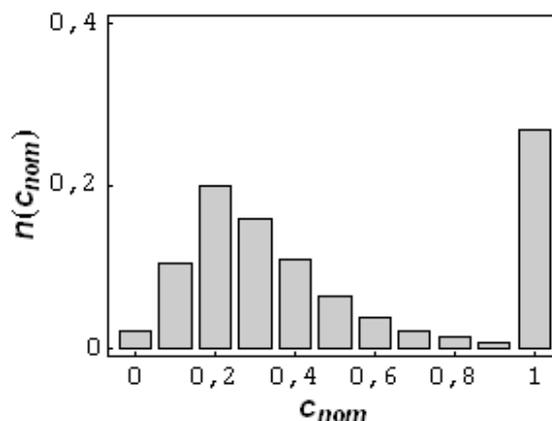


FIG. 3.43: DEC pour **une** chaîne donnée de l'ensemble  $C_{Multi}^{24}$  des 24 chaînes de 10 atomes interconnectées à  $T = 100$  K pour  $c_{nom} = 5/10$ .

Le comportement à basse température ( $T = 100$  K) conduit donc à des différences importantes entre les résultats obtenus dans les ensembles canonique mono-objet et grand canonique, tant sur les isothermes de ségrégation que sur les profils de concentration. Ces résultats sont d'autant plus remarquables que la température critique démixtion/désordre est nulle pour les systèmes 1D ; on ne peut donc pas attribuer de tels effets à l'existence d'une région biphasée du diagramme de phase. Néanmoins, atténuation linéaire dans l'ensemble canonique et DEC bimodales dans l'ensemble grand canonique sont caractéristiques des systèmes finis, dont la taille est inférieure à la longueur de corrélation obtenue dans le système infini, comme dans le cas que nous venons de présenter. Pour une chaîne de longueur bien supérieure à la longueur de corrélation, ces différences s'estompent, comme on peut le voir sur la figure (3.44), où sont présentés les profils de concentration obtenus dans les ensembles GC et  $C_{Mono}$  pour une chaîne de 100 atomes.

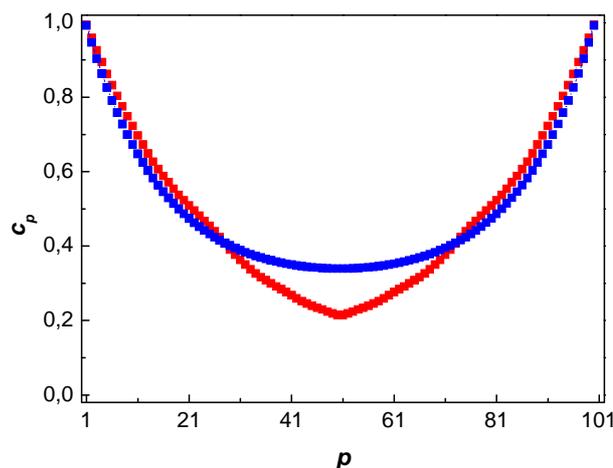


FIG. 3.44: Profil de concentration d'une chaîne de 100 atomes à  $T = 100$  K pour  $c_{nom} = 0,5$  (ou la valeur de  $\Delta\mu$  correspondante dans l'ensemble GC). GC : bleu et  $C_{Mono}$  : rouge.

### 3.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude de la chaîne linéaire : du système infini à l'objet de taille finie. En particulier, les effets de ségrégation et de taille finie sur le comportement des arêtes des agrégats ont été analysés. Cette étude s'est effectuée dans l'approximation de champ moyen et s'est poursuivie à l'aide de simulations Monte Carlo.

Les résultats obtenus avec les deux méthodes mettent en évidence l'effet de taille finie des arêtes de l'agrégat, qui n'est pas sans influence sur son enrichissement en argent.

Le formalisme de champ moyen nous a permis d'étudier la compétition entre le phénomène de mouillage et la transition de coeur. Le mouillage, présent pour la chaîne semi-infinie, se manifeste par la progression d'une phase mouillante délimitée par une interface Ag/Cu à mesure que  $\Delta\mu$  se rapproche de  $\Delta\mu_c^\infty$  comme le montrent les configurations schématiques de la chaîne (figure (3.45)).

Pour les chaînes de taille finie, ce phénomène disparaît au profit d'une transition de

phase entre deux états, l'un riche en cuivre avec extrémités riches en argent et l'autre riche en argent, et cela pour une valeur de  $\Delta\mu$  inférieure à  $\Delta\mu_c^\infty$ . L'annihilation mutuelle des interfaces "phase mouillante/coeur" explique la disparition du phénomène de mouillage pour un objet fini, alors qu'il n'y a qu'une interface de ce type pour un objet semi-infini et donc pas d'annihilation possible (figure (3.45)).

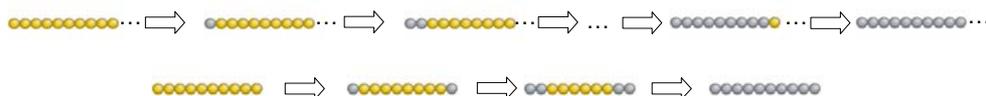


FIG. 3.45: Représentation schématique de l'enrichissement de la chaîne semi-infinie (1ère ligne) et de la chaîne de 10 atomes (2ème ligne) à  $T = 100$  K dans le formalisme de champ moyen. En gris sont représentés les atomes d'argent et en jaune ceux de cuivre.

L'étude par simulations Monte Carlo a montré les spécificités des systèmes finis de taille inférieure à la longueur de corrélation  $\xi$ . Ainsi, à basse température, l'existence d'un équilibre dynamique pour la chaîne linéaire finie ou pour les arêtes d'un agrégat n'est plus liée à une transition de phase dans le système infini correspondant mais à un pur effet de taille finie. Les propriétés liées à l'équilibre entre les  $n$  arêtes d'un agrégat ont été analysées, mettant en évidence des différences sur la nature des profils de ségrégation entre ensembles canonique mono-objet, canonique multi-objet et grand canonique.

L'observation de l'équilibre dynamique mis en évidence dans cette étude constitue un vrai défi expérimental. En effet, si des chaînes bimétalliques finies en équilibre avec un réservoir (arêtes des agrégats bimétalliques ou structures linéaires pouvant se former le long des marches lors d'une co-déposition) peuvent adopter des configurations totalement différentes au cours d'un équilibre dynamique, il faut tout d'abord une technique permettant de déterminer la concentration sur une arête donnée et non sur l'ensemble des arêtes. De plus,

il faut que la diffusion soit suffisamment active pour que les arêtes puissent s'équilibrer dans les deux états. Ceci demande une température suffisamment élevée, sans toutefois dépasser l'équivalent d'une température critique au-delà de laquelle les densités d'états redeviennent monomodales.



## Chapitre 4

### DE LA COQUILLE VERS LE CŒUR

Dans le chapitre 2, l'étude détaillée des facettes de l'agrégat a mis en évidence une compétition entre les deux phénomènes suivants :

- d'une part le mouillage, pouvant être décrit comme la progression à partir des arêtes d'une zone riche en argent induite par le phénomène de ségrégation ;
- d'autre part un équilibre dynamique s'initiant au centre des facettes, au cours duquel les facettes oscillent entre deux états, l'un riche en cuivre, l'autre riche en argent. Cet équilibre dynamique est l'analogue en taille finie des transitions de phase du premier ordre affectant les surfaces des alliages semi-infinis Cu(Ag) [4].

D'autre part l'étude de la chaîne linéaire finie en champ moyen (chapitre 3) nous a permis de comprendre les facteurs régissant la succession : ségrégation superficielle / prémouillage / mouillage et transition de phase de cœur lorsque  $\Delta\mu$  augmente. En particulier, nous avons analysé comment varie l'épaisseur maximum de la région mouillante (limitée par la transition de phase de cœur) en fonction de la longueur de la chaîne et de la température. Nos résultats montrent que l'apparition de l'équilibre dynamique limite très fortement l'extension du phénomène de mouillage, l'observation d'une zone mouillante d'une dizaine de couronnes atomiques sur les facettes nécessitant des facettes de quelques millions d'atomes et donc des agrégats de quelques milliards d'atomes.

Dans ce chapitre, nous présentons le comportement des couches internes des agrégats avec la même problématique que celle suivie pour leur surface. Ainsi, le lien entre profil de ségrégation superficielle, phénomène éventuel de mouillage et transition de phase de volume

(ou équilibre dynamique du cœur) sera le fil conducteur de ce chapitre. Nous présentons tout d'abord le comportement à haute température (§4.1), où seul le phénomène de ségrégation superficielle est présent, avant d'aborder les comportements plus complexes obtenus à plus basse température (§4.2 et §4.3). Nous allons étendre la démarche présentée dans le chapitre 3 au cas de la compétition entre mouillage et équilibre dynamique du cœur dans les agrégats (§4.4). Ceci illustrera l'apport d'une analyse simple en champ moyen d'un objet ultra-simplifié (la chaîne linéaire) pour interpréter les résultats de simulations Monte Carlo sur les objets nettement plus complexes que sont les agrégats.

#### 4.1 Etude à haute température ( $T > T_c$ )

Nous avons choisi d'étudier le cuboctaèdre d'ordre 11 à 3000 K pour nous placer bien au-dessus de la température critique de volume du système infini :  $T_c^{MC} = 1711$  K. Rappelons que l'approximation de champ moyen surestime cette température d'un facteur d'environ 1,22, la température critique en champ moyen étant égale à  $T_c = 2088$  K [6, 80]. Si 3000 K peut sembler une température très élevée, surtout si on la compare aux températures de fusion du cuivre (1356 K) et de l'argent (1233 K) [5], ce choix est essentiellement justifié par l'aspect méthodologique qui est de pouvoir explorer le comportement de l'agrégat en solution solide sur toute la gamme de concentration. L'approche sur réseau rigide permet de se placer bien au-dessus de la transition démixtion-désordre de volume (dans le cas présent  $T/T_c \sim 1,75$ ), tout en s'affranchissant du phénomène de fusion.

La figure (4.1a) montre l'évolution de la concentration des deux premières couches (surface et sous-surface) en fonction de  $\Delta\mu$ , ainsi que celle de la couche de cœur que nous définissons comme constituée par les 55 sites centraux, *i.e.* le site central (couche  $c_{11}$ ), ses douze voisins (couche  $c_{10}$ ) ainsi que la couche  $c_9$  qui comprend 42 sites. Grouper cet ensemble

de sites sur lesquels la concentration est quasiment homogène permet d'avoir des fluctuations de composition sur la couche de cœur comparables à celles des autres couches. La description géométrique détaillée des différentes couches du cuboctaèdre d'ordre 11 est donnée en annexe A. A cette température, seule la concentration de la couche de surface diffère sensiblement de celle des autres couches, la couche 2 étant déjà de concentration quasi-identique à celle de la couche de cœur. Pour mieux suivre l'enrichissement en argent de la surface par rapport au cœur, nous reportons, figure (4.1b) la concentration des deux premières couches en fonction de celle du cœur, l'écart des courbes par rapport à la bissectrice témoignant de la ségrégation superficielle d'argent sur toute la gamme de concentration.

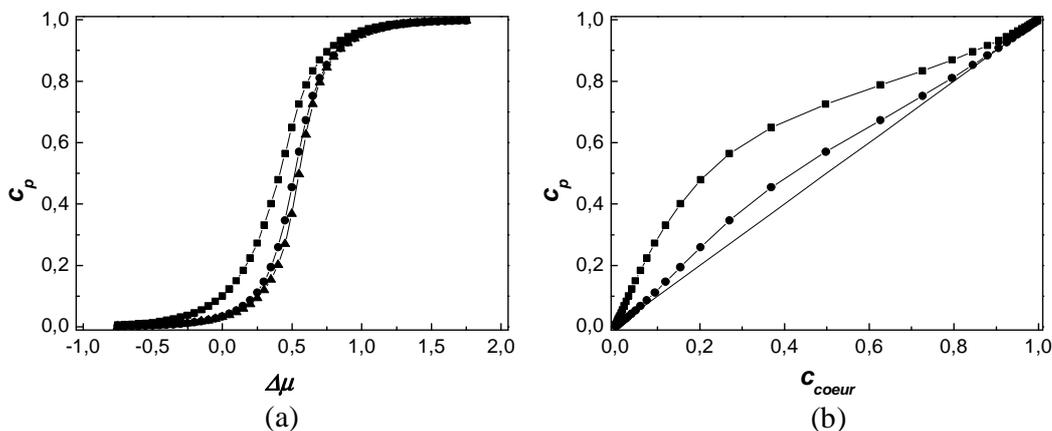


FIG. 4.1: Isothermes à 3000 K du cuboctaèdre d'ordre 11 donnant les concentrations des deux premières couches (surface (carrés) et sous-surface (points)), ainsi que celle de cœur (les 55 sites des couches 9 à 11, triangles) en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV) (a) et en fonction de  $c_{coeur}$  (b).

Les concentrations par couche  $c_p$  reportées sur la figure (4.1) sont des concentrations moyennées sur tous les sites de la couche  $p$ . Or, nous avons vu dans le chapitre 2 qu'à la surface, la ségrégation est plus forte sur les sites de sommet, puis d'arête et enfin de facettes. Cette hétérogénéité intra-couche perdure-t-elle au-delà de la couche de surface? La figure (4.2) montre que cette hiérarchie de ségrégation entre les différents sites est effective-

ment encore présente sur la première couche sous la surface, même si l'effet est peu important à cette température élevée.

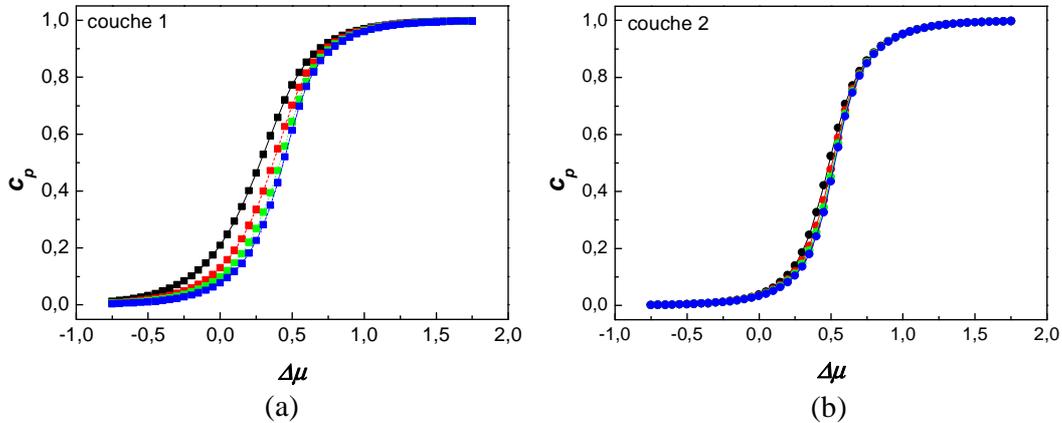


FIG. 4.2: Isotherme à 3000 K du cuboctaèdre d'ordre 11 donnant les concentrations des différents sites de la première couche (surface) (a) et de la deuxième couche (sous-surface) (b) en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV). Sommets (noir), arêtes (rouge), facettes (100) (vert) et facettes (111) (bleu).

Nous présentons figure (4.3) les profils de concentration pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$ . Pour faciliter l'analogie avec la chaîne linéaire finie ou avec les couches minces, nous avons symétrisé les profils par rapport au site central (cela revient à suivre la concentration le long d'un diamètre de l'agrégat). Ainsi, pour le cuboctaèdre d'ordre 11,  $c_1$  et  $c_{21}$  représentent la surface,  $c_2$  et  $c_{20}$  la première couche sous la surface et  $c_{11}$  le site central. Les profils de concentration montrés figure (4.3) sont tous convexes comme le prévoit l'approche en champ moyen dans l'état désordonné (cf. (§1.3.3)) [71, 74]. De ces profils, on peut déduire la constante d'amortissement  $\lambda_2 = \frac{\delta c_{p+1}}{\delta c_p}$  avec  $\delta c_p = c_p - c_{coeur}$  (cf. (§1.3.3)). Cette constante d'amortissement est portée en fonction de  $c_{coeur}$  (figure (4.4)). Comme le prévoit l'approximation de champ moyen qui se révèle très satisfaisante à cette température [74], cette constante est maximum pour  $c_{coeur} = 0,5$ .

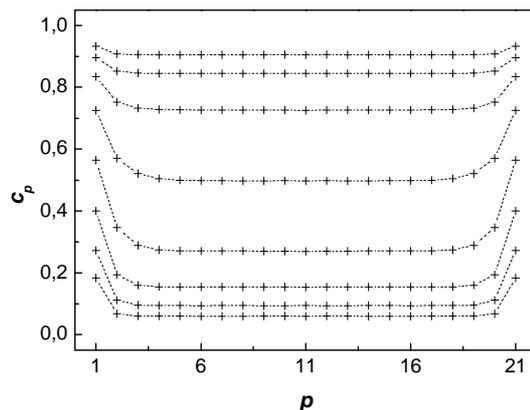


FIG. 4.3: Profils de concentration par couche du cuboctaèdre d'ordre 11 à 3000 K pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$ . De bas en haut,  $\Delta\mu = 150, 250, 350, 450, 550, 650, 750$  et  $850$  meV. Pour faciliter le lien avec la chaîne linéaire, le profil est montré le long d'un diamètre de l'agrégat :  $p = 1$  et  $21$  correspondent à la surface,  $p = 2$  et  $20$  à la couche 2 et  $p = 11$  au site central.

Pour l'agrégat, cette formule ne peut être qu'approchée du fait que les nombres de voisins intra-couche et inter-couche varient en fonction de l'indice  $p$  de la couche. Néanmoins, l'annexe A montre qu'il est raisonnable de considérer pour ces coordinations des valeurs voisines de celles relatives aux plans (100) ( $Z_{intra} = Z_{inter} = 4$ ), ce qui est pleinement confirmé par l'accord entre les valeurs de  $\lambda$  issues du champ moyen et du Monte Carlo (figure (4.4)). Les longueurs d'atténuation  $\xi$  correspondantes varient entre 0 pour  $c_{coeur}$  tendant vers 0 ou 1 et 0,9 pour  $c_{coeur} = 0,5$ .

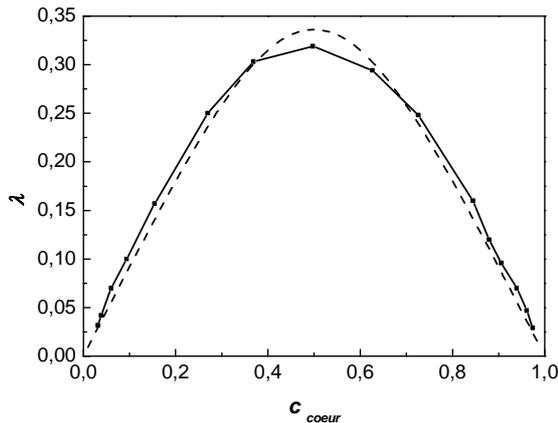


FIG. 4.4: Constante d'amortissement  $\lambda$  pour le cuboctaèdre d'ordre 11 à 3000 K en fonction de  $c_{\text{coeur}}$ . Trait plein : valeurs obtenues à partir des profils MC de la figure (4.3), tiretés : valeurs obtenues à partir de la linéarisation des équations de champ moyen pour une surface (100).

Pour confirmer l'absence attendue d'équilibre dynamique à cette température, nous montrons figure (4.5) l'évolution de la concentration de cœur en fonction du nombre de pas MC, ainsi que l'histogramme associé (DEC) pour une valeur de  $\Delta\mu$  conduisant à un cœur pratiquement équiatomique ( $\Delta\mu = 550$  meV). La distribution est parfaitement monomodale et il en va de même pour toutes les valeurs de  $\Delta\mu$  ainsi que pour les concentrations de toutes les autres couches.

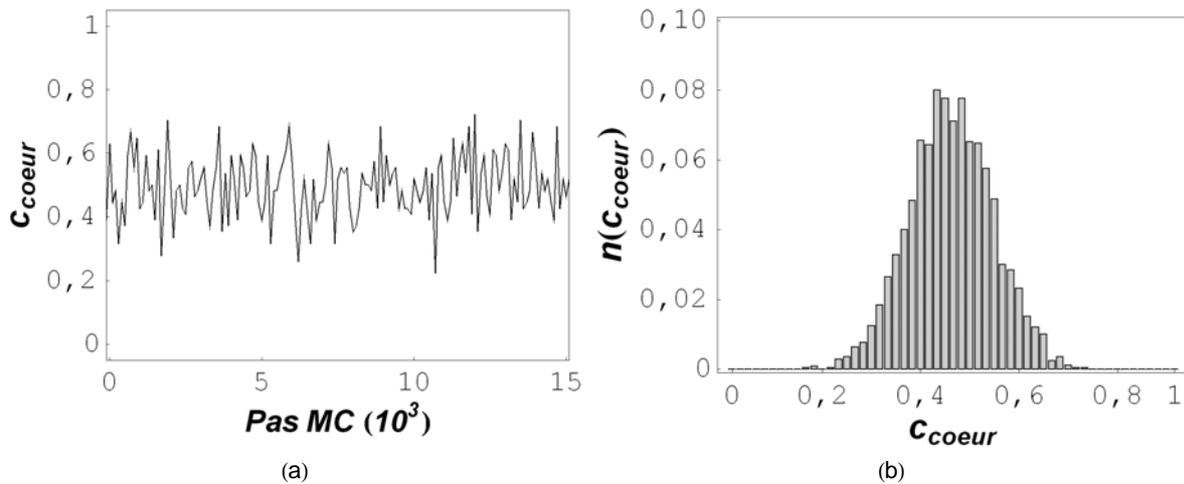


FIG. 4.5: Evolution de la concentration de cœur (les 55 sites des couches 9 à 11) pour le cuboctaèdre d'ordre 11 à 3000 K en fonction du nombre de pas MC pour  $\Delta\mu = 550$  meV (a). Densité d'états configurationnels (DEC) associée sous forme d'histogramme (b). Précisons que les 15.000 pas MC sur lesquels est montrée l'évolution de  $c_{\text{cœur}}$  sont les derniers d'une simulation d'environ 325.000 pas.

## 4.2 Etude à température intermédiaire ( $T \sim 0,88T_c$ )

### 4.2.1 Les différents stades des isothermes

En se plaçant à une température inférieure à la température critique démixtion-désordre d'un cristal infini, nous allons pouvoir étudier l'évolution de la ségrégation superficielle affectant la surface de l'agrégat à l'approche de ce qui serait une lacune de miscibilité pour un volume infini et dont nous allons voir quel est l'équivalent pour un agrégat. La figure (4.6) montre l'évolution de la concentration des onze couches en fonction de  $\Delta\mu$  à  $T = 1500$  K ( $T/T_c \sim 0,88$ ).

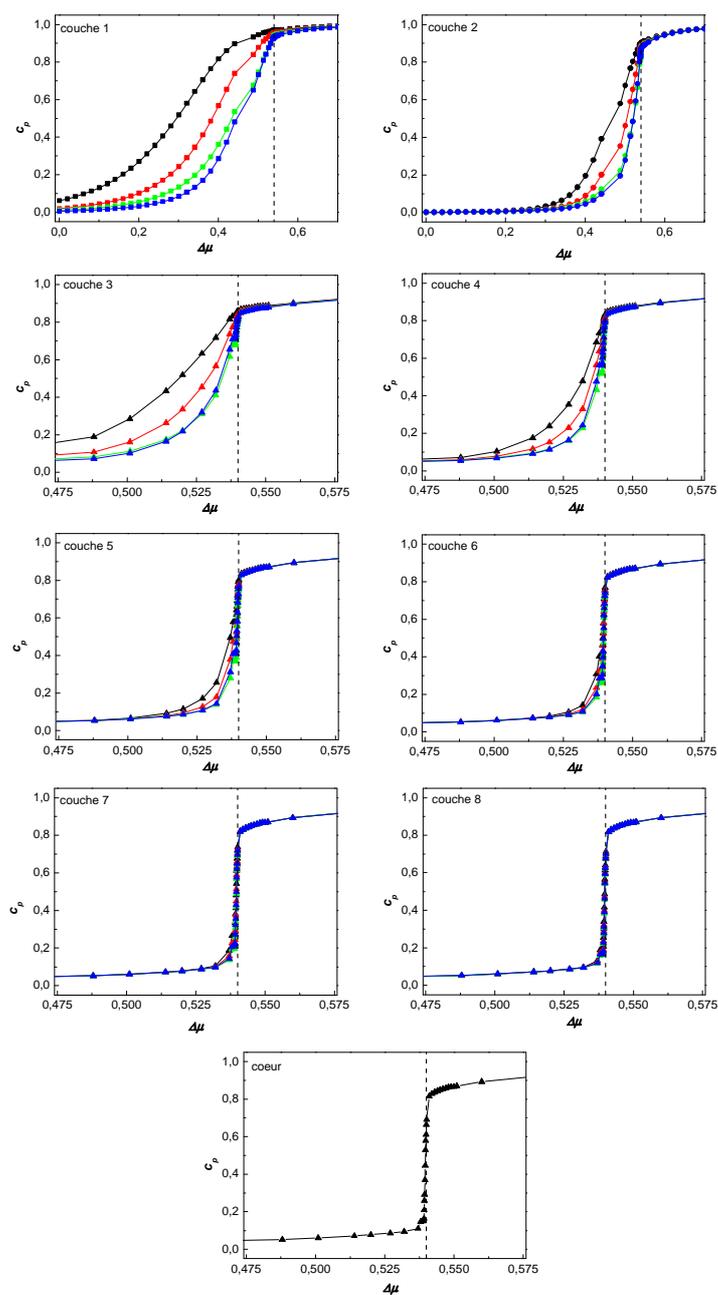


FIG. 4.6: Isothermes à 1500 K du cuboctaèdre d'ordre 11 donnant les concentrations des couches successives allant de la surface ( $p = 1$ ) au cœur ( $p = 9$  à 11) en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV). Pour chaque couche, on distingue les différents sites : sommets (noir), arêtes (rouge), facettes (100) (vert) et facettes (111) (bleu). Les lignes verticales en tirets rappellent la valeur de  $\Delta\mu$  pour laquelle  $c_{coeur} = 0,5$ .

Par rapport aux courbes équivalentes à 3000 K (figure (4.1a)), les isothermes possèdent des caractéristiques sensiblement différentes :

- elles sont plus raides (notons le changement d'échelle en  $\Delta\mu$  entre les différentes figures) et les différences entre les sites de sommet, d'arêtes et de facettes sont clairement visibles, au moins jusqu'à la couche 4;
- excepté l'isotherme de surface, les isothermes de toutes les autres couches ont une partie quasiment verticale (du moins, à l'échelle représentée), centrée sur la même valeur de  $\Delta\mu$  (proche de 540 meV) symbolisée par les tiretés verticaux. Pour les couches centrales, cette partie quasiment verticale s'étend entre  $c_p \approx 0,15$  et  $0,85$ . Pour les couches intermédiaires (typiquement de  $c_2$  à  $c_6$ ), la borne inférieure de cet intervalle augmente progressivement de  $0,15$  à  $0,8$  quand on se rapproche de la surface, alors que la borne supérieure varie beaucoup moins, passant de  $0,85$  à  $0,9$ ;
- juste avant cette partie quasi-verticale des isothermes, on observe une zone de forte variation de certaines concentrations en fonction de  $\Delta\mu$  (dans une plage s'étendant de 520 meV jusqu'à la partie quasi-verticale située autour de 540 meV). Ceci concerne principalement les concentrations  $c_3$  et  $c_4$ , l'effet étant cependant encore notable sur la concentration  $c_2$  d'une part et sur les concentrations  $c_5$  et  $c_6$  d'autre part.

Les observations précédentes, ainsi que la figure (4.7) où les concentrations des huit premières couches sont portées en fonction de celle du cœur, permettent de définir les quatre stades suivants dans les isothermes :

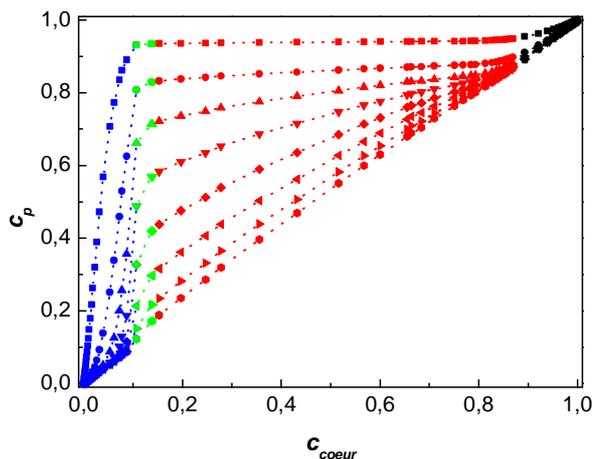


FIG. 4.7: Isothermes à 1500 K du cuboctaèdre d'ordre 11 donnant les concentrations des huit premières couches en fonction de celle de cœur (les 55 sites des couches 9 à 11). Les couleurs distinguent les différents stades (*cf.* texte). Bleu : stade I, vert : stade II, rouge : stade III et noir : stade IV.

- **Stade I** ( $\Delta\mu < 520$  meV ou  $c_{cœur} < 0,10$ ) : il s'agit du stade de ségrégation superficielle usuelle. La ségrégation superficielle d'argent augmente régulièrement avec  $\Delta\mu$  et affecte principalement les trois premières couches. Dans ce régime, la hiérarchie d'enrichissement sommet / arête / facettes est respectée pour toutes les couches affectées par la ségrégation [91]. Les profils de concentration, montrés figure (4.8), sont convexes et vérifient bien l'équation (1.29) avec des longueurs d'atténuation de l'ordre de 0,9 (en unité de distance intercouche). En raison de cette longueur d'atténuation, on n'observe pas de configuration cœur-coquille [81], [85]. Les figures (4.6) et (4.7) montrent en effet que lorsque la coquille devient quasi-pure en argent à la fin de ce 1er stade, les deux premières couches sous-jacentes ( $c_2$  et  $c_3$ ) ont des concentrations en argent proches respectivement de 0,6 et 0,35.

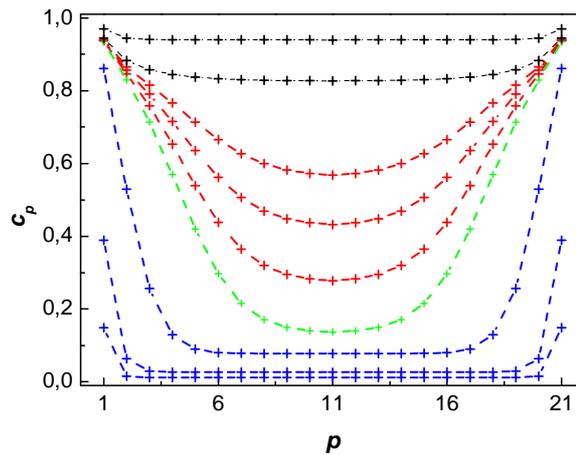


FIG. 4.8: Profils de concentration par couche du cuboctaèdre d'ordre 11 à 1500 K pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$ . De bas en haut,  $\Delta\mu = 300$  ; 400 ; 520 ; 538 ; 539,4 ; 539,6 ; 539,8 ; 542 et 600 meV. Le profil est montré le long d'un diamètre de l'agrégat :  $p = 1$  et 21 correspondent à la surface,  $p = 2$  et 20 à la couche 2 et  $p = 11$  au site central. Les couleurs distinguent les différents stades (*cf.* texte).

- Stade II** ( $520 \text{ meV} < \Delta\mu < 537 \text{ meV}$  ou  $0,10 < c_{\text{coeur}} < 0,15$ ) : ce stade, situé juste avant la montée quasi-verticale des isothermes, est caractérisé par la forte variation des concentrations  $c_3$  et  $c_4$ , et dans une moindre mesure de  $c_2$  d'une part et de  $c_5$  et  $c_6$  d'autre part. Ces variations conduisent à une modification importante des profils de concentration (figure (4.8)) qui n'obéissent plus à l'équation (1.29) et développent même une partie concave sur les quatre premiers plans. Les portraits de phase, même dans le cas simplifié de la chaîne linéaire, permettent d'illustrer l'origine de ce comportement. L'apparition du second point fixe attaché à la phase métastable riche en argent déforme les trajectoires rentrante et sortante relatives au point fixe attaché à la phase stable riche en cuivre (figure (4.9)). Il s'agit donc d'un stade de prémouillage dans lequel l'atténuation exponentielle du profil de concentration n'est recouverte que dans la partie du profil proche du cœur, la partie proche de la surface étant soumise

à l'attraction du point fixe métastable. Rappelons que c'est cette attraction qui est responsable du phénomène de mouillage à partir de la surface dans le cas d'un cristal semi-infini quand  $\Delta\mu$  tend vers  $\Delta\mu_c$  [94].

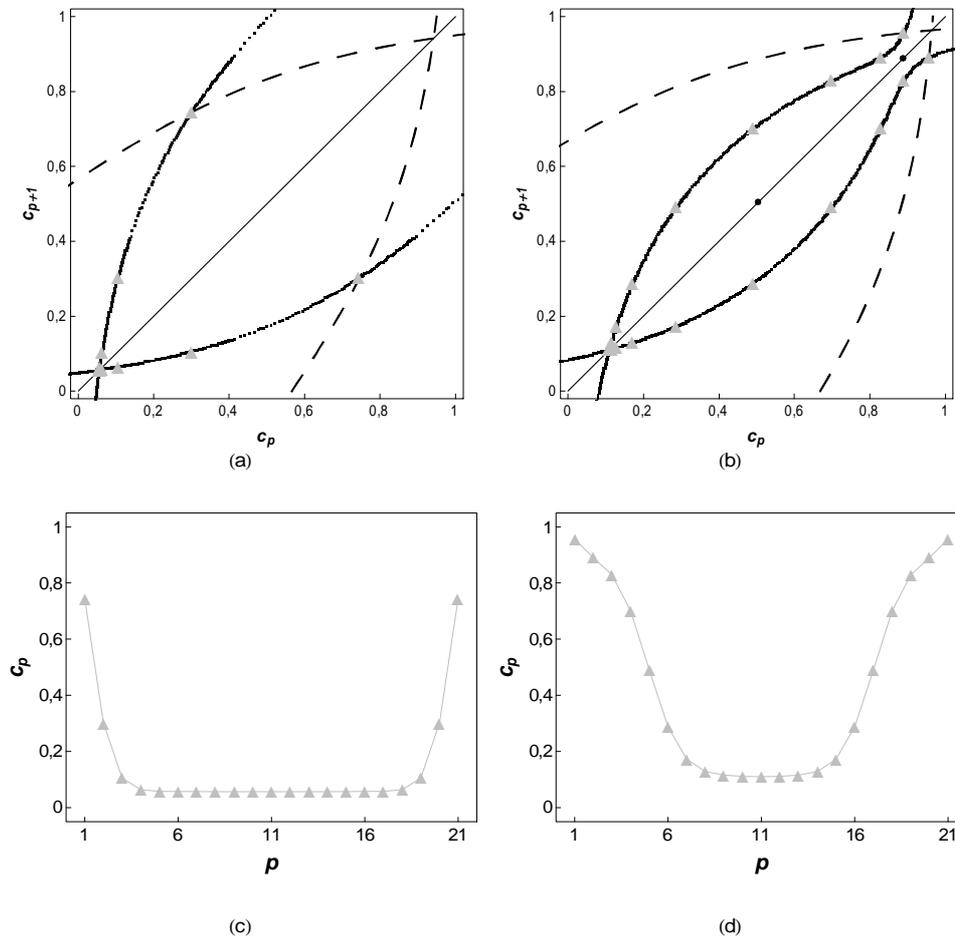


FIG. 4.9: Evolution des portraits de phase (a, b) et des profils de concentration correspondants (c, d) pour la chaîne linéaire de 21 sites quand on se rapproche de la valeur critique  $\Delta\mu_c$ .  $\Delta\mu_c - \Delta\mu = 9,9$  meV (a et c),  $\Delta\mu_c - \Delta\mu = 0,12$  meV (b et d). La température a été choisie pour conduire à des limites de solubilité de la chaîne infinie proches de celles du cristal infini. Cela conduit à  $T = 260$  K ( $T/T_c = 0,75$  en champ moyen).

- **Stade III** ( $537$  meV  $< \Delta\mu < 542$  meV ou  $0,15 < c_{coeur} < 0,85$ ) : dans ce stade l'agrégat passe d'un cœur riche en cuivre avec surface riche en argent à un état où il

est riche en argent, tant en surface qu'au cœur (figures (4.6) à (4.8)). Pour un volume infini, rappelons que ce régime correspond à la lacune de miscibilité où coexistent deux états de concentrations égales aux limites de solubilité ( $c_\alpha = 0,13$  et  $c_\beta = 0,87$  à cette température). Dans le chapitre 2, nous avons montré la correspondance entre transition de phase du premier ordre des surfaces infinies et équilibre dynamique des facettes (finies) de l'agrégat qui se traduit par des isothermes quasi-verticales de ces facettes à basse température. Il est donc tentant d'attribuer la raideur des isothermes des couches centrales de l'agrégat à l'existence d'un équilibre dynamique entre deux états, l'un riche en cuivre et l'autre riche en argent, équilibre dynamique qui serait la signature en milieu fini de la transition de phase du premier ordre affectant le cristal infini.

- **Stade IV** ( $542 \text{ meV} < \Delta\mu$  ou  $0,85 < c_{\text{cœur}}$ ) : ce stade relève de nouveau du régime de ségrégation standard, mais cette fois-ci avec un cœur riche en argent. Le phénomène est du coup beaucoup moins marqué que dans le régime 1 (cœur riche en cuivre). Les profils sont de nouveau convexes (figure (4.8)) et vérifient l'équation (1.29) avec des longueurs d'atténuation de l'ordre de 1,8 en unité de distance intercouche.

#### 4.2.2 Etude détaillée du 3<sup>ème</sup> stade

Afin de déterminer si la raideur des isothermes des couches internes de l'agrégat peut être attribuée à l'existence d'un équilibre dynamique du cœur, nous montrons figure (4.10) l'évolution de la concentration de cœur en fonction du nombre de pas MC, ainsi que les DEC associées, pour trois valeurs de  $\Delta\mu$  situées dans le régime 3.

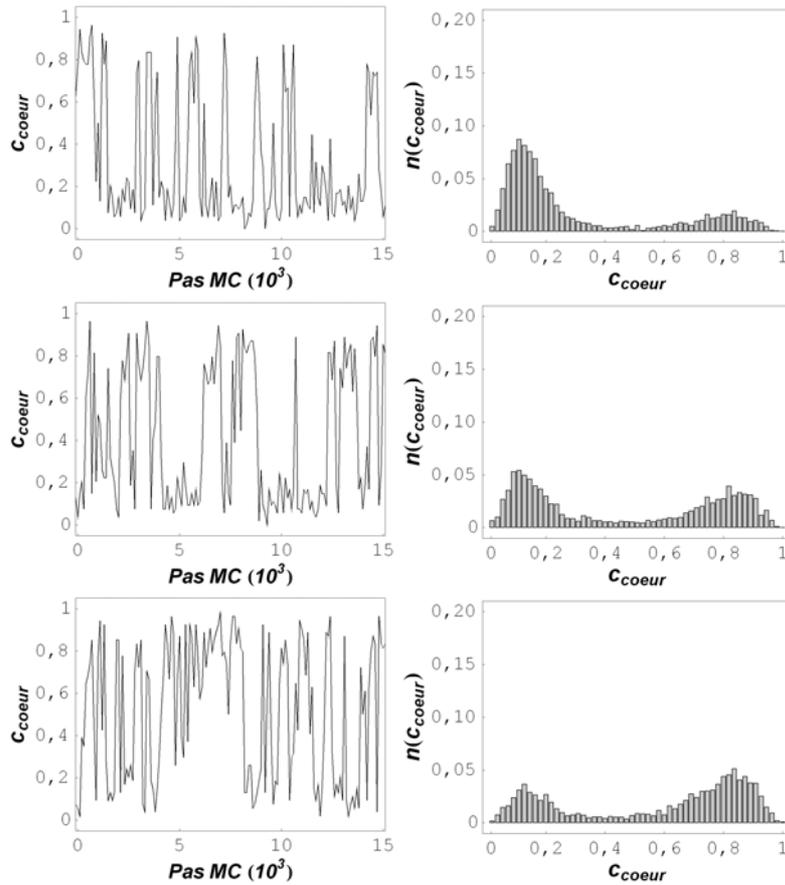


FIG. 4.10: Evolution de la concentration de cœur (les 55 sites des couches 9 à 11) pour le cuboctaèdre d'ordre 11 à 1500 K en fonction du nombre de pas MC pour trois valeurs de  $\Delta\mu$  situées dans le régime 3 et densités d'états configurationnels associées sous forme d'histogrammes. De haut en bas,  $\Delta\mu = 539,4$  meV ;  $539,6$  meV et  $539,8$  meV. Précisons que les 15000 pas MC sur lesquels est montrée l'évolution de  $c_{coeur}$  sont les derniers d'une simulation d'environ 325000 pas.

La présence d'un équilibre dynamique sur la couche de cœur est pleinement confirmée : le cœur oscille entre deux états, l'un riche en cuivre (de concentration en argent proche de 0,15) et l'autre riche en argent de concentration proche de 0,8. Quand  $\Delta\mu$  augmente durant le régime 3, la pondération entre les deux états évolue, l'état riche en argent se peuplant au détriment de l'état riche en cuivre.

Si la pondération évolue avec  $\Delta\mu$ , les concentrations des deux états restent à peu près

constantes durant tout le régime de l'équilibre dynamique. Cette caractéristique est analogue à celle de la lacune de miscibilité dans un volume infini, les concentrations dans ce domaine étant une somme pondérée (règle du bras de levier) des deux concentrations constantes, que sont les limites de solubilité à température donnée. A titre de comparaison, nous montrons figure (4.11) l'équivalent de la figure (4.10) pour des valeurs de  $\Delta\mu$  bordant le régime 3 (538 meV et 542 meV). Les DEC sont monomodales et centrées chacune sur la valeur d'un des deux états apparaissant dans le régime d'équilibre dynamique.

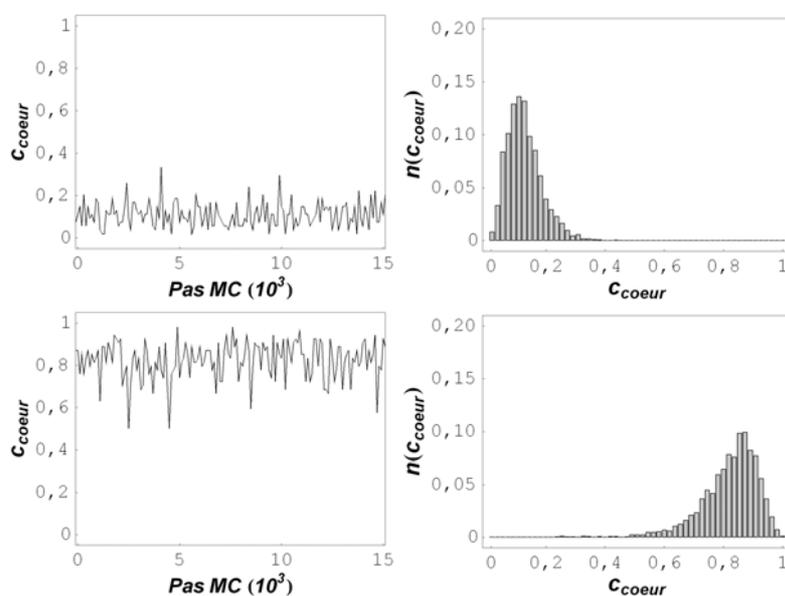
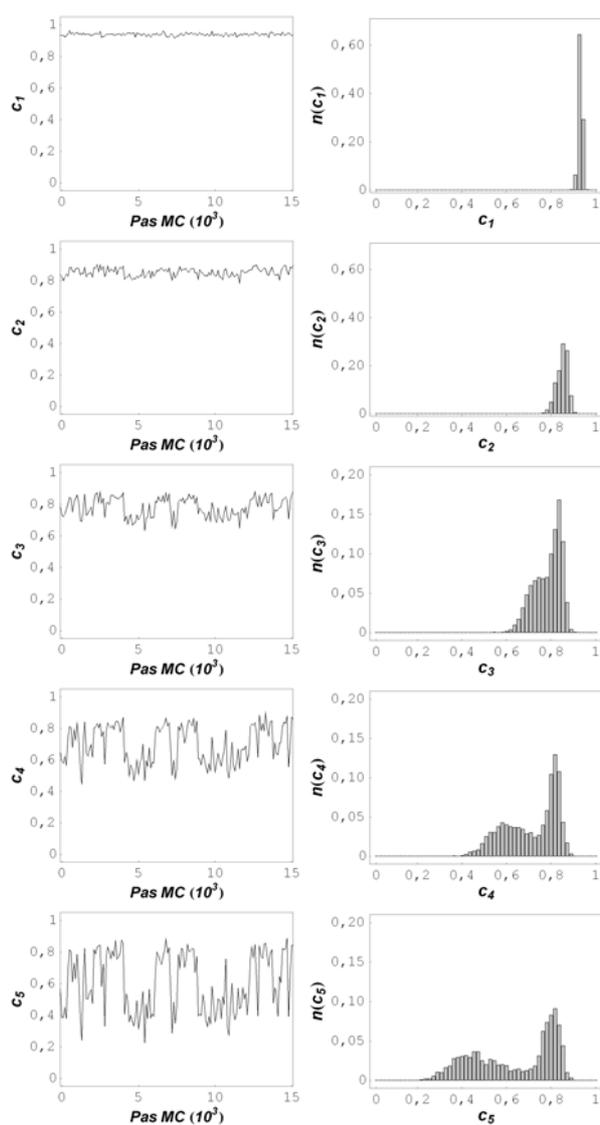


FIG. 4.11: Evolution de la concentration de cœur (les 55 sites des couches 9 à 11) pour le cuboc-taèdre d'ordre 11 à 1500 K en fonction du nombre de pas MC pour deux valeurs de  $\Delta\mu$  bordant le régime 3 et densités d'états configurationnelles associées sous forme d'histogrammes. De haut en bas,  $\Delta\mu = 538$  meV et 542 meV. Précisons que les 15000 pas MC sur lesquels est montrée l'évolution de  $c_{cœur}$  sont les derniers d'une simulation d'environ 325000 pas.

Si l'équilibre dynamique affectant le cœur de l'agrégat dans le régime 3 est désormais bien établi, qu'en est-il du comportement des autres couches ? La similitude des isothermes de ces couches avec celle de la couche de cœur laisse penser que l'équilibre dynamique affecte

toutes ces couches mais la question se pose alors de savoir si les basculements entre états sont corrélés d'une couche à l'autre. La figure (4.12) permet de répondre à cette question en présentant l'évolution des concentrations de toutes les couches en fonction du nombre de pas MC, ainsi que les histogrammes associés, pour une valeur de  $\Delta\mu$  située au milieu du régime 3 (539,6 meV).



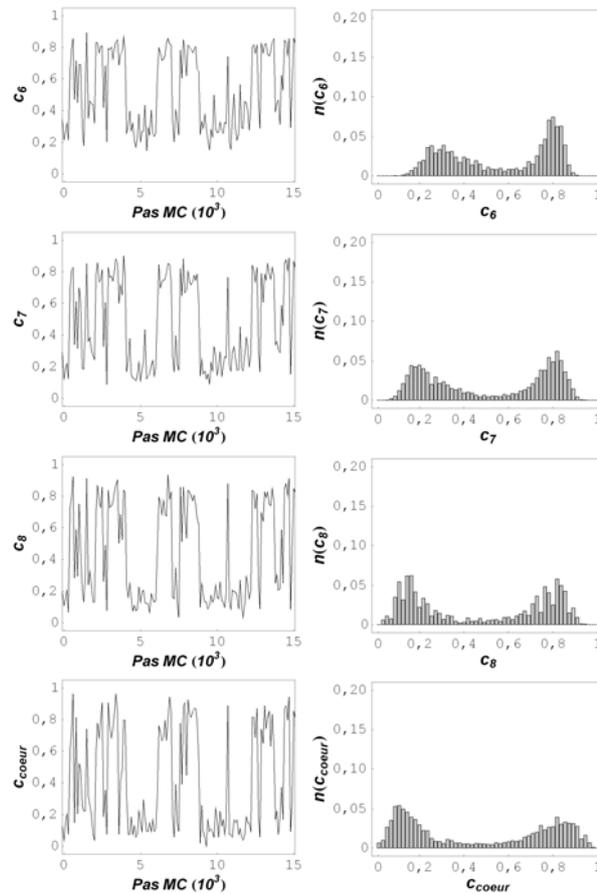


FIG. 4.12: Evolution de la concentration des différentes couches pour le cuboctaèdre d'ordre 11 à 1500 K en fonction du nombre de pas MC pour une valeur de  $\Delta\mu$  située dans le régime 3 ( $\Delta\mu = 539,6$  meV) et densités d'états configurationnels associées sous forme d'histogrammes. Précisons que les 15000 pas MC sur lesquels sont montrées les évolutions des concentrations sont les derniers d'une simulation d'environ 325000 pas.

Il apparaît clairement que les basculements entre états sont parfaitement corrélés d'une couche à l'autre, du moins du cœur jusqu'à la couche 4. Sur les deux premières couches, et dans un degré moindre sur la troisième, la différence entre les deux états est trop faible pour s'assurer de la corrélation.

*L'équilibre dynamique qui caractérise le régime 3 est donc un phénomène collectif qui affecte toutes les couches de l'agrégat, l'amplitude de l'oscillation de concentration étant d'autant plus marquée que la couche est proche du cœur.*

La figure (4.13) illustre cet équilibre dynamique en montrant la structure par couche de l'agrégat dans deux configurations instantanées : la première est caractéristique de l'état riche en cuivre, les 3 premières couches étant riches en argent, la seconde est caractéristique de l'état riche en argent.

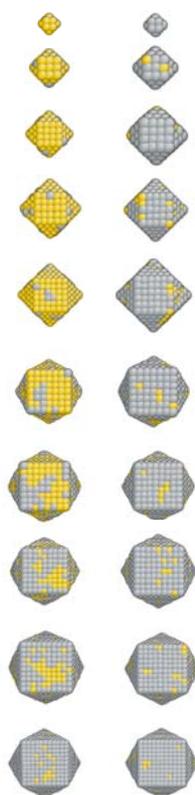


FIG. 4.13: Deux configurations instantanées illustrant l'équilibre dynamique dans le régime 3 ( $\Delta\mu = 539,6$  meV) pour les différentes couches du cuboctaèdre d'ordre 11 à 1500 K. La configuration de gauche correspond à l'état riche en cuivre avec une coquille quasi pure en argent, alors que la configuration de droite correspond à l'état riche en argent. De haut en bas, on illustre les couches allant du cœur vers la surface. Les atomes de cuivre sont en jaune, ceux d'argent en gris.

En séparant les deux états par le critère  $c_{cœur} < 0,5$  (état riche en cuivre) et  $c_{cœur} > 0,5$  (état riche en argent), il est possible de suivre la pondération entre les deux états à l'aide du paramètre  $\alpha$  défini comme suit :

$$\alpha(\Delta\mu) = \frac{N^{config}(c_{cœur} > 0,5)}{N^{config}}, \quad (4.1)$$

où  $N^{config}$  est le nombre de configurations explorées lors d'une simulation MC pour une valeur de  $\Delta\mu$  donnée et  $N^{config}(c_{cœur} > 0,5)$  est le nombre de configurations correspondant à  $c_{cœur} > 0,5$  (état riche en argent). La figure (4.14) permet de définir ainsi très précisément le domaine d'existence de l'équilibre dynamique ( $538 \text{ meV} < \Delta\mu < 542 \text{ meV}$ ),  $\alpha$  variant pratiquement linéairement avec  $\Delta\mu$  dans cet intervalle centré sur  $539,6 \text{ meV}$ .

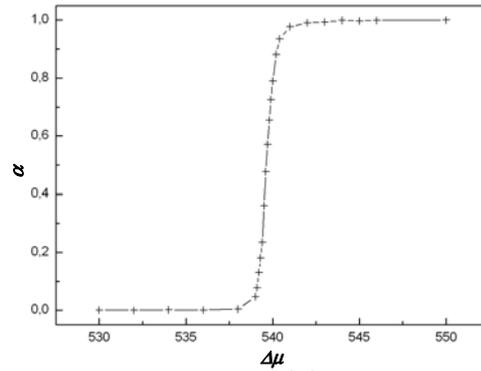


FIG. 4.14: Evolution du poids  $\alpha$  de l'état riche en argent défini par l'Eq. (4.1) en fonction de  $\Delta\mu$  (en meV) pour le cuboctaèdre d'ordre 11 à 1500 K.

Pour chaque couche, la concentration dans le régime d'équilibre dynamique est alors donnée par :

$$c_p(\Delta\mu) = (1 - \alpha(\Delta\mu))c_p^{bas} + \alpha(\Delta\mu)c_p^{haut}, \quad (4.2)$$

si on note  $c_p^{bas}$  et  $c_p^{haut}$  les concentrations de la couche  $p$ , dans les états respectivement riche en cuivre (bas d'isotherme) et riche en argent (haut d'isotherme). Si on reporte les concentrations par couche en fonction de la concentration de cœur (figure (4.7)), on s'attend

alors à observer une variation linéaire des  $c_p$  entre  $c_p^{bas}$  et  $c_p^{haut}$  durant le régime d'équilibre dynamique. Or, si cette propriété est à peu près vérifiée pour les deux premières couches de surface et pour les couches proches du cœur, il n'en va pas de même pour les couches intermédiaires, en particulier pour les couches 4 et 5 (figure (4.15)).

Pour ces couches, on observe un assez fort écart à la linéarité, particulièrement visible dans la première partie du domaine de l'équilibre dynamique. Il est tentant de rapprocher cette observation du régime de prémouillage apparaissant juste avant l'équilibre dynamique. Ce régime de prémouillage se caractérise par une forte variation du profil de concentration en fonction de  $\Delta\mu$ , en particulier au niveau des couches 3 et 4 (figure (4.8)).

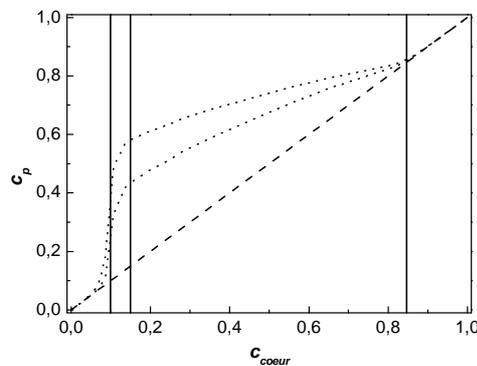


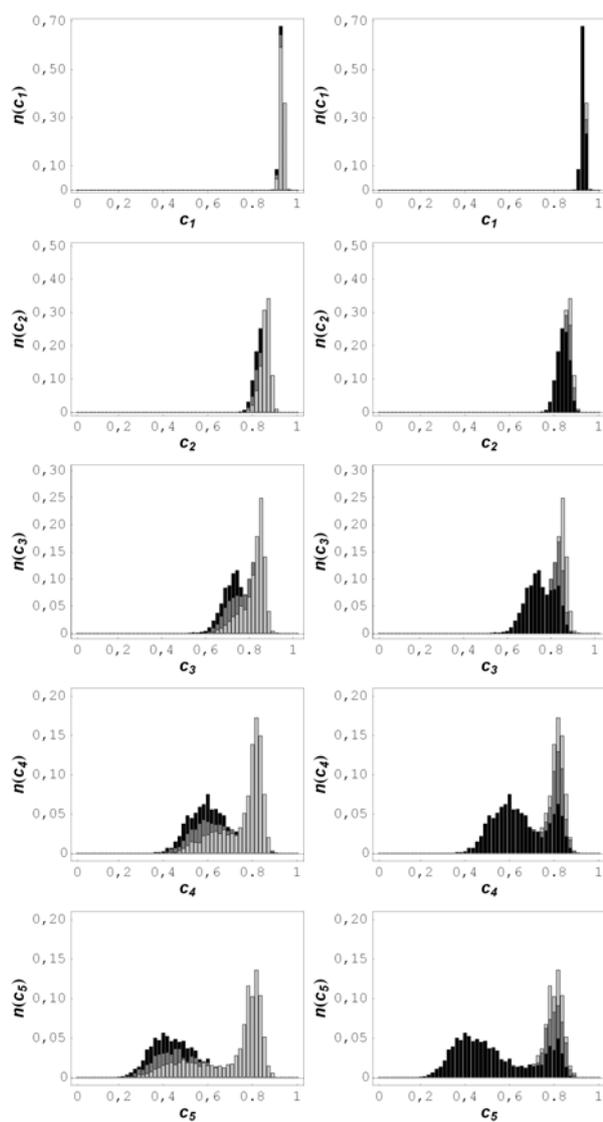
FIG. 4.15: Isothermes des couches 4 et 5 du cuboctaèdre d'ordre 11 à 1500 K en fonction de  $c_{coeur}$ . Les traits verticaux délimitent les quatre régimes explicités dans le texte.

Ceci conduit à penser que l'état riche en cuivre (dit « état du bas ») pourrait fortement évoluer en fonction de  $\Delta\mu$  dans la plage de l'équilibre dynamique. Dans ce cas, l'équation (4.2) est encore valable, mais en considérant que l'état du bas (et éventuellement celui du haut, *i. e.* celui riche en argent) peut dépendre de  $\Delta\mu$  :

$$c_p(\Delta\mu) = \alpha(\Delta\mu)c_p^{bas}(\Delta\mu) + (1 - \alpha(\Delta\mu))c_p^{haut}(\Delta\mu). \quad (4.3)$$

Cette hypothèse est confirmée par le tracé des DEC des différentes couches (Fig. (4.16)) pour trois valeurs de  $\Delta\mu$  situées dans la plage de l'équilibre dynamique, respectivement 539,4 ;

539,6 et 539,8 meV. Pour chaque couche, les figures de droite montrent que le pic des DEC associé à l'état du haut garde la même position pour les trois valeurs de  $\Delta\mu$ . Inversement, les figures de gauche montrent un déplacement très sensible vers les concentrations supérieures du pic des DEC associé à l'état du bas, ceci étant particulièrement visible pour les couches 4 à 6.



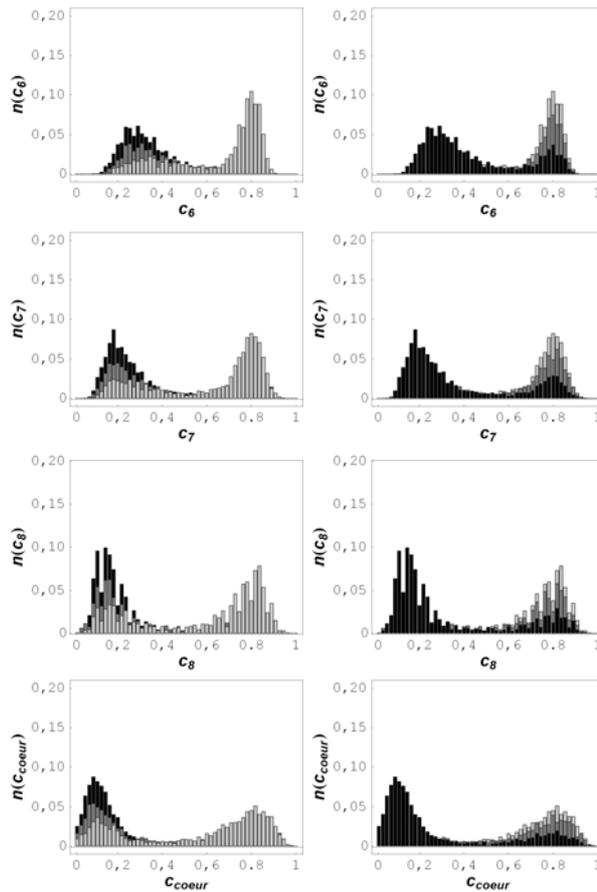


FIG. 4.16: Densités d'états configurationnels (sous forme d'histogrammes) des différentes couches pour le cuboctaèdre d'ordre 11 à 1500 K pour trois valeurs de  $\Delta\mu$  situées dans le régime 3 :  $\Delta\mu = 539,4$  meV (noir) 539,6 meV (gris foncé) et 539,8 meV (gris clair). Sur les figures de gauche, les DEC pour  $\Delta\mu = 539,8$  meV sont mises en premier plan, ce qui permet de mettre en évidence le déplacement du pic associé à l'état riche en cuivre en fonction de  $\Delta\mu$ . Sur les figures de droite, ce sont les DEC associées à  $\Delta\mu = 539,4$  meV qui sont mises en premier plan, ce qui permet de mettre en évidence l'invariance de la position du pic associé à l'état riche en argent en fonction de  $\Delta\mu$ .

Pour mieux mettre en évidence les variations des profils des états du bas et du haut en fonction de  $\Delta\mu$  dans la plage de l'équilibre dynamique, il suffit de mettre un filtre en analysant le résultat des simulations Monte Carlo et de ne considérer que les configurations pour lesquelles la concentration de cœur est inférieure à 0,5 pour obtenir le profil de

concentration de l'état du bas. On procède de façon similaire pour l'état du haut en sélectionnant les configurations pour lesquelles la concentration de cœur est supérieure à 0,5. La figure (4.17) démontre la justesse de l'hypothèse faite. Si l'état du haut évolue peu avec  $\Delta\mu$  (figure (4.17b)), il n'en va pas de même pour l'état du bas (figure (4.17a)), pour lequel le profil de concentration évolue sensiblement, en particulier les concentrations des couches intermédiaires 4 à 6.

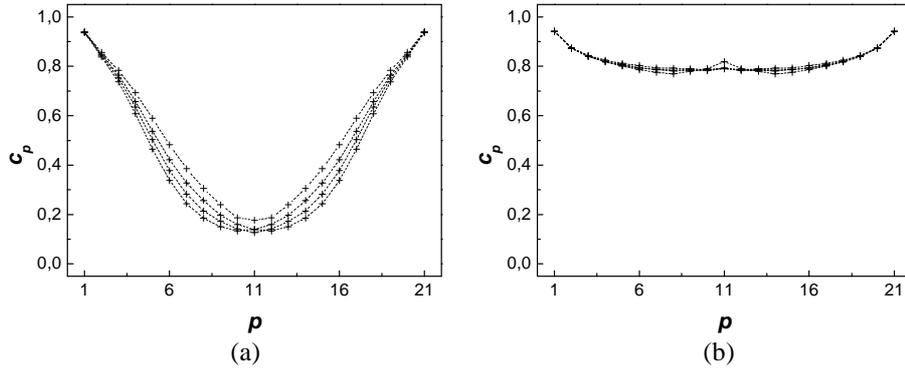


FIG. 4.17: Profils de concentration pour l'état riche en cuivre (a) et pour l'état riche en argent (b) pour le cuboctaèdre d'ordre 11 à 1500 K pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$  situées dans le domaine de l'équilibre dynamique. Les profils sont montrés le long d'un diamètre de l'agrégat :  $p = 1$  et 21 correspondent à la surface,  $p = 2$  et 20 à la couche 2 et  $p = 11$  au site central. De bas en haut,  $\Delta\mu = 539,4$ ;  $539,6$ ;  $539,8$  et  $540$  meV.

Définissons alors la variation relative :

$$\frac{\delta c_p^{bas}}{c_p^{haut} - c_p^{bas}} = \frac{c_p^{bas}(\Delta\mu) - c_p^{bas}(\Delta\mu_{bas})}{c_p^{haut}(\Delta\mu_{haut}) - c_p^{bas}(\Delta\mu_{bas})}, \quad (4.4)$$

où  $c_p^{bas}(\Delta\mu_{bas})$  est la valeur de  $c_p$  pour le profil du bas au tout début de l'équilibre dynamique ( $\Delta\mu_{bas} = 538$  meV) et  $c_p^{haut}(\Delta\mu_{haut})$  la valeur de  $c_p$  pour le profil du haut en fin d'équilibre dynamique ( $\Delta\mu_{haut} = 542$  meV). Cette variation relative est alors maximum pour les couches 4 et 5, ce qui explique les écarts à la linéarité observés pour ces couches sur la figure (4.15). Les portraits de phase sur la chaîne linéaire permettent d'illustrer la différence

entre l'état du haut et celui du bas. Lorsque  $\Delta\mu$  s'approche de  $\Delta\mu_c$  (par valeur inférieure), les portraits de phase évoluent, la boucle homoclinique attachée au point fixe métastable (concentration de cœur riche en argent) s'étendant progressivement vers le point fixe stable (concentration de cœur riche en cuivre) (figure (4.18a)) [75]. Ainsi, pour une valeur donnée de  $\Delta\mu$  proche de  $\Delta\mu_c$ , l'analyse en champ moyen prévoit l'existence de trois trajectoires, *i.e.* trois profils, correspondant à des extrema de l'énergie libre (figure (4.18b)).

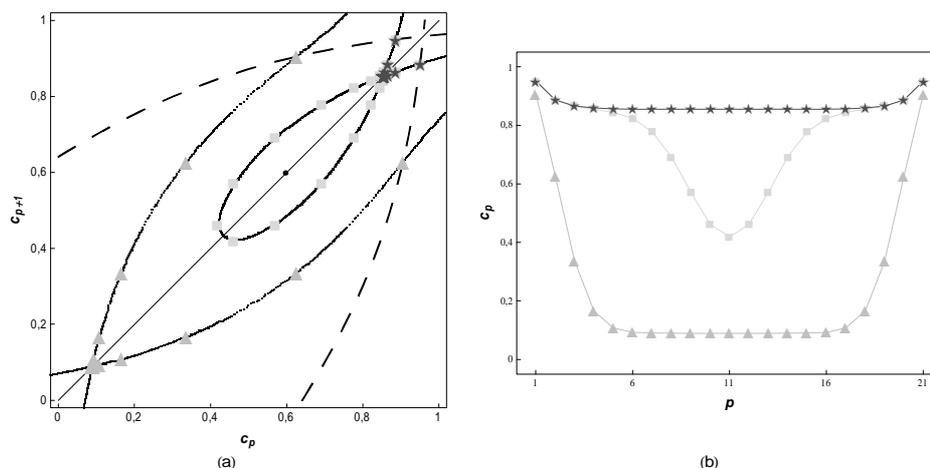


FIG. 4.18: Portrait de phase pour la chaîne linéaire de 21 sites pour  $\Delta\mu_c - \Delta\mu = 2,8$  meV à  $T/T_c = 0,75$  (cf. figure (4.9)) (a) et les trois profils extrémisant l'énergie libre (b).

Alors que le profil attaché à la boucle homoclinique correspond à une position de col, les deux autres profils correspondent à des états stables ou métastables. En faisant varier  $\Delta\mu$ , on obtient ainsi l'ensemble des profils montrés figure (4.19), où le niveau de gris permet de séparer les états stables (gris clair), métastables (gris foncé) et en position de col (noir). Notons que ces profils peuvent également être déduits de la résolution des équations de champ moyen dans l'ensemble canonique en explorant l'ensemble des concentrations nominales possibles de la chaîne, *i.e.* l'intervalle  $[0 : 1]$ , par exemple *via* un algorithme de résolution des équations cinétiques gouvernant l'évolution temporelle des concentrations (cf. (§1.2.2.3)).

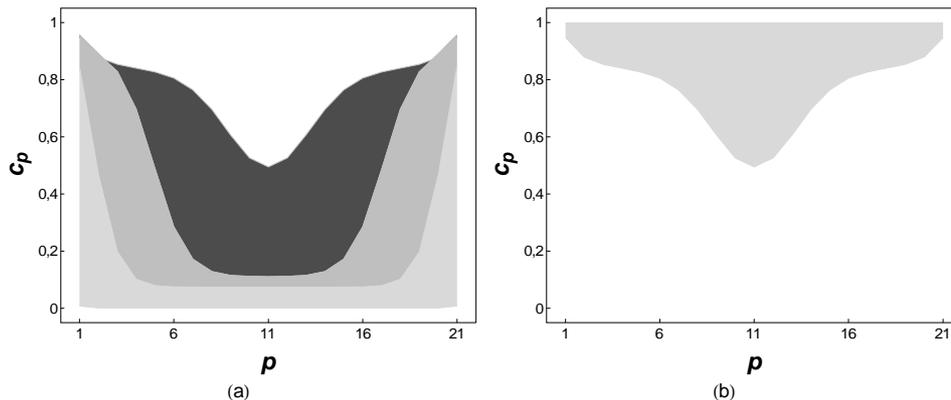


FIG. 4.19: Ensemble des profils obtenus dans l'ensemble canonique pour la chaîne linéaire de 21 sites à  $T/T_c = 0,75$  (cf. figure (4.9)) en faisant varier la concentration nominale sur toute la plage  $[0 : 1]$ . Profils attachés à l'état riche en cuivre (« état du bas » :  $c_{coeur} < 0,5$ ) (a); profils attachés à l'état riche en argent (« état du haut » :  $c_{coeur} > 0,5$ ) (b). Les états stables sont en gris clair, les états métastables en gris foncé et ceux correspondant à un col en noir.

Sur la figure (4.19), nous avons séparé les profils attachés à l'état du bas ( $c_{coeur} < 0,5$ , Fig.(4.19a)) de ceux attachés à l'état du haut ( $c_{coeur} > 0,5$ , Fig. (4.19b)). En raison du phénomène de prémouillage, les profils attachés à l'état du bas conduisent à des supports de valeurs possibles beaucoup plus larges que pour l'état du haut, spécialement pour les sites intermédiaires ( $p = 3$  à  $7$ ).

Pour une valeur donnée de  $\Delta\mu$ , le profil d'équilibre est la moyenne thermodynamique de l'ensemble de ces profils, *i. e.* chaque profil est pondéré par son facteur de Boltzmann qui dépend de  $\Delta\mu$  :  $\exp\left(\frac{-\Delta F(\Delta\mu)}{k_B T}\right)$  où  $\Delta F(\Delta\mu)$  est l'énergie libre du profil considéré, évaluée en champ moyen. Quand  $\Delta\mu$  se rapproche de  $\Delta\mu_c^\infty$ , la pondération des profils avec prémouillage augmente et conduit ainsi à une variation importante du profil attaché à l'état du bas, alors que le profil lié à l'état du haut reste quasi-constant sur la plage de variation de  $\Delta\mu$  considérée (figure (4.20)). La comparaison des figures (4.17) et (4.20) montre que cette approche très simple de chaîne linéaire finie traitée en champ moyen reproduit étonnement bien les

variations en fonction de  $\Delta\mu$  des profils du bas et du haut observées pour le cuboctaèdre par simulations Monte Carlo (figure (4.17)).

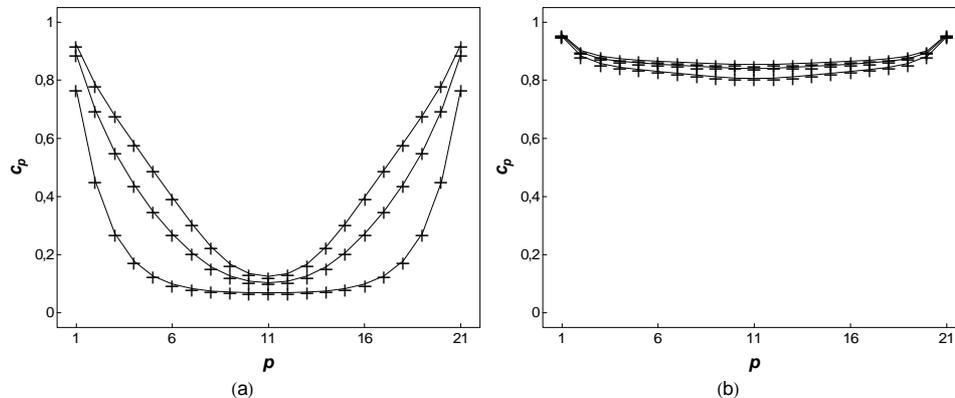


FIG. 4.20: Profils pour l'état riche en cuivre (a) et pour l'état riche en argent (b) pour la chaîne linéaire de 21 sites à  $T/T_c = 0,75$  (en champ moyen) pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$  proches de  $\Delta\mu_c$ . Ces profils sont obtenus comme moyenne thermodynamique, *i. e.* pondérée par les facteurs de Boltzmann, des profils obtenus en champ moyen dans l'ensemble canonique sur toute la plage de concentration (cf. figure (4.19)). Les profils liés à l'état riche en cuivre (resp. riche en argent) sont sélectionnés par le critère  $c_{coeur} < 0,5$  (resp.  $c_{coeur} > 0,5$ ). De bas en haut,  $\Delta\mu_c - \Delta\mu = 9,9$  meV, 2,8 meV et 0,12 meV.

*Les caractéristiques de ce 3<sup>ième</sup> stade lié à l'équilibre dynamique peuvent donc se résumer comme suit :*

- *le système oscille entre deux états, ce qui conduit à des DEC bimodales ;*
- *« l'état du haut » (correspondant à un cœur riche en argent et à un profil de ségrégation standard) évolue très peu avec  $\Delta\mu$  dans ce régime, ce qui est attendu si on se réfère à l'équivalent en volume (biphase entre deux états de concentrations constantes dans toute la lacune de miscibilité) ;*

- « l'état du bas » évolue en revanche significativement avec  $\Delta\mu$  dans ce régime, suivant en cela le comportement du régime 2 caractérisé par le prémouillage. Cet « état du bas » peut être considéré comme étant lui-même la somme pondérée d'états non mouillants et d'états pré-mouillants (avec changement de convexité des profils de concentration), voire d'états partiellement mouillants (avec palier de concentration riche en argent dans les profils de concentration) si l'agrégat est de plus grande taille, la pondération évoluant en faveur des profils pré-mouillants ou partiellement mouillants quand  $\Delta\mu$  augmente. Cela se traduit dans les DEC par un pic plus large pour l'état du bas que pour l'état du haut, en particulier pour les couches affectées par les phénomènes de pré-mouillage ou de mouillage partiel, i. e. les couches 4 à 8 dans le cas présent.

### 4.3 Etude à basse température ( $T \sim 0,65T_c$ )

Pour étudier comment varie la plage d'existence en  $c_{coeur}$  de l'équilibre dynamique en fonction de la température, équivalent du diagramme de phase pour un système infini, nous avons effectué des simulations à 1100 K ( $T/T_c \sim 0,65$ ). Les isothermes et les profils de concentration obtenus en augmentant progressivement  $\Delta\mu$  sont montrés figures (4.21) et (4.22). Les trois premières couches s'enrichissent totalement ( $c_1$ ) ou partiellement ( $c_2$  et  $c_3$ ) en argent avant que tout l'agrégat bascule dans un état quasi-pur en argent pour  $\Delta\mu = 531,7$  meV. Les profils de concentration montrent une évolution similaire à celle obtenue à 1500 K quand  $\Delta\mu$  augmente : tout d'abord profils de ségrégation standard, puis apparition du phénomène de pré-mouillage avec une partie concave au niveau des premières couches du profil. Le basculement complet de l'agrégat masque tout le régime de l'équilibre dynamique pour aboutir de nouveau à un profil de (très faible) ségrégation de l'agrégat riche en argent.

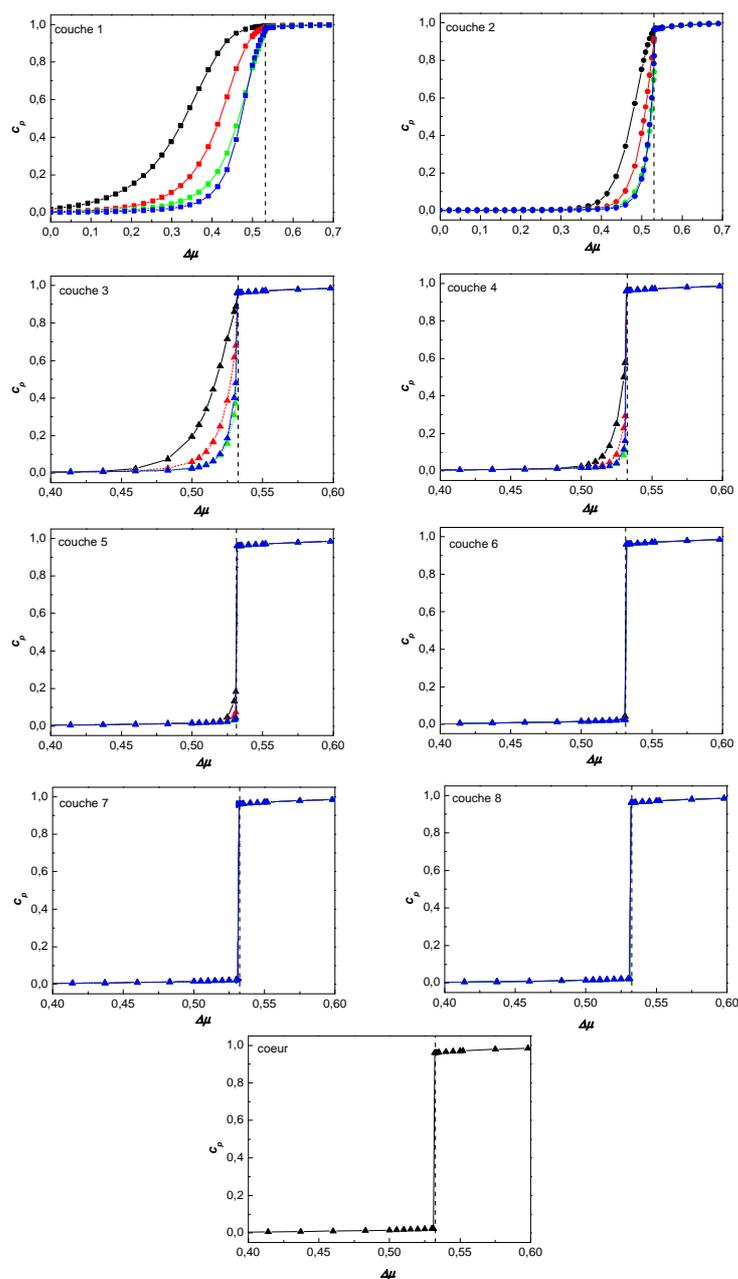


FIG. 4.21: Isothermes à 1100 K du cuboctaèdre d'ordre 11 donnant les concentrations des couches successives allant de la surface ( $p = 1$ ) au cœur ( $p = 9, 10$  et  $11$ ) obtenues en augmentant progressivement  $\Delta\mu$  (en eV). Pour chaque couche, on distingue les différents sites : sommets (noir), arêtes (rouge), facettes (100) (vert) et facettes (111) (bleu). Les lignes verticales en tiretés rappellent la valeur de  $\Delta\mu$  pour laquelle la concentration de l'agrégat bascule de riche en cuivre à riche en argent.

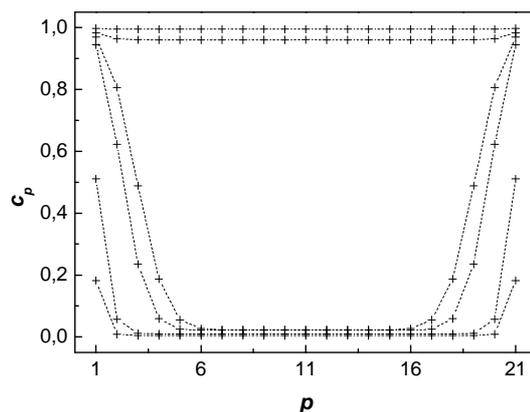


FIG. 4.22: Profils de concentration par couche à 1100 K du cuboctaèdre d'ordre 11 obtenus en augmentant progressivement  $\Delta\mu$ . De bas en haut,  $\Delta\mu = 390$  meV, 460 meV, 525 meV, 531 meV, 532 meV et 690 meV. Le profil est montré le long d'un diamètre de l'agrégat :  $p = 1$  et 21 correspondent à la surface,  $p = 2$  et 20 à la couche 2 et  $p = 11$  au site central.

La différence la plus notable avec les résultats obtenus à 1500 K est donc la non-observation d'un régime d'équilibre dynamique, malgré la finesse du pas en  $\Delta\mu$  (0,1 meV dans la zone concernée) et le nombre de pas MC ( $10^6$  macropas par valeur de  $\Delta\mu$  dans la plage concernée). L'explication la plus probable de cette absence d'apparition de l'équilibre dynamique est que le système comporte bien deux états dans une plage restreinte en  $\Delta\mu$  mais qu'il reste piégé dans son état initial jusqu'à ce que celui-ci devienne instable. Pour confirmer cette interprétation, nous avons effectué des simulations Monte Carlo en parcourant les isothermes en sens inverse, *i.e.* en partant d'un agrégat pur en argent et en diminuant progressivement  $\Delta\mu$ . La figure (4.23) montre les isothermes de la couche de cœur (couches 10 et 11) obtenues en augmentant et en diminuant  $\Delta\mu$ . On observe une hystérésis qui confirme l'existence de deux états sur une plage relativement large en  $\Delta\mu$  ( $515 \text{ meV} \leq \Delta\mu \leq 532 \text{ meV}$ ). L'état « du bas » correspond à une configuration cœur-coquille avec un cœur quasi pur en cuivre et une coquille de deux plans quasi-purs en argent, l'état « du haut » correspondant

lui à un agrégat pratiquement pur en argent.

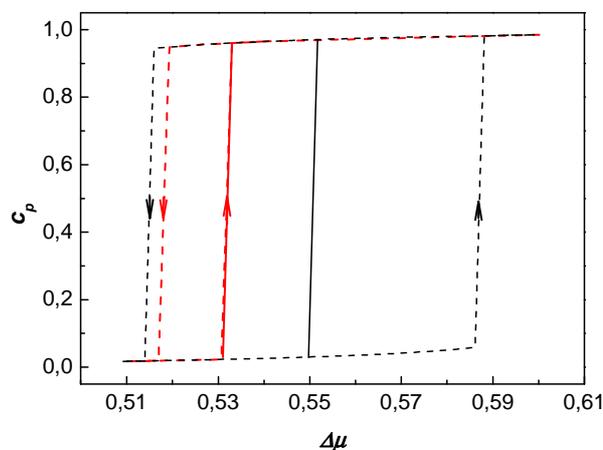


FIG. 4.23: Isothermes à 1100 K de la couche de cœur (site central et ses douze premiers voisins) du cuboctaèdre d'ordre 11 en fonction de  $\Delta\mu$  (en rouge) et comparaison avec l'isotherme d'un volume infini (noir). Les isothermes obtenues en augmentant ou en diminuant progressivement  $\Delta\mu$  sont en tiretés, alors que celles obtenues à partir d'une configuration initiale « mixte » (isothermes donnant l'état le plus stable) sont en trait plein. Pour l'agrégat, cette isotherme est pratiquement confondue avec celle obtenue par montée.  $\Delta\mu$  est exprimé en eV.

Pour déterminer la valeur où les deux états ont la même stabilité, *i.e.* la même énergie libre, nous avons effectué des simulations Monte Carlo en partant d'une configuration initiale « mixte » constituée d'une coquille de deux plans d'argent, la concentration de toutes les autres couches étant fixée à 0,5 avec une répartition aléatoire des atomes de chaque espèce. Dans le cas d'un volume infini, cette procédure permet de s'affranchir du phénomène d'hystérésis et de déterminer la valeur critique de  $\Delta\mu$  avec précision [95]. La figure (4.23) montre que l'isotherme ainsi obtenue pour les couches de cœur est identique à celle obtenue par montée, *i.e.* en augmentant progressivement  $\Delta\mu$ . Ceci s'explique par le fait que la coquille d'argent (présente lors de la montée d'isotherme) sert de germe pour faire apparaître l'état pratiquement pur en argent, alors qu'il n'y a pas de germe équivalent riche en cuivre pour

faire apparaître l'état « du bas » lors de la descente [96]. Ceci contraste avec le comportement des isothermes pour un volume infini, montrées également figure (4.23). Dans un tel cas, le cycle d'hystérésis est symétrique et le théorème des aires égales (ou la méthode décrite ci-dessus reposant sur une configuration initiale « mixte ») permet de déterminer  $\Delta\mu_c$ , ainsi que les limites de solubilité  $c_\alpha$  et  $c_\beta = 1 - c_\alpha$ .

Outre la différence sur la symétrie des cycles d'hystérésis, la figure (4.23) montre d'une part que les deux branches de l'isotherme du cœur de l'agrégat se superposent à celles du volume infini dans leur domaine de recouvrement et d'autre part que l'hystérésis est beaucoup plus étroite pour l'agrégat que pour le volume infini. Même si l'équilibre dynamique n'a pu être observé lors de ces simulations à  $0,65T_c$ , on peut raisonnablement penser qu'il doit être présent sur une plage très étroite en  $\Delta\mu$ , centrée sur la valeur de basculement  $\Delta\mu_c^N = 531,7$  meV. Au vu de la largeur de cette plage à 1500 K, environ 2 meV (cf. figure (4.14)), et compte tenu que cette largeur ne peut que diminuer quand  $T$  décroît en raison des poids de Boltzmann respectifs, on en conclut que l'équilibre dynamique à 1100 K a un domaine d'existence beaucoup plus limité ( $\ll 2$  meV) que la largeur du cycle d'hystérésis ( $\approx 15$  meV). Son observation nécessiterait des simulations à très grand nombre de pas ( $\gg 10^6$  pas) pour des valeurs de  $\Delta\mu$  proches de 531,7 meV, la précision exigée sur  $\Delta\mu$  pouvant descendre largement en dessous du dixième de meV. Ce type de calcul est donc très lourd et nous avons préféré les éviter, sachant que les valeurs caractéristiques de l'équilibre dynamique :  $\Delta\mu_c^N$ ,  $c_\alpha^N$  et  $c_\beta^N$ , peuvent être obtenues avec une précision très correcte par la méthode de la configuration initiale « mixte ».

Le tableau (4.1) résume ainsi les caractéristiques de l'isotherme de cœur du cuboctaèdre de 3871 atomes et les compare aux quantités équivalentes en volume, ainsi qu'à celles obtenues à 1500 K. Ce tableau met en évidence les deux points suivants :

- $\Delta\mu_c^N$  est plus petit que  $\Delta\mu_c$ , ce qui entraîne que  $c_\alpha^N < c_\alpha$  et  $c_\beta^N < c_\beta$ . Remarquons

ainsi que si les limites de solubilité conduisent à un diagramme de phase symétrique en volume, il n'en va pas de même pour l'agrégat du fait que  $c_\alpha^N \approx c_-(\Delta\mu_c^N)$  et  $c_\beta^N \approx c_+(\Delta\mu_c^N)$  en notant  $c_-(\Delta\mu_c^N)$  (respectivement  $c_+(\Delta\mu_c^N)$ ) la valeur de la branche basse (resp. haute) de l'isotherme pour le volume infini pour la valeur  $\Delta\mu_c^N$ .

- $\Delta\mu_c^N$  décroît quand la température diminue, alors que  $\Delta\mu_c (= \Delta\mu_c) = 552$  meV est indépendant de  $T$ .

|        |        | $c_\alpha$ | $c_\beta$ | $\Delta\mu_c^N$ |
|--------|--------|------------|-----------|-----------------|
| 1100 K | coeur  | 0,021      | 0,958     | 532             |
|        | volume | 0,025      | 0,975     | 552             |
| 1500 K | coeur  | 0,107      | 0,83      | 539,65          |
|        | volume | 0,130      | 0,87      | 552             |

TAB. 4.1: Caractéristiques de l'isotherme de la couche de cœur (site central et ses douze premiers voisins) et comparaison avec l'isotherme d'un volume infini à 1100 K et 1500 K. Pour l'agrégat à 1500 K,  $c_\alpha$  et  $c_\beta$  correspondent aux concentrations de cœur de début et de fin d'équilibre dynamique (ou, de façon pratiquement équivalente, à la concentration de cœur des deux états dans toute la plage de l'équilibre dynamique) et  $\Delta\mu_c^N$  est la valeur de  $\Delta\mu$  (en meV) au milieu de la plage de l'équilibre dynamique. Pour l'agrégat à 1100 K et pour le volume infini, ces quantités sont reliées au saut de l'isotherme en partant d'une configuration initiale mixte.

Ces deux points indiquent que la différence  $\Delta\mu_c - \Delta\mu_c^N$  est d'autant plus grande que la température est basse et que la taille de l'agrégat est petite. Nous allons détailler dans le paragraphe suivant ce que cette évolution signifie, en particulier pour la compétition entre le mouillage à partir de la surface et l'équilibre dynamique affectant les couches internes de l'agrégat, équivalent de la transition de phase du premier ordre liée à la lacune de miscibilité dans le cas du volume infini.

## 4.4 Influence de la taille et de la température sur la compétition mouillage / équilibre dynamique

L'étude d'une propriété en fonction de la taille est un point de passage quasi-obligé dans le domaine des agrégats [1], [2], [83]. Dans le cas présent, la question se pose de savoir comment on passe de l'absence de mouillage dans les agrégats étudiés ci-dessus à la présence d'une couche mouillante initiée à la surface, dont l'épaisseur diverge à l'approche de la limite de solubilité, dans le cas des alliages semi-infinis [87].

L'étude de la chaîne linéaire a mis en évidence l'importance de la différence ( $\Delta\mu_c - \Delta\mu_c^N$ ) dans la compétition entre mouillage et transition de phase (ou équilibre dynamique) du cœur. Nous avons donc calculé cette quantité en fonction du nombre de sites de l'agrégat pour deux températures (1100 K et 1500 K). Les valeurs de  $\Delta\mu_c^N$  ont été obtenues soit par observation directe de l'équilibre dynamique, soit par la méthode de la configuration initiale mixte décrite ci-dessus quand les temps de simulation ne permettent pas d'observer l'équilibre dynamique. Dans tous les cas, cela revient à considérer la valeur de  $\Delta\mu$  pour laquelle la concentration de cœur (définie sur les 13 sites formant les deux couches les plus centrales) est égale à 0,5. La figure (4.24a) présente la variation de  $\Delta\mu_c^N$  en fonction de  $N$  pour les deux températures étudiées. On observe une forte croissance de  $\Delta\mu_c^N$  aux petites tailles ( $N < 2000$ ), suivie d'une évolution beaucoup plus lente aux grandes tailles,  $\Delta\mu_c^N$  tendant asymptotiquement vers  $\Delta\mu_c$ . Comme mentionné précédemment et quelle que soit la taille,  $\Delta\mu_c^N$  est d'autant plus petit que la température est basse. Les résultats de la chaîne linéaire montrent que  $\Delta\mu_c - \Delta\mu_c^N$  varie en  $1/N_{chaîne}$  où  $N_{chaîne}$  est le nombre de sites de la chaîne. Si on associe le profil de concentration par couche, *i.e.* le long d'un diamètre de l'agrégat, à celui d'une chaîne, on s'attend donc à ce que cette quantité varie comme l'inverse du diamètre de l'agrégat, soit en  $1/N^{\frac{1}{3}}$ . La figure (4.24b) confirme pleinement cette hypothèse, excepté pour la plus petite

taille (55 atomes) pour laquelle les sites de cœur ont des liaisons entre premiers voisins avec les sites de la coquille et sont donc directement influencés par la ségrégation superficielle.

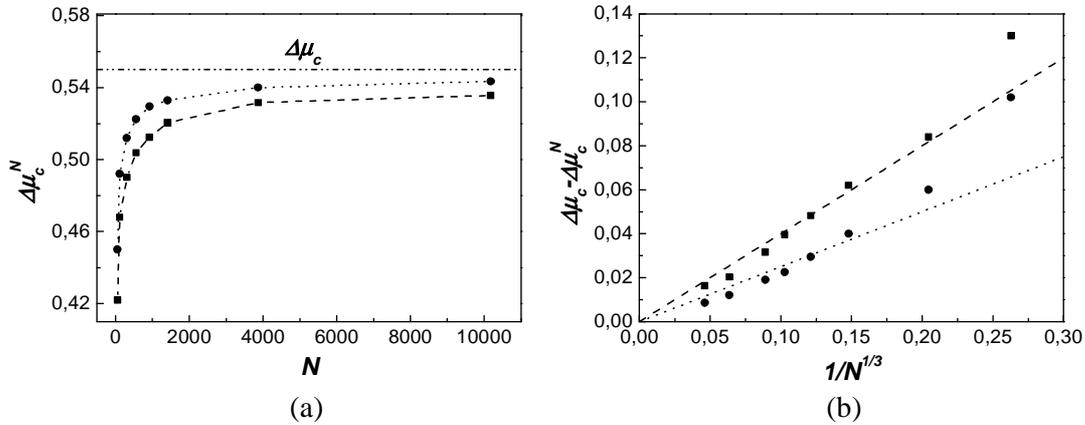


FIG. 4.24: Variation de la valeur critique  $\Delta\mu_c^N$  (en eV) en fonction du nombre  $N$  de sites du cuboctaèdre à 1100 K (carrés) et 1500 K (points) (a);  $\Delta\mu_c - \Delta\mu_c^N$  porté en fonction de  $1/N^{1/3}$  pour ces deux mêmes températures (b). Les traits sont juste un guide pour l'œil.

Dans le cadre de l'approximation de champ moyen, nous avons montré que l'épaisseur de la couche mouillante  $e$  pour une valeur de  $\Delta\mu$  fixée est de la forme :

$$e = -\xi \ln(\Delta\mu_c - \Delta\mu) + cte, \quad (4.5)$$

où  $\xi$  est la longueur d'atténuation. La constante est égale à  $\xi \ln\left(\frac{B}{\xi}\right)$ , où  $B$  est le facteur pré-exponentiel de la force répulsive entre la surface et l'interface phase mouillante / cœur, son expression étant donnée dans l'annexe B. L'épaisseur maximum de la couche mouillante est atteinte pour la valeur de  $\Delta\mu$  correspondant à l'apparition de l'équilibre dynamique du cœur, *i.e.* pour  $\Delta\mu_c^N$  :

$$e_{\max} = -\xi \ln(\Delta\mu_c - \Delta\mu_c^N) + cte. \quad (4.6)$$

En reportant dans l'équation (4.6) la relation  $\Delta\mu_c - \Delta\mu_c^N$  montrée figure (4.24b), on

obtient :

$$e_{\max} \equiv \frac{\xi}{3} \ln N. \quad (4.7)$$

La figure (4.25) illustre cette relation pour les deux températures étudiées. La croissance de l'épaisseur maximum de la phase mouillante avec la taille de l'agrégat est très lente. Ainsi, à 1500 K, pour chaque facteur 10 sur  $N$ , l'épaisseur maximum ne progresse que de 0,6 couches : il faut donc pas moins d'un facteur  $10^5$  sur  $N$  pour augmenter  $e_{\max}$  de seulement 3 couches ! A 1100 K, la progression est environ 4 fois plus faible, conduisant ainsi à un facteur  $10^{20}$  sur  $N$  pour augmenter  $e_{\max}$  de 3 couches.

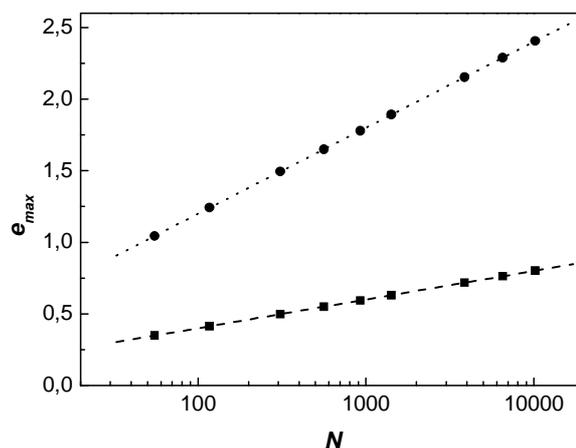


FIG. 4.25: Epaisseur maximum de la couche mouillante  $e_{\max}$  (exprimée en nombre de couches) selon l'Eq. (4.7) en fonction du nombre  $N$  de sites de l'agrégat (en échelle logarithmique) à 1100 K (carrés) et 1500 K (points).

La relation (4.7) permet de concilier la prédiction d'un mouillage incomplet pour les agrégats et l'observation d'un mouillage complet pour le cas d'un volume semi-infini dans le cadre du même modèle énergétique [87], [97, 98]. Quand  $N \rightarrow \infty$ , l'épaisseur mouillante tend bien vers l'infini (mouillage complet)... mais la convergence en  $\ln\left(N^{\frac{1}{3}}\right)$  est très lente.

Ceci exclut le fait de pouvoir observer des couches mouillantes de grande épaisseur dans des agrégats cuboctaédriques de quelques milliers à quelques millions d'atomes, du moins pour ceux pour lesquels l'approximation de réseau rigide ne constitue pas une approximation trop grossière, *i.e.* pour ceux pour lesquels la différence de taille entre les constituants n'induit pas d'effet important.

*Pour conclure ce chapitre consacré au lien entre ségrégation superficielle, mouillage et diagramme de phase du cœur de l'agrégat, nous proposons un résumé sous forme de schémas de l'évolution du profil de concentration en fonction de  $\Delta\mu$  pour  $T < T_c$  (figure (4.26)). Pour  $\Delta\mu$  croissant, on distingue :*

- *le stade de ségrégation standard, qui peut être forte quand l'élément ségrégeant est minoritaire (Fig. (4.26a)) ;*
- *le stade de prémouillage, avec apparition d'une partie concave dans le profil mais sans apparition d'un palier riche en l'élément ségrégeant (Fig. (4.26b)). Pour des agrégats de très grande taille, ce stade peut être suivi d'un stade de mouillage partiel avec apparition d'un tel palier (Fig. (4.26b')) ;*
- *le stade d'équilibre dynamique affectant toutes les couches internes, équivalent de la transition de phase liée à la lacune de miscibilité pour un cristal infini. Pour les agrégats de taille suffisamment petite pour qu'il n'y ait pas de palier de mouillage, l'état du bas évolue dans la plage de l'équilibre dynamique en fonction de  $\Delta\mu$ , alors que l'état du haut reste pratiquement constant (Fig. (4.26c et d)). Pour les agrégats de plus grande taille, il est raisonnable de penser que l'état du bas, correspondant à un profil de mouillage partiel, n'évolue que très faiblement dans la plage d'équilibre dynamique (Fig. (4.26c' et d')) ;*
- *le stade de ségrégation standard mais faible, quand l'élément ségrégeant est majoritaire (Fig. (4.26e)).*

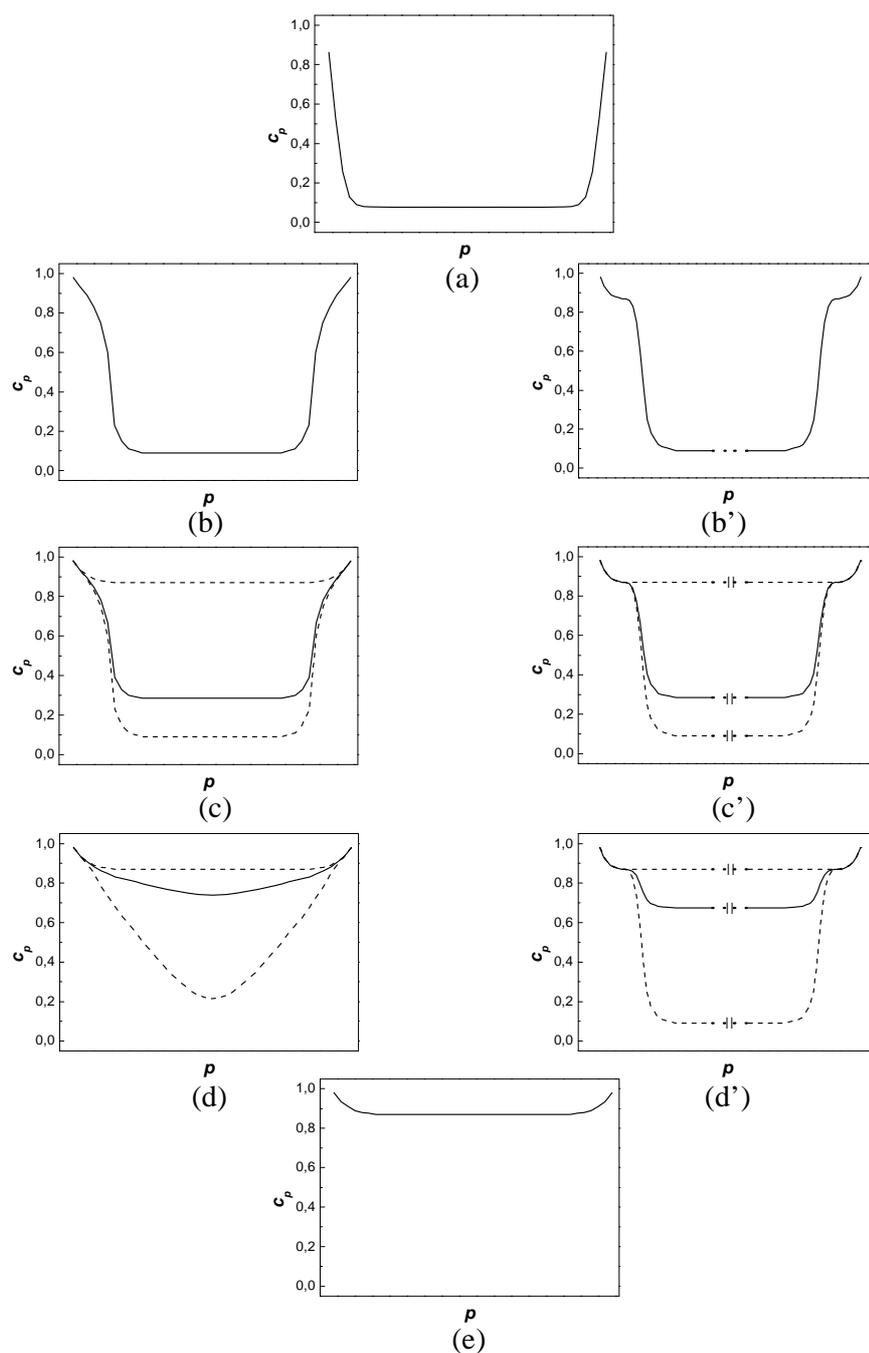


FIG. 4.26: Evolution schématique du profil de concentration quand  $\Delta\mu$  croît pour  $T < T_c$ . Profil de ségrégation standard (a), stade de pré-mouillage (b) puis de mouillage partiel pour les agrégats de taille suffisante (b'), stade de l'équilibre dynamique avec évolution de l'état du bas pré-mouillant (petits agrégats) (c, d) ou sans évolution de l'état du bas avec mouillage partiel (gros agrégats) (c', d') puis de nouveau profil de ségrégation standard (e).

Soulignons que cette synthèse est tirée des résultats de simulations MC dans l'ensemble pseudo grand canonique, où le nombre total d'atomes est fixé mais où le nombre d'atomes de chaque type est régi par la différence de potentiels chimiques entre les constituants  $\Delta\mu$ . Comment peut-on faire le lien entre les résultats de simulation obtenus dans cet ensemble pour un agrégat isolé et les observations expérimentales, en particulier en présence d'un équilibre dynamique ?

D'un point de vue expérimental, il est plus fréquent de caractériser une collection d'agrégats de distribution en taille aussi fine que possible avec une concentration nominale moyenne fixée. L'équilibre dynamique observé dans nos simulations dans l'ensemble grand canonique peut alors se traduire d'un point de vue expérimental :

- soit par un équilibre dynamique dans chacun des agrégats, mais cela nécessite un transport de matière important avec le réservoir (vapeur ou atomes déposés sur un substrat) pour autoriser de telles variations de concentration pour chaque agrégat. Or un tel transport de matière est peu probable en raison des limitations cinétiques.
- soit par l'apparition de deux classes d'agrégat, l'une correspondant à des agrégats dans l'état « du haut », l'autre à des agrégats dans l'état « du bas ». La proportion des deux classes d'agrégat dépend alors du réservoir avec lequel ces agrégats sont en équilibre.

En revanche, la question de l'équilibre d'un agrégat isolé de concentration fixée correspondant à la plage couverte par le régime d'équilibre dynamique reste ouverte. On peut penser que la phase superficielle riche en argent va s'étendre vers le volume, donnant lieu à un profil de concentration de type mouillant. L'étude dans l'ensemble grand canonique montre cependant qu'il ne s'agit alors pas de mouillage d'un point de vue thermodynamique mais plutôt de biphasage, même si l'allure des profils ne permet pas de faire la différence entre ces deux situations.

## Chapitre 5

### INFLUENCE DES RELAXATIONS : ÉTUDE DE L'ICOSAÈDRE

L'étude détaillée du cuboctaèdre d'ordre 11 sur réseau rigide a montré que l'annihilation de l'interface Ag/Cu se produit pour une valeur de  $\Delta\mu$  inférieure à celle où le régime mouillant serait apparu dans un milieu semi-infini. Cette annihilation conduit à un équilibre dynamique collectif affectant toutes les couches internes de l'agrégat, équivalent d'une transition de phase du premier ordre pour un système infini. L'apparition de l'équilibre dynamique empêche le mouillage et donc l'épaississement de la coquille dans « l'état du bas ».

L'intérêt d'étudier l'icosaèdre est venu de l'observation suivante. Contrairement au cuboctaèdre, l'icosaèdre ne s'appuie pas sur une structure cristalline. Une des conséquences est l'apparition d'une forte compression sur les sites centraux de l'icosaèdre. Pour un système présentant une différence de taille entre les deux constituants, l'occupation de ces sites par les atomes les plus gros devient donc défavorable. Ainsi, dans le système Cu-Ag, la surface de l'icosaèdre va être préférentiellement occupée par les atomes d'argent (comme pour le cuboctaèdre), alors que les sites centraux le seront par les (petits) atomes de cuivre (contrairement au cuboctaèdre où ces sites sont équivalents d'un point de vue cristallographique à ceux des couches intermédiaires). On peut alors penser que l'annihilation de l'interface Ag/Cu sera repoussée vers des valeurs plus élevées de  $\Delta\mu$ , permettant alors au mouillage par la phase riche en argent d'apparaître à la surface et de progresser quasiment jusqu'au cœur de l'icosaèdre.

Pour prendre en compte cet effet de compression des sites centraux de l'icosaèdre, nous avons entrepris une étude par simulations Monte Carlo autorisant la relaxation des positions

atomiques. Cette technique permet d’optimiser simultanément le profil de composition et la structure cristallographique.

Ce chapitre est organisé de la façon suivante. Nous présentons tout d’abord la technique des simulations Monte Carlo avec relaxations (§5.1). Nous décrivons par la suite les résultats obtenus pour la structure icosaédrique (§5.2). Au vu du caractère inattendu de ceux-ci, nous avons entrepris une analyse détaillée des différents ingrédients pouvant expliquer ces résultats (§5.3). Ceci nous a conduits à réintroduire le formalisme sur réseau, tout d’abord pour étudier une chaîne linéaire finie avec introduction d’un site central défavorable à l’argent (par analogie avec l’icosaèdre), puis des cuboctaèdres avec une ou plusieurs couronnes centrales modifiées pour les rendre défavorables à l’argent, toujours par analogie avec l’icosaèdre. Cette approche nous permettra non seulement de proposer une explication au comportement inédit observé pour l’icosaèdre mais également d’esquisser des scénarii inattendus pour des couches minces ou pour des agrégats dans d’autres systèmes que le système Cu-Ag.

## 5.1 Simulations avec relaxations

### 5.1.1 Modèle énergétique

Pour prendre en compte les relaxations atomiques dans les simulations Monte Carlo, il est nécessaire d’utiliser un potentiel interatomique. La pertinence des simulations dépend alors en bonne partie de la validité du potentiel interatomique utilisé. Pour les métaux de transition et les métaux nobles comme Cu, Ag ou Au, de nombreuses études ont démontré qu’il était nécessaire d’aller au-delà des potentiels de paires pour bien reproduire les propriétés de volume (en particulier les constantes élastiques) et de surface (relaxations et reconstructions) [99]. Ainsi, l’approche dite du second moment de la densité d’états électroniques traitée dans l’approximation des Liaisons Fortes, qui conduit à des interactions à

$N$ -corps, a déjà largement fait ses preuves dans la modélisation des ségrégations superficielle et intergranulaire [41, 63, 99]. Dans cette approche, l'énergie  $E_n$  sur un site  $n$  s'écrit comme la somme de deux termes :

- un terme attractif de bande, prenant en compte la largeur de la densité locale d'états électroniques et s'écrivant de la façon suivante [100, 101] :

$$E_n^b = - \left\{ \sum_{m \neq n} \xi_{ij}^2 \exp \left[ -2q_{ij} \left( \frac{r_{nm}}{r_0^{ij}} - 1 \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (5.1)$$

où les indices  $i$  et  $j$  précisent la nature chimique des atomes (Cu ou Ag) sur les sites  $n$  et  $m$ ,  $r_0^{ii}$  (respectivement  $r_0^{jj}$ ) correspond à la distance d'équilibre entre premiers voisins dans le métal pur  $i$  (resp.  $j$ ),  $r_0^{ij} = \frac{1}{2} (r_0^{ii} + r_0^{jj})$  et  $r_{nm}$  est la distance entre les sites  $n$  et  $m$ .  $\xi_{ij}$  est l'intégrale de saut effective entre les atomes  $i$  et  $j$ .

- un terme répulsif de type Born-Mayer dont l'expression est [100, 101] :

$$E_n^r = \sum_{m \neq n} A_{ij} \exp \left[ -p_{ij} \left( \frac{r_{nm}}{r_0^{ij}} - 1 \right) \right]. \quad (5.2)$$

Les paramètres du modèles ( $A_{ij}, p_{ij}, q_{ij}, \xi_{ij}$ ) sont ajustés pour reproduire les valeurs expérimentales de grandeurs physiques telles que l'énergie de cohésion, le paramètre de réseau et des constantes élastiques (module de compressibilité et module de cisaillement) pour les métaux purs et les énergies de mise en solution pour les paramètres d'alliage [86, 102].

Il est important de remarquer que la présence de la racine carrée dans le terme attractif (Eq. (5.1)) confère au potentiel interatomique un caractère non additif, autrement dit « à  $N$ -corps ».

### 5.1.2 Les simulations Monte Carlo avec relaxations

Rappelons que les simulations Monte Carlo consistent à échantillonner l'espace des phases en privilégiant les états à fort poids statistique dans la distribution d'équilibre [60]. Ces

états sont générés à l'aide d'une chaîne de Markov obtenue par l'algorithme classique de Metropolis [60, 103] comme dans l'étude sur réseau rigide. A partir d'une configuration initiale, l'agrégat est exploré site par site en proposant un des deux types d'événements élémentaires [63] :

- le changement de nature chimique du site considéré (de Cu en Ag ou inversement),
- un déplacement aléatoire de l'atome, l'amplitude du déplacement étant de l'ordre de grandeur de  $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ ,  $\langle u^2 \rangle$  étant le déplacement quadratique moyen à la température considérée.

Pour chaque proposition, la variation d'enthalpie du système,  $\Delta H$ , est calculée à l'aide du potentiel interatomique. La différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  permet de fixer la concentration nominale de l'agrégat. La probabilité d'acceptation d'une configuration est alors égale à :  $Min \left[ 1, \exp \left( -\frac{\Delta\Phi}{k_B T} \right) \right]$ , où :

$$\Delta\Phi = \Delta H - \Delta N_{Ag} \left[ \Delta\mu + \frac{3}{2} k_B T \ln \left( \frac{M_{Ag}}{M_{Cu}} \right) \right]. \quad (5.3)$$

La grandeur  $\Delta N_{Ag}$  est la variation du nombre d'atomes d'argent dans la proposition considérée ( $\Delta N_{Ag} = 0; \pm 1$ ) et  $\frac{M_{Ag}}{M_{Cu}}$  est le rapport des masses atomiques de l'argent et du cuivre. Le terme logarithmique dans  $\Delta\Phi$  est lié à la variation d'énergie cinétique lors du changement de nature chimique de l'atome. Pour faciliter d'éventuelles transitions structurales liées à la différence des rayons atomiques du cuivre et de l'argent, nous avons également mis en place des propositions de variation du volume total de l'agrégat par déplacement collectif de tous les atomes. Plus précisément, cette procédure consiste à proposer des homothéties de facteur  $\alpha$  sur les positions atomiques par rapport au barycentre de celles-ci. Pour cet évènement, on considère la forme suivante pour  $\Delta\Phi$  :

$$\Delta\Phi = \Delta H - N k_B T \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = \Delta H - 3N k_B T \ln(\alpha), \quad (5.4)$$

où  $\Delta H$  est la variation d'enthalpie due au changement de volume  $V$  entre l'état initial  $i$  et l'état final  $f$  et  $N$  est le nombre d'atomes de l'agrégat. Cependant il s'est avéré que ces propositions de variation de volume augmentaient le temps de calcul (d'environ 40%) sans conduire à une convergence plus efficace des simulations vers l'équilibre. Par ailleurs, nous avons systématiquement vérifié que les résultats obtenus étaient les mêmes, avec ou sans ces propositions de variation de volume.

En pratique, on propose successivement aux  $N$  atomes de l'agrégat  $n_c$  changements de nature chimique puis  $n_d$  déplacements individuels. L'ensemble de ces  $N(n_c + n_d)$  événements définit un pas Monte Carlo pour ces simulations. Dans la grande majorité des cas,  $n_c = n_d = 1$ , une simulation comprenant quelques dizaines à quelques centaines de milliers de pas, exceptionnellement quelques millions. Après élimination des premiers milliers de pas nécessaires pour atteindre l'équilibre, une moyenne sur l'ensemble des configurations obtenues permet alors d'accéder aux quantités d'équilibre, par exemple à la concentration sur chaque site ou aux caractéristiques cristallographiques de l'agrégat.

### 5.1.3 La structure icosaédrique

Rappelons que le cuboctaèdre est un amas construit sur un réseau cfc et délimité par une surface exposant à la fois des facettes triangulaires (111) et des facettes carrées (100). L'icosaèdre de Mackay est une structure pouvant se dériver du cuboctaèdre et possédant le même nombre d'atomes. La structure icosaédrique s'obtient en dilatant les distances intracouches d'environ 5% par rapport aux distances inter-couches dans le cuboctaèdre (voir annexe A) [104]. Cela conduit à distordre les facettes (100) de la surface du cuboctaèdre pour ne former qu'un type de facettes, à savoir des triangles équilatéraux. L'icosaèdre rigide ainsi construit correspond à une structure où les atomes, assimilés à des sphères, sont tangents le long des axes de symétrie cinq et espacés d'une distance de 1,05 fois leur diamètre,

perpendiculairement à cette direction. La structure icosaédrique présente une forte compression en son centre, ce qui conduit les atomes les plus petits (Cu dans le système Cu-Ag) à occuper préférentiellement les sites de cœur [53]. Rappelons que c'est cette compression qui défavorise l'icosaèdre aux grandes tailles d'agrégat au profit de structures s'appuyant sur le réseau fcc, telles que le cuboctaèdre ou le polyèdre de Wulff [53], [105, 106].

## 5.2 Isothermes pour l'icosaèdre d'ordre 11

### 5.2.1 Isothermes et hystérésis

La figure (5.1a) montre les isothermes obtenues à 500 K par simulation Monte Carlo avec relaxations en augmentant progressivement la valeur de  $\Delta\mu$  avec un pas en  $\Delta\mu$  de 50 meV et de 10 meV dans la zone sensible 460 – 490 meV. La température choisie, située à la moitié de l'eutectique de volume (1050 K), permet d'éviter à la fois les problèmes de convergence liés aux basses températures et les éventuels phénomènes de préfusion ou de fusion à haute température. Ces premiers calculs mettent en évidence un enrichissement progressif en argent de la couche 1, suivi d'une montée très raide de la concentration des couches 2 à 7, puis des montées successives des concentrations des couches 8 à 11 (Fig. (5.1a)). Pour détailler la montée des concentrations des couches 2 à 7 qui semble collective, nous avons relancé des simulations dans la plage en  $\Delta\mu$  correspondante avec un plus grand nombre de pas ( $5 \cdot 10^5$  pas par valeur de  $\Delta\mu$ ) et un balayage en  $\Delta\mu$  plus fin, aussi bien dans le sens des  $\Delta\mu$  croissants (traits continus et symboles pleins) que décroissants (tiretés et symboles vides) (Fig. (5.1b)).

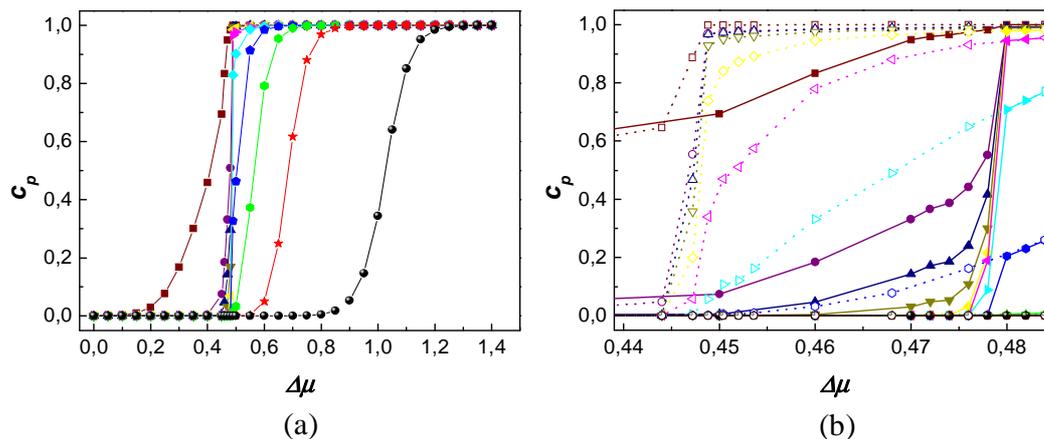


FIG. 5.1: Isothermes de ségrégation à 500 K pour l'icosaèdre d'ordre 11 obtenues (a) par  $\Delta\mu$  (en eV) croissant avec un pas en  $\Delta\mu$  de 50 meV; (b) en augmentant progressivement la valeur de  $\Delta\mu$  (traits continus et symboles pleins) ou en la diminuant (tiretés et symboles vides) avec un pas en  $\Delta\mu$  de 2 meV et  $5.10^5$  nombre de pas MC par valeur de  $\Delta\mu$ . Le code de couleur est le suivant :  $c_1$   $c_2$   $c_3$   $c_4$   $c_5$   $c_6$   $c_7$   $c_8$   $c_9$   $c_{10}$   $c_{11}$  .

Il apparaît clairement un cycle d'hystérésis qui affecte principalement les couches 2 à 7. Au sein du cycle d'hystérésis, ces couches sont dans un état pauvre en argent (ou riche en cuivre, état dit « du bas ») lorsque  $\Delta\mu$  croît et dans un état riche en argent (ou pauvre en cuivre, état dit « du haut ») lorsque  $\Delta\mu$  décroît. Le basculement entre les deux états a lieu vers  $\Delta\mu = 480$  meV à la montée et vers  $\Delta\mu = 450$  meV à la descente.

Il peut paraître surprenant d'observer dans un objet fini un cycle d'hystérésis, généralement lié à l'existence d'une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre, alors qu'il est établi qu'il n'existe pas de transition du 1<sup>er</sup> ordre dans un milieu fini. L'explication est la suivante : nos résultats montrent qu'il existe bien deux états pour l'agrégat sur une certaine plage de valeurs de  $\Delta\mu$ . Du fait que le nombre d'atomes de l'agrégat est fini, les poids de Boltzmann relatifs aux deux états sont de grandeur comparable sur une plage de  $\Delta\mu$  comprise dans la plage d'existence des deux états indiquée par le cycle d'hystérésis. Si la barrière énergétique

entre les deux états était suffisamment basse pour être franchie durant les simulations Monte Carlo, on observerait alors un équilibre dynamique, comme pour le cuboctaèdre dans le formalisme sur réseau (chapitre IV). Si la barrière est trop haute pour être franchie durant les simulations (cas présent), l'équilibre dynamique réel fait place à un cycle d'hystérésis durant les simulations, ce qui ne change rien quant à la démonstration de l'existence de deux états sur une plage restreinte en  $\Delta\mu$ .

Rappelons l'idée initiale qui a suscité cette étude de l'icosaèdre, à savoir l'occupation supposée des couches centrales par le cuivre en raison de la compression dont elles sont le lieu et l'apparition induite d'un mouillage par l'argent de la surface jusqu'au cœur du fait que l'interface Ag / Cu ne peut plus s'éliminer facilement.

Si la première hypothèse (occupation préférentielle des couches centrales par le cuivre) se révèle bien vérifiée (*cf.* Fig. (5.1a)), la seconde (progression du mouillage jusqu'au cœur) ne l'est pas et nous allons analyser par la suite la raison de ce comportement. La figure (5.1b) montre en effet que l'éventuel mouillage par l'argent progressant de la surface vers le cœur est interrompu par le saut collectif des concentrations des couches 2 à 7 (isotherme pour  $\Delta\mu$  croissant). Réciproquement, l'éventuel mouillage par le cuivre du cœur vers la surface est interrompu par le saut collectif des concentrations des couches 5 à 2 (isotherme pour  $\Delta\mu$  décroissant).

Afin de mieux analyser ces sauts en concentration et les configurations de l'agrégat s'y rattachant, nous les présentons successivement en détaillant d'abord l'isotherme obtenue pour  $\Delta\mu$  croissant puis celle obtenue pour  $\Delta\mu$  décroissant, en ayant encore affiné le pas en  $\Delta\mu$ .

### 5.2.2 Isothermes montantes : des structures encapuchonnées aux calottes sphériques.

La figure (5.2) présente les isothermes des différentes couches de l'agrégat obtenues en augmentant  $\Delta\mu$  tout en raffinant le pas en  $\Delta\mu$  (2 meV) dans la zone jouxtant le saut en concentration. Excepté l'isotherme de surface et celles des couches les plus centrales (de  $c_9$  à  $c_{11}$ ), toutes les isothermes présentent un saut en concentration dans le même intervalle de  $\Delta\mu$  (centré autour de 479 meV).

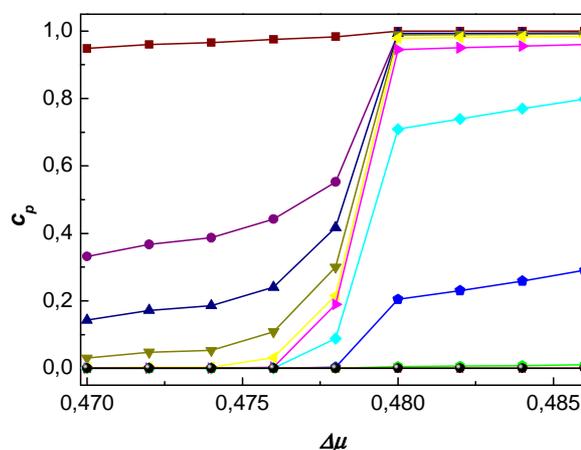


FIG. 5.2: Zoom des isothermes à 500 K de l'icosaèdre d'ordre 11 en augmentant progressivement la valeur de  $\Delta\mu$  (en eV) par pas de 2 meV. Le code de couleur est le suivant :  $c_1$   $c_2$   $c_3$   $c_4$   $c_5$   $c_6$   $c_7$   $c_8$   $c_9$   $c_{10}$   $c_{11}$ .

Pour les couches intermédiaires (typiquement de  $c_2$  à  $c_7$ ), la borne inférieure de ce saut augmente progressivement de 0,1 à 0,5 à l'approche de la surface.

Après le saut, les couches 7 et 8 ne sont que partiellement enrichies en argent : la concentration de la couche 7 est proche de 0,7 et celle de la couche 8 de 0,2. Rappelons de plus que l'enrichissement de ces couches, ainsi que celui des couches centrales (de  $c_9$  à  $c_{11}$ ), s'effectue alors de façon continue, comme le montre la figure (5.1a).

L'évolution des isothermes, couplée à l'analyse des différentes configurations de l'agrégat, permet de différencier quatre stades lors de la montée des isothermes :

- **Stade I** ( $\Delta\mu \leq 450$  meV). Il s'agit du stade de ségrégation superficielle usuelle, qui s'étend jusqu'à l'apparition du cycle d'hystérésis (cf. figure (5.1b)). La première couche de l'agrégat  $c_1$  s'enrichit en argent jusqu'à une concentration d'environ 0,7, alors que les autres couches restent pratiquement pures en cuivre. On retrouve la hiérarchie précédemment observée dans le cuboctaèdre avec un enrichissement préférentiel en argent des sommets suivis des arêtes et enfin des facettes comme le montre la figure (5.3).

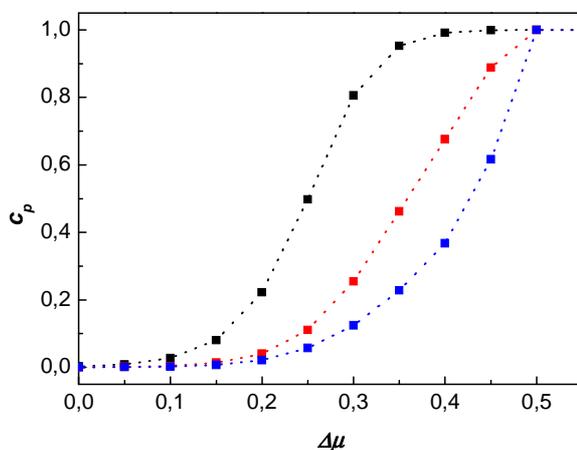


FIG. 5.3: Isothermes à 500 K de la couche 1 de l'icosaèdre d'ordre 11 en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV) en distinguant les sommets (en noir), les arêtes (en rouge) et les facettes (en bleu).

- **Stade II** ( $450 \text{ meV} \leq \Delta\mu \leq 474 \text{ meV}$ ). Ce stade, situé dans le cycle d'hystérésis, est caractérisé par l'enrichissement partiel en argent des couches 2 à 6, alors que la surface devient pure en argent (Fig. (5.1b) et Fig. (5.2)). La figure (5.4) présente des configurations instantanées et les configurations moyennes de ces couches intermédiaires pour  $\Delta\mu = 474$  meV. Contrairement à la surface où l'enrichissement procède de la hiérarchie sommet / arête / facette en raison des nombres de liaisons coupées respectifs, l'enrichissement des couches  $c_2$  à  $c_6$  s'effectue sous forme de «capuchons» riches en

argent couvrant tous les sommets de façon quasi-identique. Ces capuchons s'emboîtent d'une couche à l'autre et leur taille augmente à mesure que  $\Delta\mu$  croît. Ce stade peut être vu comme un stade de prémouillage, où ce qui est abusivement appelé la «phase encapuchonnée riche en argent» s'étend par la croissance des capuchons au sein de chaque couche et, d'une couche à l'autre, par l'emboîtement d'un nombre croissant de capuchons.

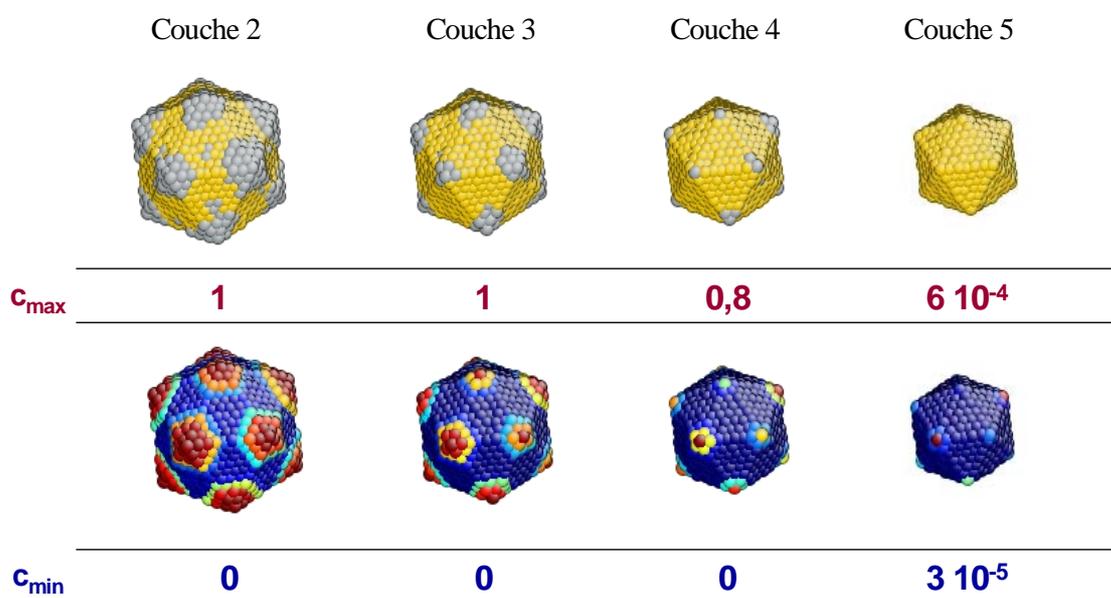


FIG. 5.4: Configurations instantanées (figures du haut) et configurations moyennes (figures du bas) des couches intermédiaires (2 à 5 de la gauche vers la droite) de l'agrégat à 500 K pour  $\Delta\mu = 474$  meV. Figures du haut : les atomes d'argent sont représentés en gris et ceux de cuivre en jaune. Figures du bas : les valeurs maximales (rouge) et minimales (bleu) du dégradé de couleur  des configurations moyennes des différentes couches sont indiquées au-dessus et en dessous de l'agrégat. Notez les changements d'échelle pour les configurations moyennes des différentes couches, notamment pour la couche 5.

- **Stade III** ( $474 \text{ meV} < \Delta\mu \leq 478 \text{ meV}$ ). Ce stade, situé juste avant le saut en concentration marquant la fin de l'hystérésis, est caractérisé par un phénomène de

coalescence entre les capuchons couvrant les sommets des couches intermédiaires. Ces capuchons, identiques les uns aux autres dans le stade précédent (Fig. (5.4)), deviennent dissemblables dans le stade III. Certains grossissent au détriment des autres, cela étant particulièrement visible pour les couches 2 et 3 à  $\Delta\mu = 476$  meV (figure (5.5)).

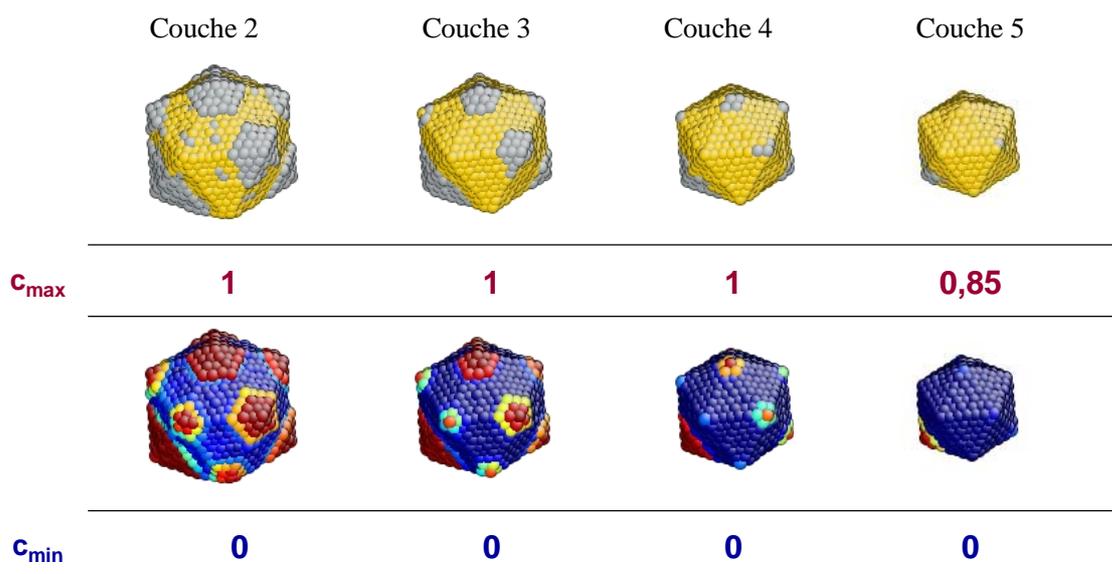


FIG. 5.5: Configurations instantanées (figures du haut) et configurations moyennes (figures du bas) des couches intermédiaires (2 à 5 de la gauche vers la droite) de l'agrégat à 500 K pour  $\Delta\mu = 476$  meV. Figures du haut : les atomes d'argent sont représentés en gris et ceux de cuivre en jaune. Figures du bas : les valeurs maximales (rouge) et minimales (bleu) du dégradé de couleur  des configurations moyennes des différentes couches sont indiquées au-dessus et en dessous de l'agrégat.

Cette coalescence se poursuit jusqu'à son stade ultime, où les petits capuchons disparaissent totalement au profit des plus gros, ces derniers coagulant entre eux pour former une calotte sphérique unique comme on peut le voir pour les couches 4 et 5 à  $\Delta\mu = 478$  meV (figure (5.6)).

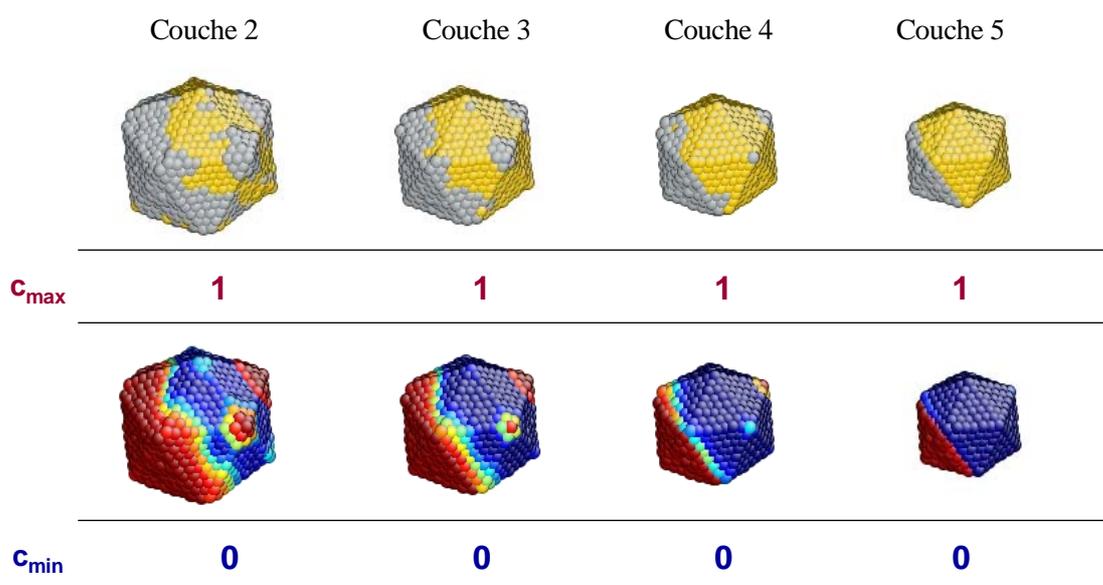


FIG. 5.6: Configurations instantanées (figures du haut) et configurations moyennes (figures du bas) des couches intermédiaires (2 à 5 de la gauche vers la droite) de l'agrégat à 500 K pour  $\Delta\mu = 478$  meV. Figures du haut : les atomes d'argent sont représentés en gris et ceux de cuivre en jaune. Figures du bas : les valeurs maximales (rouge) et minimales (bleu) du dégradé de couleur  des configurations moyennes des différentes couches sont indiquées au-dessus et en dessous de l'agrégat.

Sur cette figure, on observe que l'évolution vers une calotte sphérique n'est pas encore totalement achevée pour les couches 2 et 3. Notons que cette évolution est confrontée à des effets antagonistes, un capuchon pouvant initialement grossir dans l'étape de coalescence puis diminuer dans l'étape de coagulation s'il se trouve dans la partie de la couche opposée à la calotte sphérique. Une telle situation est clairement visible dans les couches 2 et 3 montrées figure (5.6), où le capuchon se trouvant dans la partie supérieure arrière droite de l'agrégat est appelé à disparaître, alors qu'il faisait partie des capuchons ayant crû dans l'étape de coalescence. Cela pose naturellement la question de savoir si les structures observées sont correctement équilibrées, même si

le nombre de pas de simulation peut être considéré comme élevé : 500000 pas MC avec un pas en  $\Delta\mu$  très fin (2 meV), ce qui implique que la simulation, pour une valeur de  $\Delta\mu$  donnée, part d'une configuration censée être déjà proche de l'équilibre.

L'évolution des concentrations instantanées en fonction du nombre de pas Monte Carlo pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$  permet de suivre la mise à l'équilibre du système. La figure (5.7) montre ainsi l'évolution de la concentration de la couche  $c_3$  en fonction du nombre de pas MC, ceci pour trois valeurs de  $\Delta\mu$  : 476, 478 et 480 meV. Bien que cette dernière valeur, qui correspond au saut de concentration, appartienne au stade suivant, elle se révèle particulièrement utile pour comprendre le régime III.

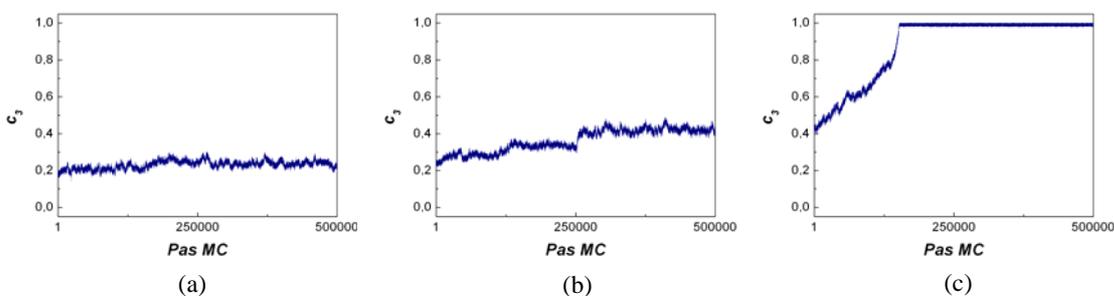


FIG. 5.7: Evolution de la concentration instantanée de la couche  $c_3$  à  $T = 500$  K en fonction du nombre de pas Monte Carlo (PMC) pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$  : 476 (a), 478 (b) et 480 meV (c).

Pour la première valeur de  $\Delta\mu$  (476 meV), la concentration  $c_3$  montre un léger décrochement au bout d'environ 150000 pas, passant de 0,2 à 0,24 (figure (5.7a)). Pour cette couche de 642 atomes, ce décrochement est dû à l'accroissement, pour trois capuchons, d'une rangée supplémentaire au niveau de leur base. Ainsi, cette valeur de  $\Delta\mu$  correspond au tout début de la disymétrisation des capuchons. Même si la concentration de la couche semble s'être stabilisée à la valeur de 0,24, il n'est pas exclu qu'une simulation plus longue d'un ou de plusieurs ordres de grandeur pourrait conduire à un accroissement plus prononcé de certains capuchons.

Cette éventualité est renforcée par l'analyse de l'évolution de  $c_3$  pour  $\Delta\mu = 478$  meV (Fig. (5.7b)). On observe des paliers qui correspondent aux stades successifs de l'extension de certains capuchons jusqu'à leur coagulation. Au vu des configurations moyenne et instantanée (en fin de simulation) de cette couche montrées Fig. (5.6), il est probable que des simulations de plus longue durée auraient conduit à la disparition des derniers capuchons isolés au profit de la calotte sphérique, cette configuration étant également celle des couches  $c_2$  à  $c_7$ . Dans cet état (rappelons qu'il ne s'agit que de l'état du bas du cycle d'hystérésis, l'état du haut étant détaillé dans le paragraphe consacré à l'isotherme obtenue en  $\Delta\mu$  décroissant), l'agrégat est alors formé d'une couche de surface  $c_1$  pure en argent, suivie d'une structure démixtée sous forme d'une calotte sphérique pure en argent couvrant une partie des couches  $c_2$  à  $c_7$ , et enfin d'un coeur constitué des couches  $c_8$  à  $c_{11}$  pur en cuivre. L'existence d'une telle structure démixtée dans les couches intermédiaires peut paraître très étonnante dans l'ensemble grand canonique. En effet, si les phases pure en argent et pure en cuivre de ces couches intermédiaires ont même énergie libre, une simulation dans l'ensemble grand canonique devrait conduire ces couches à osciller d'une phase à l'autre dans un équilibre dynamique (ou à être dans une seule de ces phases si la barrière d'énergie entre les deux phases est trop élevée pour être franchie durant les simulations) pour éviter ainsi la formation d'une paroi d'interphase. Cet argument classique ne s'applique probablement pas à un objet constitué de sites cristallographiquement hétérogènes, où les contraintes jouent de plus un rôle important en raison de la différence de taille entre Cu et Ag.

La figure (5.7c) montre l'évolution de la concentration instantanée de la couche  $c_3$  pour  $\Delta\mu = 480$  meV, valeur située juste après le saut de concentration. Bien qu'appartenant au régime suivant (stade IV décrit ci-dessous), cette valeur de  $\Delta\mu$  montre comment la calotte sphérique croît progressivement (sur les 150000 premiers pas de la simulation)

pour conduire à des couches  $c_2$  à  $c_6$  pures en argent (figure (5.2)). Notons que cette mise à l'équilibre est très lente par rapport aux régimes I et II, pour lesquels l'équilibre ne nécessite que quelques dizaines de milliers de pas MC.

Nous ne pouvons donc pas exclure que l'évolution lente par paliers observée à 478 meV (qui conduit à la formation de la calotte sphérique avec quelques capuchons résiduels) ne puisse pas aboutir à l'état observé à  $\Delta\mu = 480$  meV, où la calotte sphérique fait place à une configuration dite en « noyau de cerise », où la majeure partie de l'agrégat est pure en argent (couches  $c_1$  à  $c_6$ ), les couches centrales (de  $c_9$  à  $c_{11}$ , le « noyau de cerise ») étant pures en cuivre. La vérification de la stabilité réelle de la structure à calotte sphérique dans l'ensemble grand canonique nécessiterait donc des simulations supplémentaires de durée beaucoup plus longue. Nous reviendrons cependant sur les implications des présents résultats quand nous les comparerons aux observations expérimentales et aux résultats pouvant être obtenus dans l'ensemble canonique (où la concentration nominale de l'agrégat est fixée).

- **Stade IV** ( $\Delta\mu \geq 480$  meV). Ce stade, qui commence juste après le saut de concentration et qui est donc situé en dehors du cycle d'hystérésis, correspond au rétrécissement progressif du « noyau de cerise » au fur et à mesure que  $\Delta\mu$  augmente. L'agrégat est désormais riche en argent ( $c_{nom} > 0,96$ , valeur calculée juste après le saut) et les configurations obtenues résultent d'une ségrégation de cuivre au cœur d'un agrégat riche en argent. Rappelons que cette forte ségrégation du cuivre dans les couches centrales  $c_9$  à  $c_{11}$  est due à l'existence d'une contrainte de compression importante sur ces sites [62]. La montée successive (de type « couche par couche ») des isothermes sur ces trois couches reflète la hiérarchie des enthalpies de ségrégation, elle-même parfaitement corrélée à la hiérarchie des contraintes sur ces trois couches (tableau (5.1)) [62]. Précisons que les valeurs reportées dans le tableau (5.1) sont obtenues à 0 K dans la

limite infiniment diluée en cuivre.

|                        | $c_9$ | $c_{10}$ | $c_{11}$ |
|------------------------|-------|----------|----------|
| $\sigma$ (GPa)         | 11    | 18       | 37       |
| $\Delta H^{seg}$ (meV) | -280  | -460     | -930     |

TAB. 5.1: Contrainte et enthalpie de ségrégation calculées à 0 K pour les trois couches de cœur  $c_9$ ,  $c_{10}$  et  $c_{11}$  dans l'icosaèdre pur en argent. Une valeur positive de  $\sigma$  indique une contrainte en compression et une valeur négative de  $\Delta H^{seg}$  une enthalpie favorable à la ségrégation du cuivre.

Juste après le saut, les couches  $c_7$  et  $c_8$  jouent le rôle d'interface entre la «cerise» pratiquement pure en argent (couches  $c_1$  à  $c_6$ ) et son «noyau» quasi-pur en cuivre (couches  $c_9$  à  $c_{11}$ ). Ces couches d'interface présentent des fluctuations de concentration beaucoup plus importantes que leurs couches adjacentes ( $c_6$  et  $c_9$ ), comme le montre la figure (5.8).

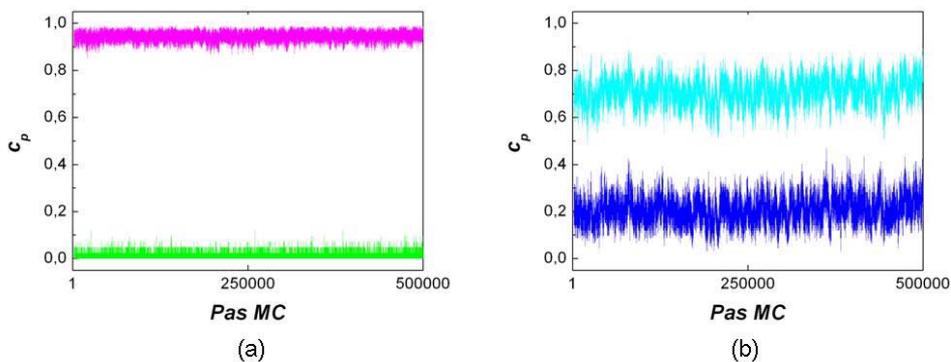


FIG. 5.8: Evolution de la concentration instantanée des couches 6 et 9 (a) et 7 et 8 (b) à  $T = 500$  K en fonction du nombre de pas Monte Carlo (Pas MC) pour  $\Delta\mu = 482$  meV. Le code de couleur est le suivant :  $c_6$   $c_7$   $c_8$   $c_9$ .

Ces fluctuations peuvent indiquer la présence d'un équilibre dynamique dans chacune de ces couches. L'analyse de la configuration moyenne et des configurations instanta-

nées de la couche 7 à  $\Delta\mu = 482$  meV (Fig. (5.9)) montre des analogies entre cette situation et celle rencontrée à la surface du cuboctaèdre à 300 K. Dans les deux cas, toutes les facettes d'un même type (pour l'icosaèdre, il n'y en a que d'un type) ont même concentration moyenne mais les concentrations instantanées peuvent être très différentes d'une facette à l'autre. Si nous avons mis en évidence un équilibre dynamique pour la surface du cuboctaèdre en analysant les fluctuations de concentration pour une facette donnée, nous n'avons pas mené une telle analyse pour les couches  $c_7$  et  $c_8$  de l'icosaèdre. Cependant, l'observation de facettes quasi pures en argent d'une part et quasi pures en cuivre d'autre part dans la configuration instantanée montrée figure (5.9) laisse présager l'existence d'un équilibre dynamique individuel par facette.

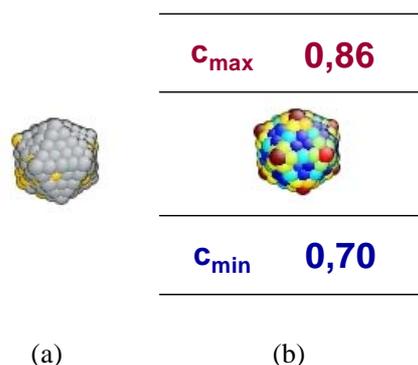


FIG. 5.9: Configuration instantanée (a) et configuration moyenne (b) de la couche 7 de l'agrégat à 500 K pour  $\Delta\mu = 482$  meV. En (a), les atomes d'argent sont représentés en gris et ceux de cuivre en jaune. En (b), les valeurs maximale (rouge) et minimale (bleu) du dégradé de couleur  de la configuration moyenne sont indiquées au-dessus et en dessous de l'agrégat. Notez l'amplitude restreinte de l'échelle utilisée pour la concentration moyenne.

Une étude détaillée de ce point fait partie des perspectives de ce travail, sachant que le choix d'une température plus basse pour se placer nettement en-dessous de la température critique 2D d'une facette d'icosaèdre serait sans doute judicieux. Ajoutons qu'un tel équilibre dynamique individuel par facette a tout récemment été mis en évidence dans le même système

Cu-Ag, lors d'une simulation à plus basse température (75 K) portant sur la surface d'un icosaèdre de 309 atomes [107], surface qui contient le même nombre d'atomes (162) que la couche 7 de l'icosaèdre étudié dans ce travail.

### 5.2.3 Isothermes descendantes : quand l'enrichissement en cuivre part du cœur

Les isothermes montantes (obtenues par  $\Delta\mu$  croissant) ont été décrites comme un enrichissement en argent partant de la surface et progressant sous forme de capuchons sur les couches intermédiaires ( $c_2$  à  $c_5$ ) avec possibilité d'observer une structure à calotte sphérique juste avant le saut de concentration ( $\Delta\mu \approx 480$  meV), qui fait basculer l'agrégat d'une concentration nominale riche en cuivre à une concentration nominale riche en argent.

En retour, les isothermes descendantes (obtenues par  $\Delta\mu$  décroissant) peuvent être vues comme un enrichissement en cuivre partant du site central et gagnant progressivement les couches de cœur ( $c_{10}$  à  $c_6$ ) avant le saut de concentration ( $\Delta\mu \approx 450$  meV), qui fait basculer l'agrégat d'une concentration nominale riche en argent à une concentration nominale riche en cuivre (Fig. (5.10)).

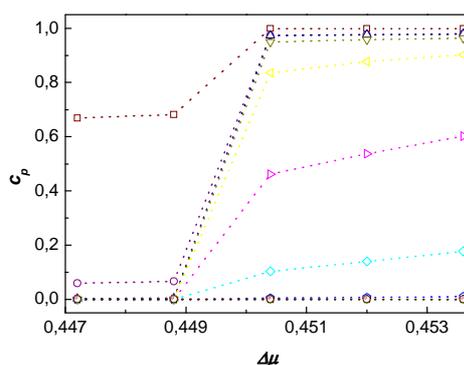


FIG. 5.10: Zoom des isothermes à 500 K de l'icosaèdre d'ordre 11 obtenues en diminuant progressivement la valeur de  $\Delta\mu$  (en eV) par pas de 1,6 meV. Le code de couleur est le suivant :

$c_1$   $c_2$   $c_3$   $c_4$   $c_5$   $c_6$   $c_7$   $c_8$   $c_9$   $c_{10}$   $c_{11}$  .

Après ce saut, seule demeure la forte ségrégation superficielle en argent déjà décrite comme le stade I dans les isothermes de montée. Si on fait le parallèle entre les isothermes de montée et de descente, on peut se demander si la progression de l'enrichissement en cuivre sur les couches  $c_8$  à  $c_6$  au sein du cycle d'hystérésis se fait *via* :

- des structures encapuchonnées,
- une structure à calotte sphérique,
- un équilibre dynamique (individuel ou collectif) sur ces couches.

Pour répondre à cette question, nous présentons figure (5.11) les configurations moyennes et instantanées de la couche 6 pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$  situées avant le saut (dans le sens de la descente).

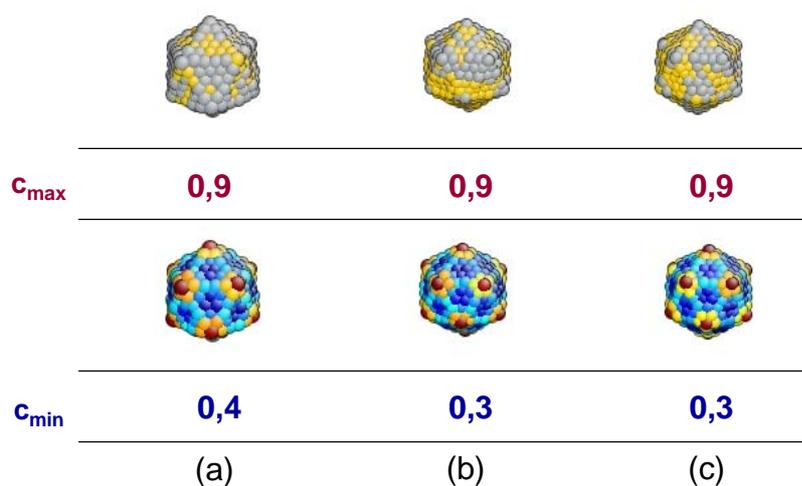


FIG. 5.11: Configurations instantanées (avec Cu en jaune, Ag en gris) et moyennes (avec l'échelle de couleur :  $c_{\max}$    $c_{\min}$ ) de la couche 6 à  $T = 500$  K lors de la descente pour trois valeurs de  $\Delta\mu$  : 453,6 (a), 452 (b) et 450,4 meV (c).

La couche est hétérogène, les facettes étant riches en cuivre alors que des capuchons riches en argent et de taille restreinte couvrent tous les sommets de façon identique. Quand on se rapproche du saut de concentration des isothermes de descente, les facettes s'enrichissent de

plus en plus en cuivre alors que les capuchons n'évoluent pratiquement pas.

Par ailleurs, cette couche, ainsi que la couche 7, sont les deux couches dont la concentration varie le plus fortement lors de la descente au sein du cycle d'hystérésis (Fig. (5.1b)). Elles présentent des fluctuations de concentration supérieures à celles des autres couches, situation très comparable à celle observée pour les couches 7 et 8 après le saut lors de la montée (Fig. (5.8)). La figure (5.11) indique de grandes fluctuations de concentration instantanée d'une facette à l'autre de la couche 6 pour les différentes valeurs de  $\Delta\mu$  avant le saut. En l'absence d'une analyse détaillée des DEC par facette, il n'est cependant pas possible de démontrer l'existence d'un équilibre dynamique individuel pour chacune des facettes de cette couche, équilibre dynamique dont l'existence est cependant très probable à plus basse température.

Par ailleurs, nous avons remarqué une évolution originale de l'enrichissement des sommets par rapport aux facettes. Les couches très concentrées en argent ont des sommets appauvris en argent (couche 4, figure (5.12)), alors que les couches pauvres en argent ont des sommets enrichis en argent (couche 6, figure (5.12)).

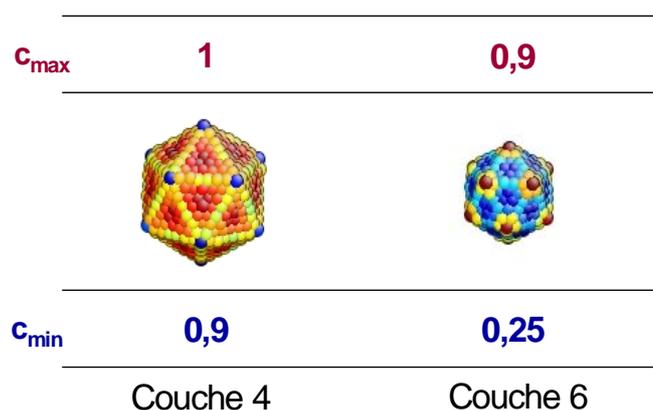


FIG. 5.12: Configurations moyennes des couches intermédiaires  $c_4$  et  $c_6$  (avec l'échelle de couleur  $c_{\max}$    $c_{\min}$ ) de l'agrégat à  $T = 500$  K lors de la descente pour  $\Delta\mu = 450,4$  meV.

Une évolution similaire est également observée pour la couche 2 de part et d'autre du saut en concentration lors de la descente (figure (5.13)). Ces hétérogénéités de concentration ne sont pas liées au nombre de liaisons coupées, contrairement à la hiérarchie sommet / arêtes / facettes observée pour la ségrégation dans la couche de surface. Elles proviennent probablement des contraintes engendrées par la différence des rayons atomiques entre l'argent et le cuivre.

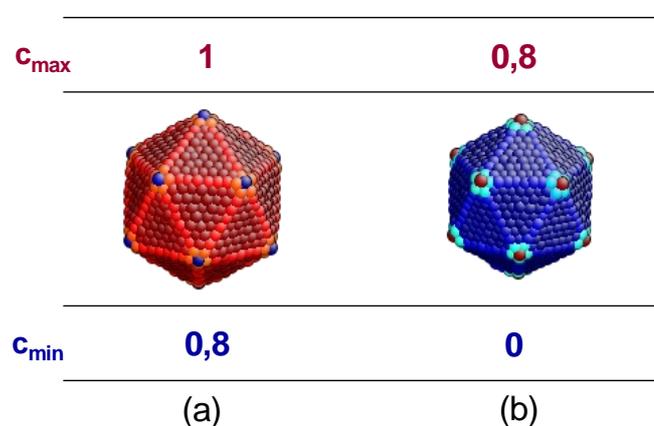


FIG. 5.13: Configurations moyennes de la couche  $c_2$  (avec l'échelle de couleur  $c_{\max}$   $c_{\min}$ ) de l'agrégat à  $T = 500$  K lors de la descente de part et d'autre du saut de concentration pour  $\Delta\mu = 450,4$  meV (a) et  $448,8$  meV (b).

Si on compare les microstructures observées lors des isothermes montantes et descendantes dans le cycle d'hystérésis, on observe des différences importantes :

- Pour les isothermes montantes, la croissance de la couche d'argent à partir de la surface se fait par le développement de capuchons couvrant les sommets des couches sub-superficielles (figure (5.14a)). En se rapprochant du saut (montant) de concentration, les capuchons se disymétrisent pour conduire à une structure en calotte sphérique (figure (5.14b)). Après le saut, la structure redevient quasi-sphérique (figure (5.14c)) et l'enrichissement en argent se produit par déplacement progressif de l'interface Ag / Cu

vers les couches centrales, les couches d'interface étant probablement le lieu d'un équilibre dynamique individuel par facette à suffisamment basse température.

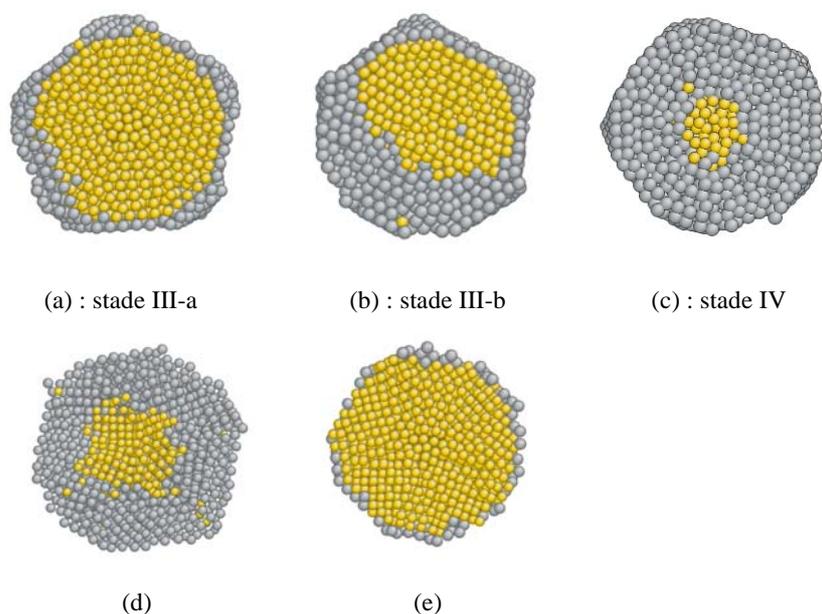


FIG. 5.14: Coupes transversales de configurations instantanées de l'agrégat à 500 K à la montée pour  $\Delta\mu = 476$  (a), 478 (b) et 480 meV (c) et à la descente pour  $\Delta\mu = 450,4$  (d) et 448,8 meV (e).

- Pour les isothermes descendantes, la croissance de la couche de cuivre à partir du cœur se fait par déplacement progressif de l'interface Cu / Ag (celle-ci passe de la couche 7 à la couche 6 au sein du cycle d'hystérésis, figure (5.14d)). Ce mécanisme est identique à celui observé pour les isothermes (montantes ou descendantes) après le saut en montée des concentrations. Les couches d'interface sont hétérogènes avec des capuchons de taille restreinte riches en argent et des facettes montrant de grandes fluctuations de concentration instantanée et étant probablement le lieu d'un équilibre dynamique touchant chaque facette individuellement.

L'origine de la dissymétrie entre les isothermes montantes et descendantes est probablement à rechercher dans les deux facteurs suivants :

- La taille des couches incriminées : pour la montée, il s'agit des couches extérieures ( $c_2$  à  $c_4$ ) de plus grande taille (de 800 à 500 atomes) que les couches concernées lors de la descente :  $c_6$  (250 atomes) et  $c_7$  (160 atomes). Cela permet aux capuchons couvrant les sommets des couches impliquées de se développer durant la montée d'isotherme.
- La symétrie quasi-sphérique imposée par la croissance à partir d'un cœur sphérique riche en cuivre pour les agrégats riches en argent (descente). Pour la montée, la symétrie sphérique de la surface riche en argent représente une contrainte moins forte pour la croissance ultérieure, la structure à calotte sphérique apparaissant alors pour minimiser l'aire d'interface entre Ag et Cu. Notons que cette structure à calotte sphérique d'argent dans un agrégat riche en cuivre ne peut pas avoir d'équivalent pour un agrégat riche en argent avec la contrainte de conserver un cœur sphérique riche en cuivre. Rappelons que cette contrainte provient des fortes enthalpies de ségrégation favorables au cuivre sur ces couches de cœur, enthalpies elles-mêmes provenant des contraintes liées à la géométrie de l'icosaèdre et de la différence de taille entre Cu et Ag.

Les prédictions des microstructures obtenues dans nos simulations peuvent-elles se comparer à des observations expérimentales ? Pour ce faire, il est important de spécifier les conditions d'obtention des agrégats et de leur mise à l'équilibre. En particulier, peut-on considérer que la concentration nominale des agrégats reste constante durant leur mise à l'équilibre (ce qui les fait rentrer dans le cadre de l'ensemble canonique) ou y a-t-il mise à l'équilibre par rapport au milieu extérieur (vapeur, atomes déposés sur un substrat, ...), ce qui autorise des variations de concentration nominale et relève alors de l'ensemble grand canonique ? En l'absence d'informations expérimentales sur le suivi des cinétiques de mise à l'équilibre, il est difficile de répondre à cette question même s'il semble probable que les observations expérimentales relèvent plus de l'ensemble canonique (concentration nominale fixée) que de l'ensemble grand canonique (différence de potentiels chimiques fixée).

Nos résultats étant obtenus dans l'ensemble grand canonique, comment peut-on en déduire les comportements dans l'ensemble canonique ? Il n'y a naturellement aucun problème pour les valeurs de  $\Delta\mu$  pour lesquelles il n'existe qu'un seul état. Pour les valeurs de  $\Delta\mu$  situées dans le cycle d'hystérésis, avec donc l'existence de deux états, la thermodynamique d'équilibre des objets de taille finie dans l'ensemble grand canonique prévoit un équilibre dynamique entre ces deux états, les probabilités d'être dans chacun de ces états étant reliées à leur poids de Boltzmann. Rappelons que le fait d'avoir obtenu un cycle d'hystérésis plutôt qu'un équilibre dynamique dans les simulations Monte Carlo est dû à une barrière d'activation trop élevée pour pouvoir être franchie sur le nombre de pas effectués durant ces simulations.

Les sauts de concentration limitant le cycle d'hystérésis ouvrent un gap de concentration nominale, en l'occurrence entre 0,4 (concentration nominale juste avant le saut de montée) et 0,9 (concentration nominale juste avant le saut de descente). Pour ces concentrations, l'équilibre dans l'ensemble canonique conduit nécessairement à des configurations différentes de celles observées dans l'ensemble grand canonique. Il semble donc exclu qu'on puisse les obtenir à partir de nos simulations.

Néanmoins, une analyse détaillée de l'évolution des concentrations en fonction du nombre de pas MC lors des sauts à la montée et à la descente se révèle très fructueuse de ce point de vue. La figure (5.15) montre en effet une différence notable de comportement entre les sauts à la montée et à la descente. A la descente (Fig. (5.15b)), le saut a lieu sur quelques pas MC alors qu'à la montée (Fig. (5.15a)) l'évolution est beaucoup plus progressive et se fait sur environ 200000 pas MC. Cette évolution progressive s'achève par un changement beaucoup plus brutal aux alentours du 200000<sup>ième</sup> pas (correspondant à un saut de concentration nominale entre 0,76 et 0,96).

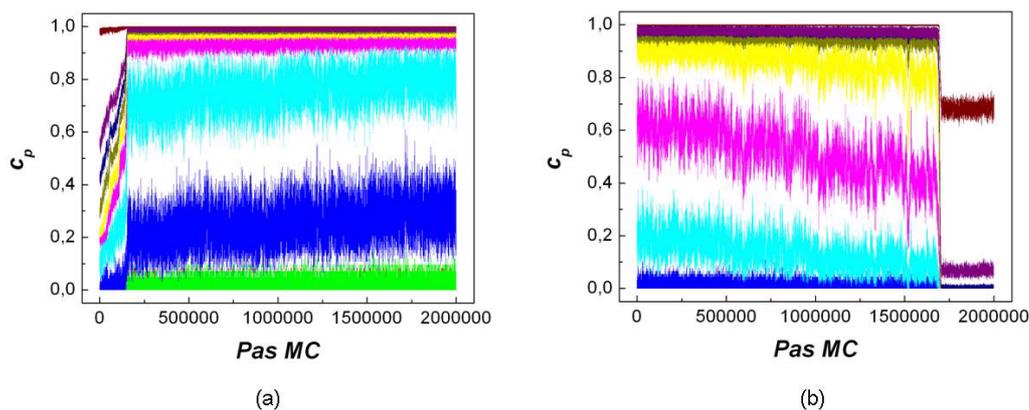


FIG. 5.15: Evolution des concentrations en fonction du nombre de pas MC lors de la montée (500000 pas par valeur de  $\Delta\mu$  et 4 valeurs de  $\Delta\mu$  mises bout à bout : 480; 482; 484 et 486 meV) (a) et lors de la descente (500000 pas par valeur de  $\Delta\mu$  et 4 valeurs de  $\Delta\mu$  mises bout à bout : 452; 450,4; 448,8 et 447,2 meV) (b). Le code de couleur est le suivant :  $c_1$   $c_2$   $c_3$   $c_4$   $c_5$   $c_6$   $c_7$   $c_8$   $c_9$   $c_{10}$   $c_{11}$  .

A la montée, l'évolution progressive des concentrations lors du saut de fin de cycle d'hystérésis correspond à la croissance de la calotte sphérique d'argent qui va finir par occuper entièrement les couches 1 à 6. La variation beaucoup plus rapide des concentrations aux alentours du 200000<sup>ième</sup> pas correspond à la transformation en argent des derniers atomes de cuivre de ces couches, ce qui élimine l'interface Ag/Cu dans ces couches. L'évolution progressive des concentrations dans ces 200000 premiers pas de montée et l'évolution brutale lors de la descente suggèrent que l'état d'équilibre dans l'ensemble canonique dans le gap de concentration nominale  $[0,4 - 0,9]$  correspond à une calotte sphérique d'argent s'étendant simultanément sur les couches 2 à 6 et non par une coquille sphérique d'argent s'épaississant successivement sur les couches 2, 3, ...6.

*Nos simulations nous permettent donc de prédire dans l'ensemble canonique l'existence d'agrégats :*

- *de type cœur-coquille pour les agrégats, soit riches en cuivre (coquille d'argent de 1 à 2 couches avec structure encapuchonnée, pour  $c_{nom} < 0,4$ ), soit riches en argent (coquille d'argent s'étendant sur tout l'agrégat, à l'exception des 3 à 4 couches centrales de cuivre, pour  $c_{nom} > 0,9$ );*
- *à calotte sphérique s'étendant sur les couches 2 à 6 pour les agrégats de concentration intermédiaire ( $0,4 < c_{nom} < 0,9$ ).*

Ces prédictions se comparent étonnamment bien avec les observations d'agrégats synthétisés par voie gazeuse, où les structures cœur / coquille et à calotte sphérique sont toutes deux observées comme le montre la cartographie EFTEM (Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy) de la figure (5.16) [108].

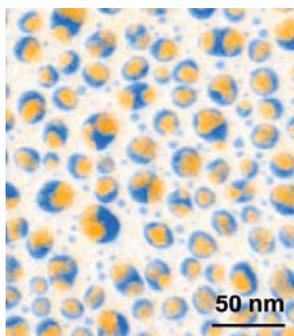


FIG. 5.16: Cartographie chimique colorée obtenue par EFTEM. Les agrégats sont élaborés par évaporation thermique à 400 °C. La taille des agrégats obtenus est d'environ 25 nm. Les atomes d'argent sont représentés en bleu et ceux de cuivre en jaune.

Si nos prédictions se comparent favorablement aux observations expérimentales, il n'en reste pas moins vrai que l'idée qui a motivé cette étude des agrégats icosaédriques s'est révélée erronée. Rappelons en effet que nous prévoyions la possibilité d'observer un mouillage par la phase riche en argent à partir de la surface en raison de la permanence d'un cœur

riche en cuivre empêchant l'annihilation de l'interface Ag/Cu. La suite de ce chapitre est consacrée à l'analyse des différents facteurs qui sont à l'origine de l'absence de mouillage pour l'icosaèdre. Pour cela, nous avons utilisé une approche sur réseau, dans laquelle nous avons introduit progressivement les ingrédients physiques qui nous semblaient essentiels pour rendre compte du comportement de l'icosaèdre. C'est ainsi que nous détaillerons successivement le comportement :

- de la chaîne linéaire finie en introduisant des enthalpies de ségrégation telles que les extrémités soient favorables à la ségrégation de l'argent et le site central soit favorable à la ségrégation du cuivre ;
- d'un cuboctaèdre modifié en introduisant, là encore, une enthalpie de ségrégation sur le site central favorable à la ségrégation du cuivre par analogie avec l'icosaèdre ;
- d'un cuboctaèdre dit « icosaédrisé », en introduisant l'ensemble des enthalpies de ségrégation des différentes couches de l'icosaèdre de Cu(Ag).

## 5.3 L'analyse sur réseau

### 5.3.1 La chaîne linéaire avec site central modifié

Pour tester l'idée initiale selon laquelle le phénomène de mouillage peut réapparaître dans un objet fini lorsque le site central a des caractéristiques favorisant une ségrégation opposée à celle de surface (dans le cas présent, ségrégation de l'argent en surface en raison des liaisons coupées et ségrégation du cuivre au cœur due aux contraintes internes), nous considérons tout d'abord une chaîne linéaire finie pour laquelle nous introduisons une enthalpie de ségrégation favorable au cuivre sur le site central. Par souci de simplicité, nous considérons pour celle-ci une valeur opposée à l'enthalpie de ségrégation des sites d'extrémité :

$\Delta H_{seg}^{coeur} = (\tau - V) = -\Delta H_{seg}^{extrémité}$ , où les  $\Delta H_{seg}^p$  sont les enthalpies de ségrégation sur les

sites  $p$  dans la limite infiniment diluée en argent.

L'effet de cette enthalpie de ségrégation favorable au cuivre sur le site de cœur est bien mis en évidence sur les états de base de la chaîne finie à température nulle. La figure (5.17) compare ainsi les états de base de la chaîne sans  $\Delta H_{seg}^{cœur}$  (Fig. (5.17a)) ou avec  $\Delta H_{seg}^{cœur}$  (Fig. (5.17b)). Mentionnons que les résultats sont montrés pour une chaîne de 61 sites, longueur plus élevée que le diamètre de l'icosaèdre considéré dans la partie précédente (correspondant à une chaîne de 21 sites). Les raisons d'un tel choix seront explicitées dans la discussion ci-dessous sur les isothermes mais des résultats très similaires sont obtenus pour la chaîne de 21 sites.

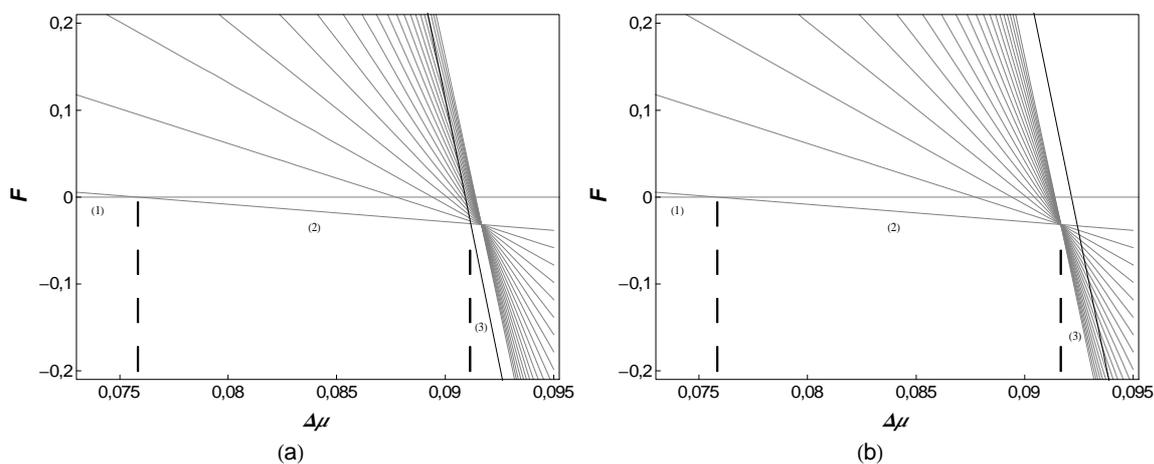


FIG. 5.17: États de base pour la chaîne de 61 atomes (a) et avec le cœur modifié (b). L'énergie (relativement à la chaîne "pure Cu") de différentes configurations (définies par deux sous-chaînes d'argent de différentes longueurs attachées aux extrémités, séparées par une sous-chaîne de cuivre) est tracée en fonction de  $\Delta\mu$ . Les trois états de base qui se succèdent en fonction de  $\Delta\mu$ , notés de 1 à 3, sont décrits dans le texte. La ligne épaisse correspond à la chaîne pure en argent. Les énergies et les potentiels chimiques sont en eV.

Pour la chaîne non modifiée, *i.e.* sans  $\Delta H_{seg}^{cœur}$ , on retrouve en fonction de  $\Delta\mu$  la succession de trois états de base : tout d'abord un état pur cuivre (marqué (1) dans la Fig. (5.17a)),

puis un état (2) pur cuivre avec les extrémités en argent et enfin un état pur argent (3). Rappelons que la première transition ((1)  $\rightarrow$  (2)) a lieu à  $\Delta\mu_{c,1}^\infty = \tau - V$  et la seconde ((2)  $\rightarrow$  (3)) à  $\Delta\mu_{c,2}^N = 2\tau + \frac{2V}{N-2}$ , valeur tendant vers  $\Delta\mu_{c,2}^\infty = \Delta\mu_c^\infty = 2\tau$  par valeur inférieure quand  $N \rightarrow \infty$ . Les courbes relatives aux états constitués de deux sous-chaînes d'argent de longueur quelconque attachées aux extrémités, séparées par une sous-chaîne de cuivre, sont toutes sécantes en  $\Delta\mu_c^\infty$ .

Pour la chaîne modifiée, *i.e.* avec  $\Delta H_{seg}^{cœur}$ , l'état relatif à la configuration pure argent est nettement décalé vers les valeurs plus élevées de  $\Delta\mu$  (Fig. (5.17b)). Si les deux premiers états de base sont identiques à ceux de la chaîne non modifiée, le troisième état (3) correspond désormais à une chaîne pure en argent avec un site central pur en cuivre. Notons qu'un quatrième état de base (chaîne pure en argent, (4)) apparaît pour des valeurs beaucoup plus élevées de  $\Delta\mu$  ( $\Delta\mu > 110$  meV, non montré sur la figure). Le fait d'avoir repoussé l'état pur en argent à des valeurs supérieures à  $\Delta\mu_c^\infty$  est donc favorable à la réapparition du mouillage, la topologie du diagramme des états de base redevenant similaire à celle de la chaîne semi-infinie (voir Fig. (3.2)) à l'exception de l'état (4) mais qui intervient après  $\Delta\mu_c^\infty$ .

Après les propriétés à température nulle, détaillons les isothermes obtenues en champ moyen à 300 K, tant pour la chaîne finie non modifiée que pour celle ayant un site de cœur favorable au cuivre. Rappelons que 300 K correspond à une température réduite  $T/T_c = 0,87$ , où  $T_c = -ZV/2k_B$  est la température critique démixtion /désordre en champ moyen avec  $Z = 2$  pour la chaîne linéaire.

Les isothermes de la chaîne non modifiée présentent des boucles de Van der Waals dont l'amplitude (en  $c_p$ ) est d'autant plus grande que les sites sont proches du site central (Fig. (5.18a)).

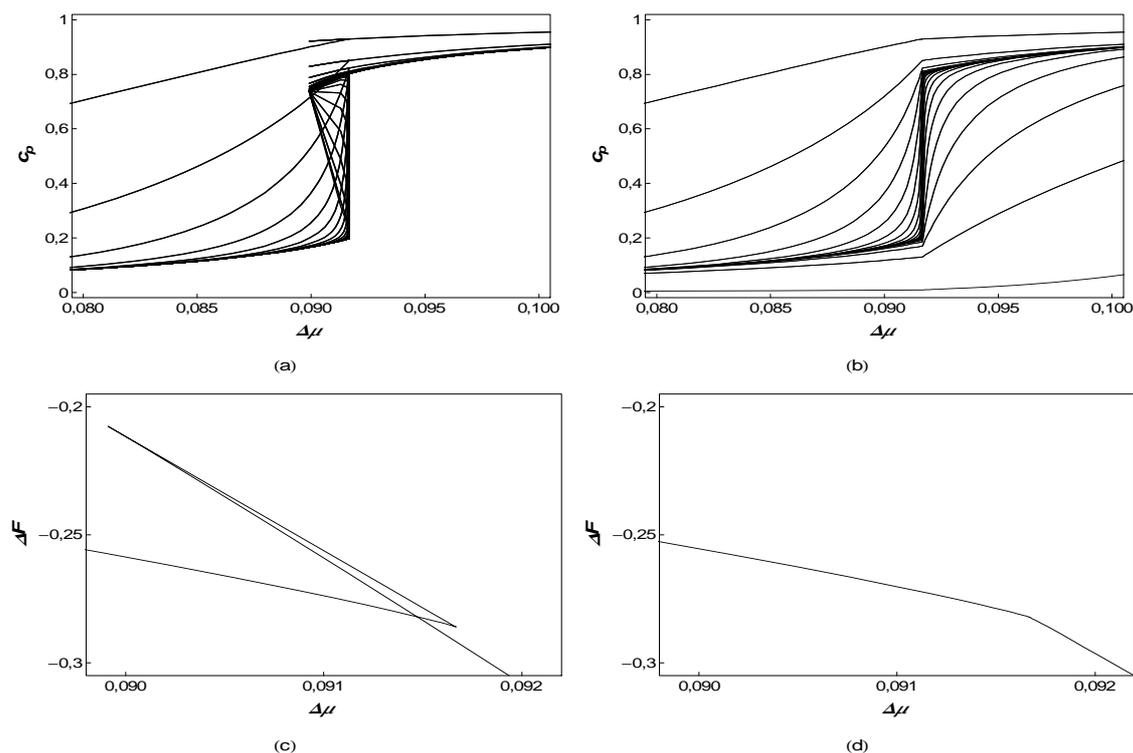


FIG. 5.18: Isothermes de ségrégation à 300 K pour une chaîne de 61 atomes à site central non modifié (a) et modifié (b). Les énergies libres respectives sont représentées en (c) et (d). Les énergies et les potentiels chimiques sont en eV.

Le tracé de l'énergie libre du profil de concentration en fonction de  $\Delta\mu$  permet de localiser précisément la transition entre la chaîne riche en cuivre (avec extrémités riches en argent) et le chaîne riche en argent (Fig. (5.18c)), la valeur critique  $\Delta\mu_c^N(T)$  étant inférieure à  $\Delta\mu_c^\infty$  comme le laissait prévoir l'étude des états de base (Fig. (5.17a)). La figure (5.19a), qui illustre l'évolution des concentrations des différents sites en fonction de  $-\ln\left(\frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T}\right)$  jusqu'à  $\Delta\mu = \Delta\mu_c^N$ , indique clairement que le mouillage est interrompu par la transition de cœur. Seuls, les 5 premiers sites de la chaîne ont une concentration supérieure à 0,5 dans l'état riche en cuivre (« état du bas ») quand la transition se produit.

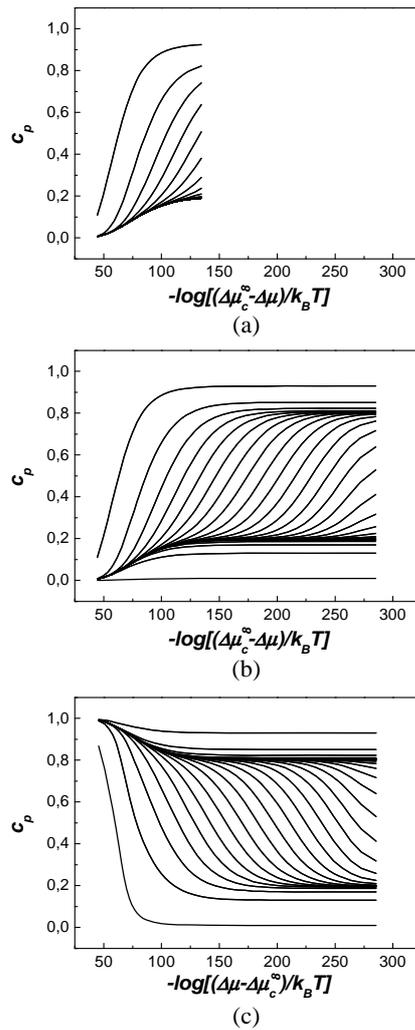


FIG. 5.19: Evolution de la concentration par site de la chaîne non modifiée en fonction de  $-\ln\left(\frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T}\right)$  (a), de la chaîne modifiée en fonction de  $-\ln\left(\frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T}\right)$  pour  $\Delta\mu < \Delta\mu_c^\infty$  (b) et de  $-\ln\left(\frac{\Delta\mu - \Delta\mu_c^\infty}{k_B T}\right)$  pour  $\Delta\mu > \Delta\mu_c^\infty$  (c). Ces résultats sont obtenus à  $T = 300$  K.

Pour la chaîne avec site central modifié, les isothermes ne présentent plus de boucle de Van der Waals (Fig. (5.18b)). En fonction de  $\Delta\mu$ , on observe les trois régimes suivants :

- une montée des isothermes des premiers sites de la chaîne, très analogue à celle observée pour la chaîne non modifiée (Fig. (5.18a)). Ainsi, dans ce régime, les isothermes des sites concernés sont bien distinctes les unes des autres.

- une montée d'un grand nombre de sites intermédiaires (situés entre ceux d'extrémité et les sites de coeur) sur un intervalle très étroit de  $\Delta\mu$  centré sur  $\Delta\mu_c^\infty$ .
- une montée des isothermes des sites de coeur. Comme dans le premier régime, les isothermes des sites concernés sont bien distinctes les unes des autres.

L'absence de transition est attestée par le tracé de l'énergie libre en fonction de  $\Delta\mu$  (Fig. (5.18d)). Le triangle lié aux états métastables et instables de la boucle de Van der Waals pour la chaîne non modifiée (Fig. (5.18c)) a disparu. Seule subsiste une brisure de pente, située à  $\Delta\mu_c^\infty$  et non plus à  $\Delta\mu_c^N$ .

Pour détailler la montée des isothermes de la chaîne linéaire modifiée dans une plage restreinte autour de  $\Delta\mu_c^\infty$ , nous utilisons de nouveau le tracé des isothermes en fonction de  $-\ln\left(\frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T}\right)$  jusqu'à  $\Delta\mu_c^\infty$  (Fig. (5.19b)) et également en fonction de  $-\ln\left(\frac{\Delta\mu - \Delta\mu_c^\infty}{k_B T}\right)$  au-delà de  $\Delta\mu_c^\infty$  (Fig. (5.19c)).

Pour  $\Delta\mu \leq \Delta\mu_c^\infty$ , on observe une montée régulière des isothermes des différents sites à partir des extrémités. Ce comportement est caractéristique du phénomène de mouillage, avec la formation de plateaux reliés aux limites de solubilité  $c_\alpha$  et  $c_\beta$  de la chaîne linéaire. A  $\Delta\mu_c^\infty$ , les quinze premiers sites à partir de chaque extrémité ont une concentration qui dépasse 0,5, alors que les  $(2 * 15 + 1)$  sites centraux ont une concentration inférieure à 0,5. De ce point de vue, le mouillage avant  $\Delta\mu_c^\infty$  peut être considéré comme un mouillage partiel et non complet. En fait la figure (5.19c) montre qu'il y a également un mouillage de la chaîne à partir du site central par une phase riche en cuivre. Ainsi, quand  $\Delta\mu$  tend vers  $\Delta\mu_c^\infty$  par valeur supérieure,  $(2 * 14 + 1)$  sites basculent d'argent en cuivre, leur concentration passant cette fois-ci du palier du haut ( $\approx c_\beta$ ) au palier du bas ( $\approx c_\alpha$ ). Ainsi, lorsque le site central de la chaîne a une enthalpie de ségrégation opposée à celle des sites d'extrémité, la chaîne peut être vue comme la juxtaposition de deux chaînes finies de longueur moitié, chacune de ces deux chaînes ayant une extrémité favorisant la ségrégation d'argent et l'autre extrémité

(correspondant au site central de la chaîne complète) favorisant la ségrégation du cuivre. Il y a donc mouillage par une phase riche en argent à partir de la première extrémité pour  $\Delta\mu \leq \Delta\mu_c^\infty$  et mouillage par une phase riche en cuivre à partir de la deuxième extrémité pour  $\Delta\mu \geq \Delta\mu_c^\infty$ .

La représentation en portraits de phase et en profils de concentration associés permet de détailler l'origine de ce phénomène de double mouillage apparaissant dans la chaîne linéaire à cœur modifié.

Pour la chaîne non modifiée, la figure (5.20) montre le portrait de phase à  $\Delta\mu_c^N$  et les deux profils stables obtenus pour ce potentiel critique. Comme  $\Delta\mu_c^N < \Delta\mu_c^\infty$ , le point fixe « du haut » attaché à une valeur proche de  $c_\beta$  développe une boucle homoclinique décrite par l'état instable de la boucle de Van der Waals, état que nous n'avons cependant pas représenté sur la figure (5.20a) pour ne pas alourdir le graphique. Le profil de concentration associé à l'état (stable) « du haut » est montré figure (5.20b) et correspond à un profil classique de ségrégation avec atténuation exponentielle de l'enrichissement en fonction de la distance à l'extrémité. La trajectoire attachée à « l'état du bas » passe à proximité du point fixe « du haut » (valeur proche de  $c_\beta$ ) avant d'atteindre le palier attaché au point fixe « du bas » (valeur proche de  $c_\alpha$ ). Ce passage à proximité du point fixe « du haut » est responsable de la légère concavité observée dans le profil de concentration de l'état « du bas » au niveau des sites 2 à 4 (Fig. (5.20b)).

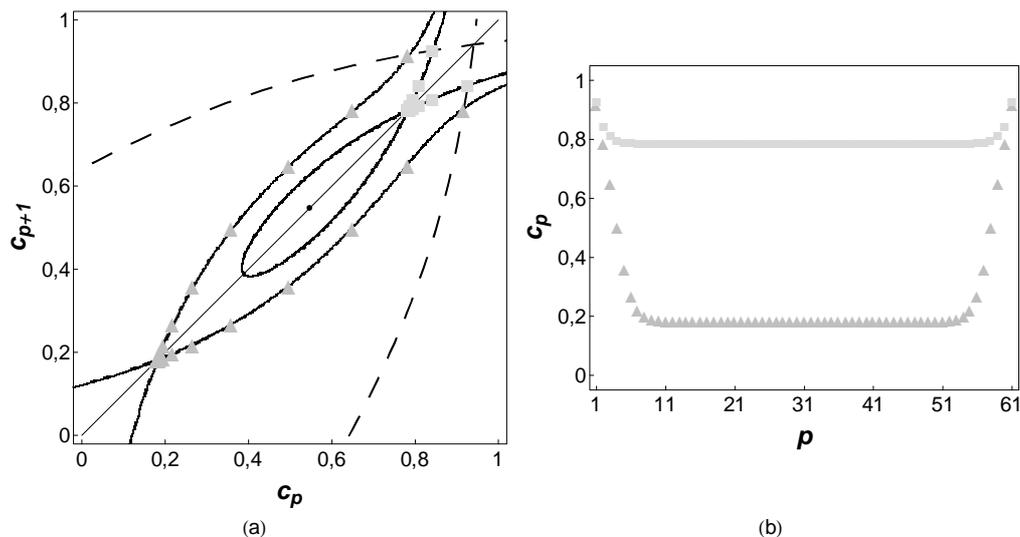


FIG. 5.20: (a) Portrait de phase de la chaîne linéaire non modifiée pour  $\Delta\mu_c^N$  à  $T = 300$  K. Les triangles et les carrés correspondent aux deux profils minimisant l'énergie libre, ces deux profils étant représentés en (b).

Rappelons que pour une chaîne semi-infinie, où la transition de cœur a lieu à  $\Delta\mu_c^\infty$  et non plus à  $\Delta\mu_c^N < \Delta\mu_c^\infty$ , la trajectoire «du bas» se rapproche infiniment du point fixe «du haut», ce qui donne lieu au phénomène de mouillage complet. Pour la chaîne modifiée, les trajectoires doivent satisfaire les conditions aux limites à la fois aux extrémités et sur le site central. Ceci impose de passer à proximité des points fixes «du haut» et «du bas» et est à l'origine du phénomène de double mouillage. Ainsi, pour  $\Delta\mu < \Delta\mu_c^\infty$  (Fig. (5.21a)), il y a mouillage par une phase en argent à partir de l'extrémité riche en argent en raison du passage des trajectoires à proximité du point fixe (métastable) « du haut ». A  $\Delta\mu_c^\infty$  (Fig. (5.21b)), le profil est constitué de deux profils de ségrégation standard (à partir des extrémités d'une part et du site central d'autre part) séparés par le profil de l'interface d'équilibre  $c_\alpha/c_\beta$  (Fig. (5.22)). Enfin, pour  $\Delta\mu > \Delta\mu_c^\infty$  (Fig. (5.21c)), il y a mouillage par une phase en cuivre à partir du site central riche en cuivre en raison du passage des trajectoires à proximité du point fixe (métastable) « du bas ».

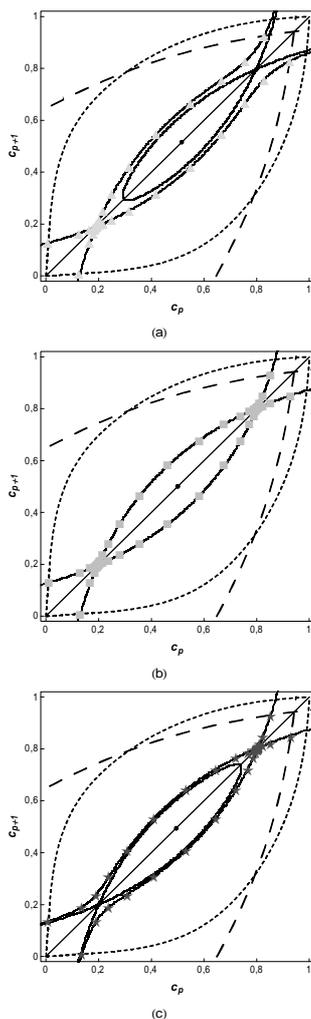


FIG. 5.21: Portraits de phase de la chaîne linéaire modifiée à  $T = 300$  K pour trois valeurs de  $\Delta\mu$  telles que :  $\Delta\mu < \Delta\mu_c^\infty$  (a),  $\Delta\mu = \Delta\mu_c^\infty$  (b) et  $\Delta\mu > \Delta\mu_c^\infty$  (c). Les portraits de phase comprennent, en plus des trajectoires, les équations aux limites des extrémités (en tirets) et du site central (pointillés) et les points correspondant aux profils de concentration.

La figure (5.22) montre l'évolution des profils de concentration de la chaîne modifiée pour des valeurs de  $\Delta\mu$  situées de part et d'autre de  $\Delta\mu_c^\infty$ , illustrant ainsi le phénomène de double mouillage. La figure (5.22), alliée à la figure (5.18), montre tout l'apport de l'étude dans l'ensemble grand canonique. Ainsi, les profils de concentration montrés figure (5.22) (en

particulier celui pour  $\Delta\mu = \Delta\mu_c^\infty$ ) pourraient faire penser à un biphasage entre une phase riche en Ag (palier du haut) et une phase riche en cuivre (palier du bas), l'interface entre les deux phases se déplaçant pour respecter la règle du bras de levier si ces courbes étaient obtenues dans l'ensemble canonique pour différentes concentrations nominales.

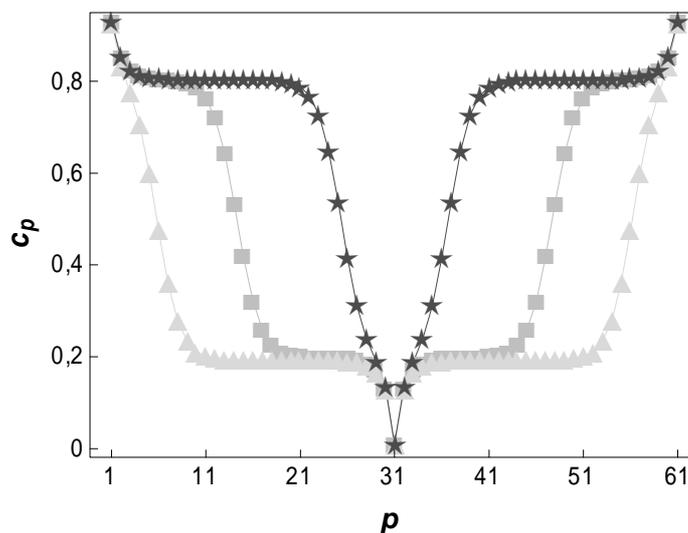


FIG. 5.22: Profils de concentration de la chaîne linéaire modifiée pour les trois valeurs de  $\Delta\mu$  utilisées pour les portraits de phase de la figure (5.21) :  $\Delta\mu < \Delta\mu_c^\infty$  (triangles),  $\Delta\mu = \Delta\mu_c^\infty$  (carrés) et  $\Delta\mu > \Delta\mu_c^\infty$  (étoiles).

Un tel biphasage indiquerait alors l'existence de deux phases et donc la possibilité d'observer un équilibre dynamique dans l'ensemble grand canonique, comme pour la chaîne non modifiée. La figure (5.18) montre que ce n'est pas le cas pour la chaîne modifiée : pour chaque valeur de  $\Delta\mu$ , il n'existe qu'un seul minimum de l'énergie libre. Ainsi, les profils « à apparence biphasée » de la figure (5.22), obtenus dans l'ensemble grand canonique, sont à rattacher à l'existence du phénomène de double mouillage décrit ci-dessus, qui exclue donc l'observation d'un équilibre dynamique sur une quelconque plage de  $\Delta\mu$  pour la chaîne modifiée.

Revenons maintenant à la comparaison avec le comportement de l'icosaèdre. Si l'étude de

la chaîne avec site central modifié a bien confirmé l'idée initiale selon laquelle le phénomène de mouillage (et même de double mouillage!) peut réapparaître dans un objet fini lorsque le site central a des caractéristiques favorisant une ségrégation opposée à celle de surface, ce résultat ne permet pas de rendre compte du comportement observé pour l'icosaèdre. Rappelons en effet que les isothermes pour l'icosaèdre (figure (5.1b)) montrent l'existence de deux états et l'absence de mouillage, ce qui est en complet désaccord avec les résultats de la chaîne linéaire modifiée!

Quelle peut être l'origine d'un tel désaccord? Il est tentant de penser que le mouillage disparaît au profit d'une transition de cœur dans l'icosaèdre et non dans la chaîne modifiée du fait que l'aire d'interface diminue pour l'icosaèdre quand la phase superficielle riche en argent progresse vers le cœur riche en cuivre. Même en présence d'un site central modifié s'opposant à la transition de cœur, la diminution de l'aire d'interface pourrait être un moteur suffisant pour faire réapparaître cette transition avant le régime de mouillage, moteur absent dans le cas de la chaîne linéaire modifiée pour laquelle l'aire d'interface entre phase d'extrémité de chaîne et phase de cœur demeure constante.

Pour tester cette idée, nous avons donc entrepris l'étude d'un agrégat sur réseau rigide avec site central modifié, et non plus d'une chaîne, pour prendre en compte l'évolution de l'aire d'interface quand la phase superficielle progresse vers le cœur.

### 5.3.2 Le cuboctaèdre avec site central modifié

Par cohérence avec le chapitre 4, notre choix s'est porté sur le cuboctaèdre d'ordre 11 à 1500 K avec le modèle d'Ising sur réseau précédemment décrit, dont nous avons modifié les caractéristiques du site central pour le rendre défavorable à la présence d'argent. La valeur choisie pour l'enthalpie de permutation sur ce site (voir tableau (5.2), structure  $C - SCM_{11}$ ) correspond à une moyenne des valeurs obtenues sur les trois couches centrales de l'icosaèdre

et conduit à une enthalpie de ségrégation favorable au cuivre de l'ordre de 800 meV, proche en valeur absolue de celle obtenue en surface (environ  $-600$  meV) qui elle est favorable à l'argent.

| Icosaèdre 11 ( $I_{11}$ ) | Cubo 11 ( $C_{11}$ ) | $C - SCM_{11}$ |
|---------------------------|----------------------|----------------|
| 2810                      | 1010                 | 1821           |

TAB. 5.2: Enthalpies de permutation  $\Delta H_p^{perm}$  (en meV) du site central des différentes structures.

Les isothermes sont obtenues par simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique. Rappelons que l'étude du paragraphe précédent sur la chaîne modifiée était effectuée dans l'approximation de champ moyen pour garantir une température critique non nulle pour la transition de cœur, les simulations MC (et le résultat exact!) conduisant à  $T_c^{MC} = 0$  K dans ce cas.

La figure (5.23) montre l'évolution de la concentration des différentes couches de l'agrégat obtenue en augmentant progressivement  $\Delta\mu$  pour le cuboctaèdre non modifié, nommé  $C_{11}$  par la suite (Fig. (5.23a)) et le cuboctaèdre avec site central modifié ( $SCM$ ) appelé  $C - SCM_{11}$  (Fig. (5.23b)). Les isothermes des deux types d'agrégat sont très semblables, leur montée raide observée pour le cuboctaèdre standard  $C_{11}$  étant également présente pour le cuboctaèdre  $C - SCM_{11}$  dans la même plage en  $\Delta\mu$ . La seule différence notable concerne l'isotherme du site central, dont la concentration n'augmente que pour des valeurs de  $\Delta\mu$  bien plus fortes (non montrées sur la figure, pour laquelle nous avons préféré conserver une même échelle entre les Fig. (5.23a) et (5.23b)).

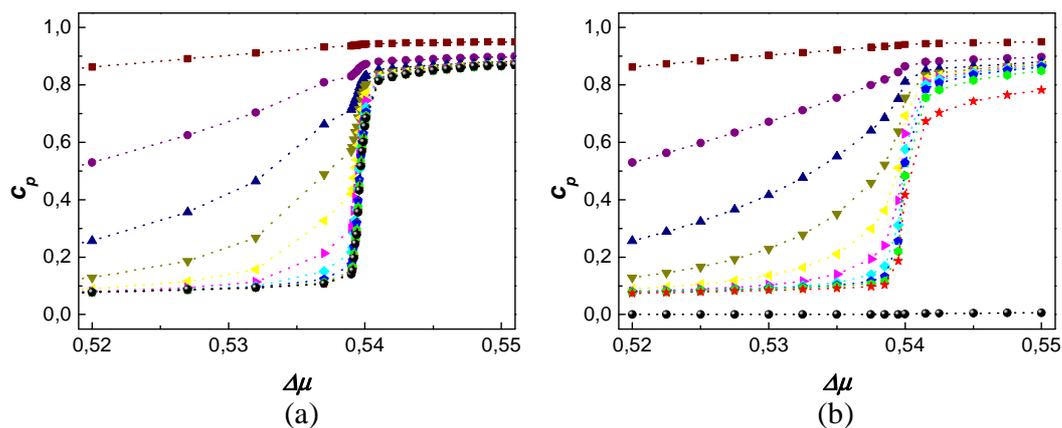


FIG. 5.23: Isothermes à 1500 K du cuboctaèdre standard  $C_{11}$  (a) et du cuboctaèdre avec site central modifié  $C - SCM_{11}$  (b) en fonction de  $\Delta\mu$  (en eV). Le code de couleur est le suivant :

$c_1$   $c_2$   $c_3$   $c_4$   $c_5$   $c_6$   $c_7$   $c_8$   $c_9$   $c_{10}$   $c_{11}$  .

Rappelons que la raideur des isothermes du cuboctaèdre standard correspond à l'existence d'un équilibre dynamique induit par le cœur de l'agrégat (assemblage des couches 9, 10 et 11) et affectant l'ensemble des couches internes de l'agrégat. Dans ce régime, l'agrégat oscille entre un état quasi cœur-coquille et un état quasi pur en argent (chapitre IV). Ce régime d'équilibre dynamique, qui correspond à la transition de cœur, apparaît pour une valeur de potentiel chimique proche de 540 meV, donc bien inférieure à celle du volume infini  $\Delta\mu_c = 552$  meV. Le fait d'avoir modifié les paramètres énergétiques du site central du cuboctaèdre ne modifie en rien cette transition de cœur (excepté pour le seul site central), contrairement au cas de la chaîne linéaire, comme en témoigne la DEC montrée Fig. (5.24) pour une couche représentative des couches internes (couche 5).

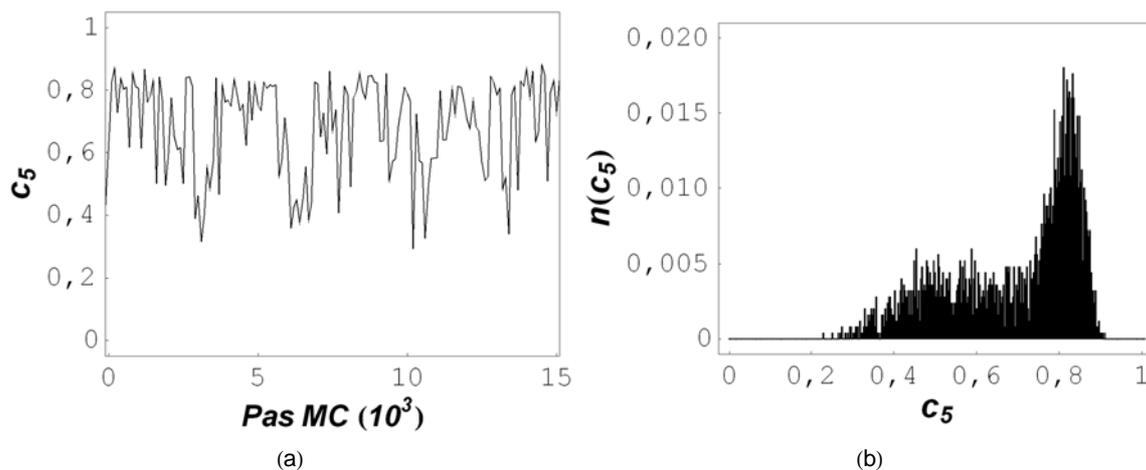


FIG. 5.24: Evolution de la concentration de la couche 5 pour le cuboctaèdre  $C - SCM_{11}$  à 1500 K en fonction du nombre de pas MC dans le régime d'équilibre dynamique ( $\Delta\mu = 540$  meV) (a) et densité d'états configurationnels associée sous forme d'histogramme (b). Précisons que les 15000 pas MC sur lesquels sont montrées les évolutions de la concentration sont les derniers d'une simulation d'environ 325000 pas.

L'analyse des profils de concentration confirme bien le rôle finalement restreint de l'enthalpie de ségrégation sur le site de cœur (Fig. (5.25)). Certes, ce site reste pur en cuivre, même quand tout le reste de l'agrégat est devenu très riche en argent (pour  $\Delta\mu > 540$  meV, Fig. (5.25b)) mais cela ne provoque pas l'apparition d'un double mouillage comme pour la chaîne linéaire modifiée. Dans la plage de l'équilibre dynamique (autour de 540 meV), les profils sont la superposition d'un profil « du bas » (état riche en cuivre avec ségrégation superficielle d'argent) et d'un profil « du haut » (état riche en argent avec ségrégation de cuivre sur le site central). On n'observe donc pas de profil analogue au profil mouillant de la chaîne linéaire modifiée caractérisé par l'avancée d'une phase (superficielle ou de cœur) et l'existence d'une interface entre les deux phases (Fig. (5.22) pour  $\Delta\mu$  proche de  $\Delta\mu_c$ ).

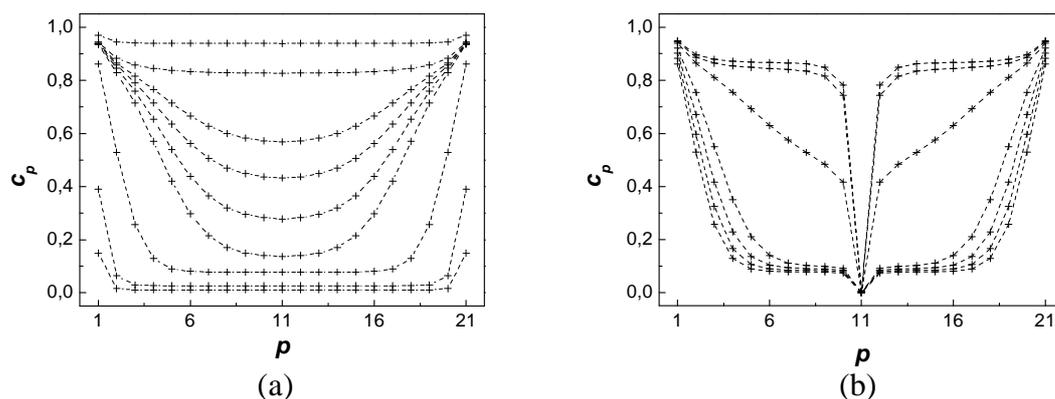


FIG. 5.25: Profils de concentration par couche à 1500 K pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$  pour le cuboctaèdre standard  $C_{11}$  (de bas en haut,  $\Delta\mu = 300; 400; 520; 538; 539, 4; 539, 6; 539, 8; 542$  et  $600$  meV) (a) et du cuboctaèdre modifié  $C - SCM_{11}$  (de bas en haut,  $\Delta\mu = 520; 525; 530; 535; 540; 545; 550$  meV) (b). Le profil est montré le long d'un diamètre de l'agrégat :  $p = 1$  et  $21$  correspondent à la surface,  $p = 2$  et  $20$  à la couche 2 et  $p = 11$  au site central.

Les états de base représentés figure (5.26) permettent de mieux comprendre la différence de comportement entre la chaîne linéaire à site central modifié et le cuboctaèdre  $C - SCM_{11}$ . A température nulle, le cuboctaèdre  $C - SCM_{11}$  présente une succession de cinq états de base :

- un état pur cuivre,
- un état pur cuivre sauf la couche 1 qui est pure en argent, noté (1),
- un troisième état où la coquille compte deux couches pures en argent, noté (2),
- un état pur argent sauf le site central qui est pur en cuivre, noté (10),
- un état pur argent, noté (11).

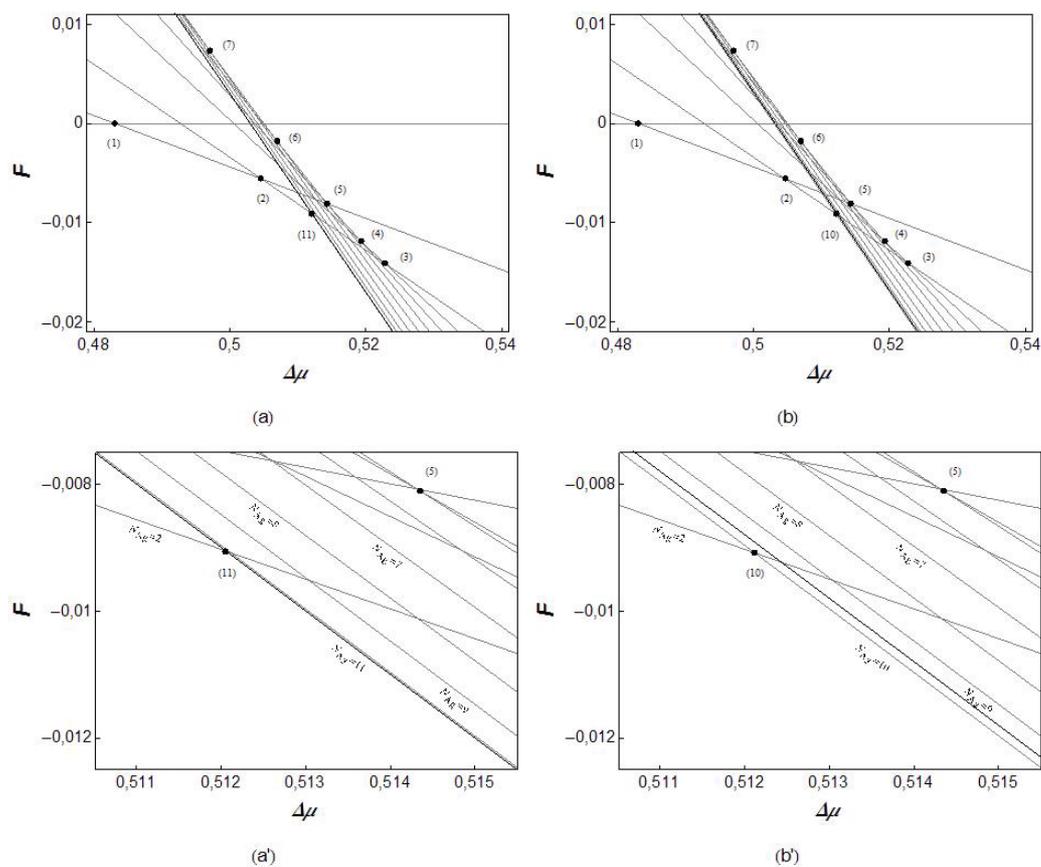


FIG. 5.26: Etats de base des cuboctaédres  $C_{11}$  ((a) et (a')) et  $C - SCM_{11}$  ((b) et (b')). L'énergie libre des différentes configurations est tracée en fonction de  $\Delta\mu$ . Le chiffre entre parenthèses indique le nombre de couches pures en argent de l'état qui devient le plus stable. Les énergies sont en eV. Notons que dans le cas du cuboctaédre  $C_{11}$ , les énergies des états « pur argent » et « pur argent avec site central en cuivre » sont confondues à l'échelle de la figure. Les figures du bas représentent un zoom de celles du haut. L'état pur argent (11) est représenté par un trait plus épais.

Pour la chaîne linéaire, la modification des caractéristiques du site central rejette l'état de base pur en argent bien au-delà de  $\Delta\mu_c^\infty$  (figure (5.17b)). Ainsi, le point de concours en  $\Delta\mu_c^\infty$  des différentes droites correspondant à différents nombres de sites en argent n'était plus « masqué » par l'état pur en argent, ce qui donnait lieu au phénomène de double mouillage à l'approche de ce point.

Pour le cuboctaèdre standard  $C_{11}$  (Fig. (5.26a – a')), les états de base montrent une différence essentielle avec ceux de la chaîne linéaire. Les droites correspondant à différents nombres de couches en argent ne sont plus sécantes en un même point en raison de la différence du nombre de sites de chaque couche. L'ordre des énergies des différents états juste avant le point de basculement vers l'état pur argent (transition (2)  $\rightarrow$  (11) sur la figure (5.26a – a')) n'est pas favorable au mouillage : les états avec les 4, 5 ou 6 premières couches superficielles en argent sont moins favorables que les états avec 9, 8 ou 7 couches en argent, contrairement au cas de la chaîne linéaire (Fig. (5.17)). Ceci est une conséquence de la réduction de l'aire d'interface quand celle-ci se rapproche du centre de l'agrégat.

Pour le cuboctaèdre  $C - SCM_{11}$  (Fig. (5.26b – b')), les états de base sont quasiment identiques à ceux du cuboctaèdre standard  $C_{11}$  (Fig. (5.26a – a')), à l'exception de celui relatif à l'état pur argent. Celui-ci devient moins favorable que l'état « pur argent avec site central de cuivre » en raison de l'énergie de ségrégation favorable au cuivre sur ce site. La hiérarchie des énergies des autres états est inchangée par rapport à celle du cuboctaèdre standard et demeure donc défavorable à l'apparition du mouillage à l'approche du point de basculement entre les états (2) et (10) de la figure (5.26b – b').

Ainsi, la réduction de l'aire d'interface Ag/Cu lorsque celle-ci se déplace vers le centre de l'agrégat est le facteur essentiel pour expliquer l'absence de mouillage dans l'agrégat à site central modifié, contrairement à ce qui est observé pour la chaîne à site central modifié, pour laquelle l'aire interfaciale demeure constante quelle que soit sa localisation. La conséquence de la modification des caractéristiques énergétiques du seul site central n'a donc aucune influence sur l'absence observée de mouillage dans le cuboctaèdre. Le seul effet de cette modification est de disjoindre l'isotherme de ce site de celles des autres couches centrales et d'augmenter fortement la valeur de  $\Delta\mu$  pour laquelle ce site devient riche en argent (Fig. (5.23b)).

A ce stade, le formalisme sur réseau appliqué au cuboctaèdre permet donc d'interpréter raisonnablement les résultats obtenus sur l'icosaèdre avec relaxations. L'aire interfaciale variable est responsable de la persistance de l'équilibre dynamique (ou de la présence d'un cycle d'hystérésis quand le basculement entre les deux états de l'équilibre dynamique ne peut se faire sur la durée des simulations), même si les caractéristiques énergétiques du site central empêche l'élimination complète de l'interface Ag/Cu. Les présents calculs montrent de plus que ce résultat est indépendant de la valeur précise de l'enthalpie de ségrégation sur le site central. En effet, pour la valeur considérée dans nos calculs, le site central reste pur en cuivre lors du régime d'équilibre dynamique et donc une énergie de ségrégation plus élevée (en valeur absolue) ne modifierait pas la concentration sur ce site.

Même si la modélisation sur réseau du cuboctaèdre à site central modifié rend raisonnablement compte de l'équilibre dynamique (ou cycle d'hystérésis) observé sur l'icosaèdre, il reste une différence importante entre le comportement des deux agrégats. Pour l'icosaèdre, les couches affectées par le cycle d'hystérésis sont principalement les couches 2 à 7, les couches 8 à 11 restant pratiquement pures en cuivre dans ce régime. Pour le cuboctaèdre  $C - SCM_{11}$ , l'équilibre dynamique affecte principalement les couches 3 à 10, seule la couche 11 (site central) restant pratiquement pure en cuivre. Il est tentant de penser que l'origine de cette différence vient du fait que la compression régnant au cœur de l'icosaèdre n'affecte pas que le seul site central mais l'ensemble des couches 8 à 11 [62]. En l'absence de liaisons coupées, les enthalpies de ségrégation sont fortement corrélées aux pressions locales dans un système à fort désaccord paramétrique comme Cu-Ag et il existe donc un profil d'enthalpies de ségrégation favorables au cuivre sur ces couches internes [62]. En rentrant dans le formalisme sur réseau le profil des enthalpies de ségrégation (ou de permutation) calculées après relaxations par V. Moreno pour l'icosaèdre d'ordre 11 dans le système Cu-Ag [62], on peut espérer reproduire le fait que les couches 8 à 11 ne sont pas affectées par l'équilibre

dynamique. Ce calcul fait l'objet du prochain paragraphe.

### 5.3.3 Le cuboctaèdre « icosaoédrique »

Le tableau (5.3) présente les enthalpies de permutation calculées sur les différentes couches de l'icosaoèdre par dynamique moléculaire trempée dans les deux limites infiniment diluées [62].

| couche                                   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11    |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| $\Delta H_p^{perm} \text{Cu}(\text{Ag})$ | 415  | 893  | 914  | 984  | 1021 | 1120 | 1205 | 1340 | 1535 | 1925 | 2810  |
| $\Delta H_p^{perm} \text{Ag}(\text{Cu})$ | -107 | -282 | -287 | -312 | -341 | -380 | -422 | -491 | -597 | -775 | -1245 |

TAB. 5.3 : Enthalpies de permutation  $\Delta H_p^{perm}$  par couche en meV pour l'icosaoèdre de 3871 atomes dans les deux limites infiniment diluées.

Pour Cu(Ag), il s'agit de l'enthalpie de permutation d'un atome de cuivre en un atome d'argent. Plus cette enthalpie (positive) est élevée, plus le site est favorable au cuivre. Si on prend la couche 5 comme couche de référence, on obtient un profil d'enthalpies de ségrégation favorables à l'argent dans les 2 à 3 premières couches de surface et un profil d'enthalpies de ségrégation favorables au cuivre s'étendant principalement de la couche 11 à la couche 8. Pour Ag(Cu), les enthalpies rassemblées dans le tableau (5.3) correspondent à une permutation d'un atome d'argent en un atome de cuivre. Plus cette enthalpie de permutation est négative, plus le site est favorable au cuivre. Les caractéristiques des profils de ségrégation sont très semblables dans les deux limites diluées, le profil correspondant à la limite diluée Cu(Ag) ayant cependant une amplitude environ deux fois plus grande que celle du profil dans Ag(Cu).

Adoptant la même démarche que dans le paragraphe précédent, nous avons introduit l'ensemble du profil des enthalpies de permutation du tableau (5.3) dans un formalisme sur réseau pour un cuboctaèdre nommé par la suite  $C - Ico_{11}$ . Nous avons choisi de prendre les

enthalpies de permutation obtenues dans la limite diluée en argent du fait que le profil a une amplitude plus importante, ce qui permet d'accentuer l'effet que nous voulons étudier.

Les états de base, montrés figure (5.27), illustrent l'effet de ce profil d'enthalpies de ségrégation. Comparés à ceux des cuboctaèdres précédemment étudiés ( $C_{11}$  et  $C - SCM_{11}$ , Fig. (5.26)), les états de base du cuboctaèdre  $C - Ico_{11}$  ne montrent pas de transition collective du type  $(2) \rightarrow (11)$  ( $C_{11}$ , Fig. (5.26a)) ou  $(2) \rightarrow (10)$  ( $C - SCM_{11}$ , Fig. (5.26b)). Le profil d'enthalpies de ségrégation entraîne une succession d'états de base, chacun étant caractérisé par le basculement d'une couche supplémentaire de cuivre en argent quand on augmente  $\Delta\mu$ . On retrouve par contre une caractéristique commune aux états de base des différents cuboctaèdres, à savoir que les droites relatives aux énergies des différentes configurations ne se coupent pas en un même point en raison de la différence du nombre de sites de chaque couche, contrairement au cas de la chaîne linéaire.

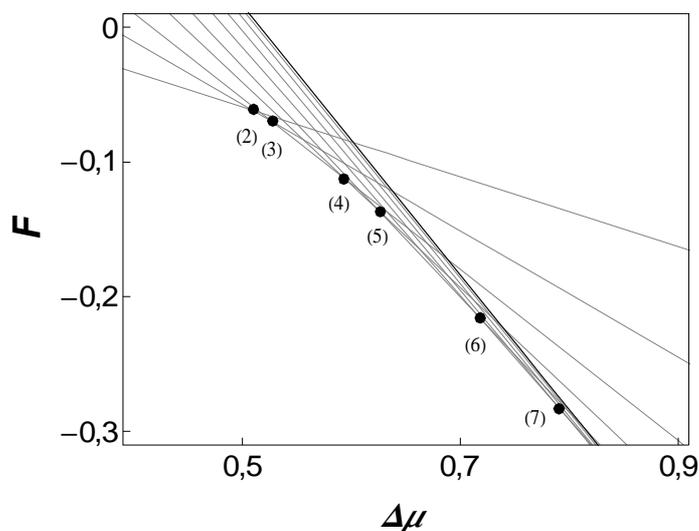


FIG. 5.27: Etats de base du cuboctaèdre avec les paramètres énergétiques de l'icosaèdre ( $C - Ico_{11}$ ). L'énergie des différentes configurations à température nulle est tracée en fonction de  $\Delta\mu$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre de couches pures en Ag de la configuration la plus stable. Les énergies sont exprimées en eV.

A température non nulle, la succession des états de base de la figure (5.27) se traduit par une montée de type « couche par couche » des isothermes de ségrégation à 1500 K (figure (5.28)). Ceci indique une croissance progressive de l'épaisseur de la coquille d'argent au fur et à mesure que  $\Delta\mu$  augmente. On observe de plus que les isothermes des couches 11 à 9 (ainsi que la couche 8 dans une moindre mesure) sont très nettement décalées vers les valeurs élevées de  $\Delta\mu$ , de même que l'isotherme de surface est décalée vers les faibles valeurs de  $\Delta\mu$ . Ceci est en parfaite cohérence avec la hiérarchie des enthalpies de ségrégation sur les différentes couches (tableau (5.3)).

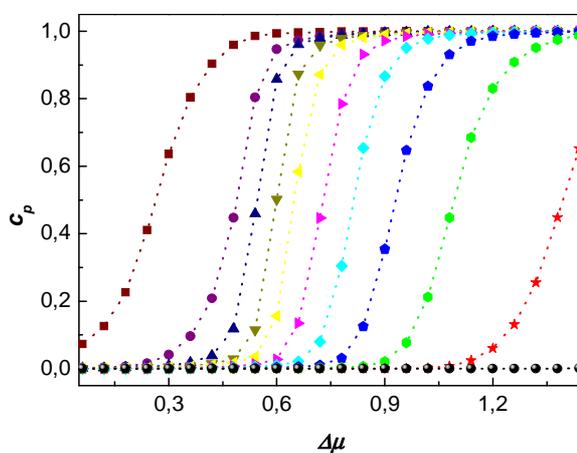


FIG. 5.28: Isothermes à 1500 K relatives aux 11 couches du cuboctaèdre  $C - Ico_{11}$  (cuboctaèdre ayant le profil d'enthalpie de ségrégation de l'icosaèdre) en fonction de  $\Delta\mu$  (exprimé en eV). Le code de couleur est le suivant :  $c_1$   $c_2$   $c_3$   $c_4$   $c_5$   $c_6$   $c_7$   $c_8$   $c_9$   $c_{10}$   $c_{11}$  .

La montée progressive des isothermes, dont nous avons testé la réversibilité en augmentant puis en diminuant  $\Delta\mu$ , ne plaide pas en faveur de l'existence d'un équilibre dynamique. Pour nous assurer de ce point, nous montrons figure (5.29) la DEC pour une couche représentative des couches internes (couche 5). La comparaison avec la figure (5.24) (DEC de cette même couche pour le cuboctaèdre  $C - SCM_{11}$ ) est particulièrement probante. L'équilibre dynamique collectif, présent dans le cuboctaèdre où seul le site central avait été modifié

( $C - SCM_{11}$ ), n'existe plus dans le cuboctaèdre affublé de tout le profil d'enthalpies de ségrégation de l'icosaèdre ( $C - Ico_{11}$ ).

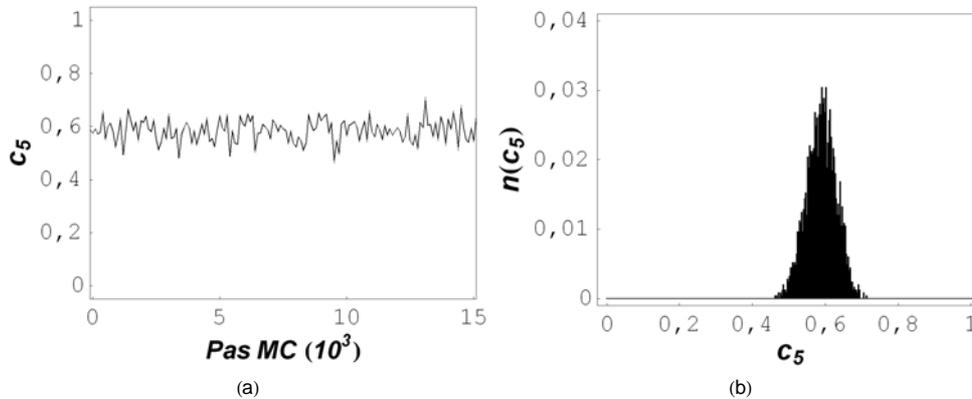


FIG. 5.29: Evolution de la concentration de la couche 5 pour le cuboctaèdre  $C - Ico_{11}$  à 1500 K en fonction du nombre de pas MC pour  $\Delta\mu = 660$  meV et densité d'états configurationnels associée sous forme d'histogramme. Précisons que les 15000 macropas MC sur lesquels sont montrées les évolutions des concentrations sont les derniers d'une simulation d'environ 325000 macropas.

Ainsi, même dans les couches intermédiaires (couches 3 à 6) où le profil d'enthalpies de ségrégation est assez plat (tableau (5.3)), la différence des enthalpies de ségrégation est quand même suffisante pour découpler les isothermes et supprimer l'équilibre dynamique collectif observé dans le cuboctaèdre  $C - SCM_{11}$ . Notons de plus que 1500 K correspond à une température trop élevée pour qu'un équilibre dynamique individuel par couche (équilibre dynamique de type 2D) puisse s'établir, la température critique pour un tel équilibre dynamique individuel devant être comprise entre celles des surfaces (100) ( $T_c = 395$  K) et (111) ( $T_c = 637$  K).

Les profils de concentration montrés figure (5.30) pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$  peuvent laisser penser à un phénomène de mouillage avec déplacement d'une interface Ag/Cu vers le centre de l'agrégat quand  $\Delta\mu$  augmente. La comparaison avec les profils issus du phénomène de double mouillage pour la chaîne linéaire avec site central modifié (figure (5.22)) semble

conforter cette interprétation. Néanmoins, une analyse plus détaillée de ces profils permet d'exclure cette hypothèse. En effet, dans un phénomène de mouillage, les concentrations des phases en présence (ou les plateaux de concentration dans les profils) sont très proches des limites de solubilité. C'est bien ce qu'on observe pour la chaîne linéaire avec site central modifié (figure (5.22)). En revanche, dans les profils du cuboctaèdre  $C - Ico_{11}$ , les plateaux sont situés à 0 et à 1, alors que les limites de solubilité des cuboctaèdres  $C_{11}$  et  $C - SCM_{11}$  sont proches de 0,1 et 0,9 (figure (5.25)). Les profils de concentration du cuboctaèdre  $C - Ico_{11}$  sont en fait très proches de ceux d'une solution solide idéale, *i.e.* avec une interaction d'alliage nulle,  $V = 0$ , dans laquelle les différentes couches ont des enthalpies de ségrégation différentes. Les isothermes de chaque couche montent alors régulièrement de 0 à 1 sans palier caractéristique.

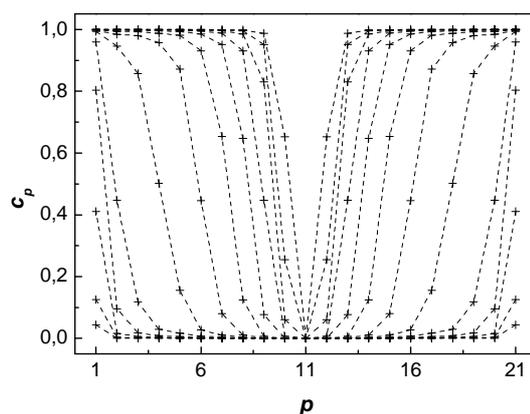


FIG. 5.30: Profils de concentration par couche du cuboctaèdre  $C - Ico_{11}$  à 1500 K pour différentes valeurs de  $\Delta\mu$  allant (de bas en haut) de 0 à 1440 meV par pas de 120 meV. Les profils sont montrés le long d'un diamètre de l'agrégat :  $p = 1$  et 21 correspondent à la surface,  $p = 2$  et 20 à la couche 2 et  $p = 11$  au site central.

Ainsi, le cuboctaèdre  $C - Ico_{11}$  ne présente ni phénomène de mouillage comme la chaîne avec site central modifié, ni équilibre dynamique collectif comme le cuboctaèdre avec site cen-

tral modifié ( $C - SCM_{11}$ ). L'évolution de comportement entre les cuboctaèdres  $C - SCM_{11}$  et  $C - Ico_{11}$  peut paraître étonnante au vu de l'équilibre dynamique collectif (dédit de l'observation d'un cycle d'hystérésis) présent dans l'icosaèdre. Il semblerait donc que le mieux soit l'ennemi du bien et qu'une modélisation sur réseau intégrant l'ensemble du profil d'enthalpie de ségrégation de l'icosaèdre ( $C - Ico_{11}$ ), a priori plus précise, soit moins réaliste que celle ne prenant en compte que l'enthalpie de ségrégation du seul site central ( $C - SCM_{11}$ ). La section suivante donne quelques pistes pour éclairer ce paradoxe.

#### 5.3.4 N'est pas icosaèdre qui veut !

Le modèle d'Ising effectif sur réseau utilisé ci-dessus s'est déjà révélé d'une remarquable utilité pour analyser les phénomènes de ségrégation dans des situations où l'environnement cristallographique est fortement perturbé par rapport à celui de volume (surfaces reconstruites ou non, joints de grains). Son succès est dû en grande partie au fait que les paramètres énergétiques sont déduits de simulations autorisant les relaxations des positions atomiques grâce à des potentiels interatomiques à  $N$ -corps [63].

Néanmoins, cette approche a naturellement des limites, en particulier celle de ne pas prendre en compte une éventuelle variation des paramètres énergétiques en fonction des concentrations (nominales ou locales). Or, V. Moreno a montré que les enthalpies de permutation de toutes les couches internes d'un icosaèdre pur en cuivre variaient très fortement (de plus de 400 meV) quand la surface passait de cuivre en argent [62]. La portée des interactions effectives d'alliage issues des potentiels interatomiques à  $N$ -corps est trop réduite pour expliquer une telle influence de la surface sur toutes les couches internes, y compris celle de cœur.

Cette variation des enthalpies de permutation doit donc être attribuée à la contribution de l'effet de taille qui dépend fortement des concentrations locales [62]. En s'enrichissant en

atomes d'argent (de plus grand rayon atomique), la surface dilate l'ensemble des couches internes de l'agrégat, ce qui rend plus favorable l'occupation de ces couches par les atomes les plus gros (*i.e.* ceux d'argent) et diminue donc l'enthalpie de permutation  $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$  sur toutes ces couches. Le même effet a lieu lorsque chaque couche subsuperficielle s'enrichit en argent. Ceci montre donc les limites d'utiliser les enthalpies de permutation obtenues dans la limite infiniment diluée en argent (le problème aurait été similaire avec celles calculées dans la limite infiniment diluée en cuivre), alors qu'elles varient fortement avec les concentrations locales.

Au vu de ces résultats, nous proposons l'explication suivante pour l'équilibre dynamique collectif (se traduisant par un phénomène d'hystérésis dans nos simulations MC) affectant les couches 3 à 7 de l'icosaèdre. L'effet des contraintes décrit ci-dessus renforce le couplage des isothermes de ces couches intermédiaires, dont seule la partie due aux interactions effectives d'alliage est prise en compte dans les simulations sur réseau rigide. Ce renforcement est suffisant pour compenser l'effet du profil d'enthalpie de ségrégation calculé dans les limites infiniment diluées qui a tendance à découpler les isothermes de ces couches. Par ailleurs, en raison des contraintes régnant au cœur de l'agrégat, les enthalpies de permutation des couches de cœur (couches 8 à 11) sont suffisamment élevées pour dissocier les isothermes de ces couches de celles des couches intermédiaires (couches 3 à 7).

Cette étude sur réseau n'a pas la prétention de rendre compte de toute la complexité de l'icosaèdre, en particulier des structures encapuchonnées liées aux hétérogénéités des contraintes à l'intérieur de chaque couche. Néanmoins, l'approche du formalisme sur réseau a permis d'introduire successivement différents ingrédients physiques (aire d'interface variable, effet de la compression du site central puis de l'ensemble des couches intermédiaires) et d'en analyser les effets.

*Il en ressort les points suivants :*

- *Lorsque l'élément le plus gros est le moins cohésif (cas de Ag-Cu), la compression des sites de cœur de l'icosaèdre conduit à une double ségrégation : celle du gros atome peu cohésif à la surface (ici Ag) et celle du petit élément (ici Cu) sur les sites de cœur.*
- *En l'absence de variation de l'aire interfaciale quand la coquille progresse vers le coeur (cas de la chaîne linéaire), un phénomène de double mouillage s'établit du fait que la ségrégation (de Cu) sur le site de cœur empêche l'élimination des interfaces Ag/Cu avant le régime de mouillage.*
- *Dans les agrégats, la variation de l'aire interfaciale cœur/coquille quand cette dernière s'épaissit fait disparaître le régime de double mouillage observé dans la chaîne linéaire avec site central modifié et conduit à l'observation d'un équilibre dynamique collectif. Néanmoins, la couche centrale modifiée ne participe pas à cet équilibre dynamique, son isotherme étant décorrélée de celles des autres couches.*
- *Mentionnons ici que l'analyse menée sur les conditions d'apparition du phénomène de double mouillage nous permet de proposer son observation dans des conditions où l'aire interfaciale ne varie pas. C'est typiquement le cas des couches minces d'alliage. Dans le cas où ségrégation superficielle et ségrégation interfaciale (à l'interface couche mince / substrat) favorisent chacune un élément différent (c'est typiquement le cas dans le système  $Ag_cPd_{1-c} / Re(0001)$  étudié très récemment [109]), notre approche prévoit le phénomène de double mouillage si l'alliage constitutif de la couche mince a tendance à la démixtion.*
- *Du fait que la contrainte de compression ne touche pas le seul site central mais l'ensemble des couches intermédiaires de l'icosaèdre, il existe un profil d'enthalpie de permutation s'étendant sur l'ensemble des couches. Si on prend en compte celui*

*calculé sur l'icosaèdre dans la limite infiniment diluée en Ag, ce profil a pour effet de décorrélérer les isothermes de toutes les couches et donc de faire disparaître le régime d'équilibre dynamique. Pour le recouvrer, il est probablement nécessaire de tenir compte du couplage d'origine élastique entre les couches intermédiaires.*

Cette analyse, initiée à partir du système Cu-Ag, permet donc de prédire une grande variété de comportements et peut servir de guide quant au choix des systèmes permettant de les observer.

## 5.4 Conclusions et perspectives

Initiée sur l'idée que la compression de cœur devait favoriser l'apparition du phénomène de mouillage (et même de double mouillage) dans l'icosaèdre, l'étude de l'icosaèdre par simulation Monte Carlo avec relaxations atomiques a conduit à de nombreux résultats inattendus.

Le premier d'entre eux est que le régime prévu de mouillage n'est pas apparu ! A sa place apparaît une bistabilité entre deux états dits «du bas» (riche en cuivre) et «du haut» (riche en argent) sur une certaine plage en  $\Delta\mu$ . Les limitations dues au nombre de pas accessible aux simulations ne permettent pas l'observation d'un équilibre dynamique entre ces deux états et conduisent à la présence d'une hystérésis entre les isothermes obtenues par balayage en  $\Delta\mu$  croissants et décroissants. L'absence de mouillage est essentiellement due au fait que l'aire d'interface cœur/coquille diminue quand la coquille s'épaissit, effet dont nous avons sous-estimé l'importance quand nous avons initié cette étude. L'influence des contraintes dans chaque couche se manifeste par l'apparition de structures «encapuchonnées», dans lesquelles les sommets de chaque couche se peuplent majoritairement en argent. Ceci concerne la partie de l'isotherme où il n'existe qu'un seul état (riche en cuivre) et également l'état du bas (également riche en cuivre) dans le domaine bistable. L'état du haut dans le domaine bistable

puis l'état unique riche en argent se caractérisent par une géométrie de type sphérique, où la coquille riche en argent progresse vers le centre quand  $\Delta\mu$  augmente. L'ensemble de cette évolution est schématisée figure (5.31).

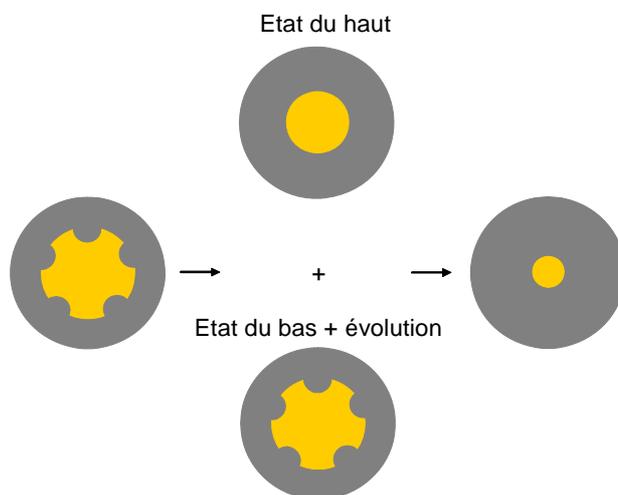


FIG. 5.31: Représentation schématique de l'évolution de l'icosaèdre d'ordre 11 (en coupe) dans le système Cu-Ag à 500 K quand  $\Delta\mu$  augmente. En jaune, le cuivre et en gris l'argent.

La structure encapuchonnée de l'état du bas évolue vers une structure à calotte sphérique qui n'est probablement pas stable dans l'ensemble grand canonique. En effet, elle est observée juste avant la fin du cycle d'hystérésis et au cours du saut de concentration marquant la fin de l'hystérésis : le système passe alors de l'état du bas à l'état du haut en parcourant cette structure à calotte sphérique jusqu'à retrouver la structure à symétrie sphérique (cœur restreint / coquille étendue). Le domaine de bistabilité, révélé par le cycle d'hystérésis dans nos simulations, pose la question des structures pouvant être observées expérimentalement dans le gap de concentration nominale situé entre les concentrations nominales extrêmes des états du bas et du haut, *i.e.* l'intervalle  $[0,40 - 0,9]$ , dont l'étendue est donc loin d'être négligeable!

- Dans l'ensemble grand canonique et selon l'efficacité des échanges avec le réservoir

et les autres agrégats, on peut prévoir qu'une concentration nominale située dans le gap est atteinte soit par un équilibre dynamique de l'agrégat oscillant ainsi entre les deux états (mais cela demande un transport de matière important !), soit par une population bimodale d'agrégats, certains occupant l'état du haut et d'autres celui du bas.

- Dans l'ensemble canonique, *a priori* plus proche des conditions expérimentales les plus usitées, il est probable que les agrégats, dont les concentrations nominales sont situées dans le gap, adoptent les configurations à calotte sphérique (figure (5.32)). Une des perspectives ouvertes par ce travail est donc l'étude de ces agrégats dans l'ensemble canonique et la comparaison avec les résultats obtenus dans l'ensemble grand canonique. Il sera ainsi particulièrement intéressant de déterminer les facteurs régissant la compétition entre la géométrie cœur / coquille et celle à calotte sphérique. Notons que sur la base de nos résultats actuels, nous prévoyons la séquence structurale suivante : cœur étendu - coquille restreinte / structure à calotte sphérique / cœur restreint – coquille étendue lorsque la concentration nominale augmente (figure (5.32)).



FIG. 5.32: Représentation schématique de l'évolution prévue pour l'icosaèdre d'ordre 11 (en coupe) dans le système Cu-Ag quand la concentration nominale augmente (ensemble canonique). En jaune, le cuivre et en gris l'argent. De la gauche vers la droite : configuration encapuchonnée ( $0 < c_{nom} < 0,4$ ), configuration à calotte sphérique ( $0,4 < c_{nom} < 0,95$ ), configuration coeur restreint/coquille étendue ( $0,95 < c_{nom} < 1$ ).

De façon quelque peu étonnante, nous n'avons pas observé d'évolution structurale importante malgré la différence de taille entre Cu et Ag. Rappelons que, tant en ségrégation

d'équilibre qu'en dépôt, la monocouche d'argent reposant sur un volume de cuivre adopte des surstructures pour les surfaces (111) [43] et (100) [28, 45]. Pour les surfaces (111), dont la structure est proche de celle des facettes de l'icosaèdre, la longueur de la maille de surstructure le long des directions denses est voisine de 10 distances interatomiques, donc compatible avec la taille des facettes de l'icosaèdre étudié. On aurait donc pu s'attendre à observer des surstructures de type Moiré ou triangulaire, comme celles observées pour Ag/Cu (111), ces surstructures nécessitant des expulsions d'atomes superficiels ou subsuperficiels vers des positions d'adotome [40, 43]. Deux effets s'opposent cependant à la formation de ces surstructures dans le cas de l'icosaèdre :

- Les facettes de l'icosaèdre ont une structure légèrement différente des surfaces (111) en raison de la dilatation orthoradiale (accompagnée d'une compression radiale). Cette dilatation va dans le sens de pouvoir accommoder plus facilement la présence de gros atomes en surface.
- L'icosaèdre à 500 K ne présente pas une configuration « surface d'argent pur / reste de l'agrégat pur en cuivre ». Ainsi, pour l'isotherme montante, la concentration de la couche sub-superficielle ( $c_2$ ) varie de 0,05 à 0,5 quand celle de surface augmente de 0,7 à 1 (figure (5.1b)). Pour l'isotherme descendante, en raison du saut collectif marquant la fin du cycle d'hystérésis, le système passe d'un état où les 4 premières couches sont pures en argent à un état où la concentration de surface n'est que de 0,7, le reste de l'agrégat étant quasiment pur en cuivre (figure (5.10)). Le fait de ne pas avoir d'interface raide Ag/Cu entre surface et couche sub-superficielle est un facteur favorisant la stabilité de la surface (ou facette) non reconstruite.

Ce deuxième effet semble la raison principale de la stabilité des facettes non reconstruites. En effet, des calculs effectués à plus basse température (75 K) montrent des interfaces Ag/Cu raides et une expulsion d'atomes de facette quand la concentration de celle-ci dépasse 0,5,

alors que le reste de l'agrégat demeure pur en cuivre. La taille des facettes intervient naturellement dans ce phénomène d'expulsion, la stabilité des facettes de l'icosaèdre d'ordre 5 ayant ainsi été observée à 75 K dans les simulations menées par L. Delfour malgré une interface Ag/Cu raide [107].

Si la prise en compte des relaxations enrichit considérablement la description du comportement des agrégats bimétalliques, la modélisation sur réseau permet une analyse détaillée des forces motrices pilotant ségrégation, mouillage et équilibre dynamique. Ainsi, dans un système aussi inhomogène du point de vue des contraintes qu'est l'icosaèdre, l'analyse sur réseau s'est révélée précieuse pour déterminer les conséquences de la contrainte de compression touchant non seulement le cœur mais également les couches intermédiaires.

Si l'existence d'un phénomène de double mouillage (à partir de la surface et à partir du cœur) semble exclue, la présence d'un équilibre dynamique affectant les couches intermédiaires dépend fortement du gradient de contrainte dans les couches intermédiaires. Si ce gradient est important, les isothermes des différentes couches sont décorréélées, ce qui prévient l'existence d'un équilibre dynamique collectif sur ces couches. Si le gradient est faible, les couches intermédiaires adoptent un comportement collectif conduisant à un équilibre dynamique, équivalent du biphasage dans le volume infini.

Dans le cas de l'icosaèdre étudié, le gradient de contraintes est important dans le cas de l'agrégat de cuivre pur mais diminue fortement quand la surface devient riche en argent. Cette évolution des contraintes est probablement déterminante quant à l'observation d'une bistabilité qui se manifeste par un équilibre dynamique ou un phénomène d'hystérésis selon les hauteurs de barrière entre les deux états et les conditions de simulation.

Ajoutons enfin que cette étude menée pour une taille et une température données n'est que le premier pas vers une détermination plus complète du comportement des agrégats bimétalliques en fonction de leur taille et de la température (diagramme de phase).

## CONCLUSION

Dans cette étude consacrée aux agrégats bimétalliques à tendance à la démixtion (*i.e.* tendance à l'ordre homoatomique, dont un cas prototype est le système Cu-Ag), nous nous sommes attachées à faire le parallèle entre le comportement de la surface de l'agrégat et celui des surfaces équivalentes du système semi-infini d'une part et entre le cœur de l'agrégat et le diagramme de phase volumique d'autre part. Pour cela, nous avons adopté une démarche qui a largement fait ses preuves dans l'étude des diagrammes de phase des systèmes infinis et semi-infinis.

Partant d'un modèle d'Ising sur réseau dont les paramètres énergétiques ont été ajustés pour reproduire les principales caractéristiques du système Cu-Ag (différence d'énergie de surface favorisant la ségrégation superficielle d'argent et énergie de mélange endothermique), nous avons obtenu la répartition d'équilibre des constituants sur les différents sites de l'agrégat, soit par des approches analytiques (états de base, approximation de champ moyen), soit par des simulations numériques de type Monte Carlo.

Nous nous sommes tout d'abord intéressées à la surface du cuboctaèdre d'ordre 11 (agrégat composé de 3871 sites dont 1002 de surface). A haute température, nous obtenons un très bon accord entre les simulations Monte Carlo et la modélisation en classe de sites (sommets, arêtes, facettes (100) et (111)) dans l'approximation de champ moyen. Nous montrons de plus la pertinence du concept de « surface équivalente » fondé sur les nombres de coordination intra- et interclasse, les arêtes étant ainsi comparées aux surfaces CFC (110) et les sommets à des atomes adsorbés sur cette même surface (110). Les facettes elles-mêmes ont un comportement très similaire à celui des surfaces infinies de même orientation. A basse température, champ moyen et simulations Monte Carlo conduisent à des résultats assez dif-

férents à première vue. En champ moyen, on observe une transition de phase collective qui affecte les deux types de facettes ((111) et (100)) ainsi que les arêtes. Au cours de cette transition, les sites affectés passent d'un état quasi pur en cuivre à un état quasi pur en argent quand on augmente la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  entre les deux éléments dans l'ensemble grand canonique. Dans les simulations Monte Carlo, cette transition de phase du premier ordre fait place à des équilibres dynamiques affectant successivement (*i.e.* en fonction de  $\Delta\mu$ ) les facettes (111) puis (100). Lors de ces équilibres dynamiques, les facettes concernées oscillent entre deux états, l'un riche en cuivre, l'autre riche en argent, la proportion de ces deux états évoluant en fonction de  $\Delta\mu$  sur la plage (étroite) couverte par l'équilibre dynamique. Une caractéristique très importante de ces équilibres dynamiques est que les facettes d'orientation équivalente (*i.e.* les 6 facettes (100) ou les 8 facettes (111)) sont décorrélées entre elles. Ainsi, au sein d'un même agrégat, il est possible d'observer des facettes (100) quasi pures en argent et d'autres facettes (100) quasi pures en cuivre. La confirmation (ou l'infirmité !) de ce résultat étonnant mérite une attention expérimentale d'autant plus marquée que la concentration moyenne, mesurée sur l'ensemble des facettes d'orientation équivalente, ne révèle pas de caractéristique particulière !

Un concept particulièrement utile pour caractériser ces équilibres dynamiques est celui des densités d'états configurationnels (DEC). A basse température et pour une facette donnée, les DEC issues de l'analyse de l'évolution des concentrations en fonction du nombre de pas MC sont bimodales et permettent de déterminer le poids relatif des deux états en fonction de  $\Delta\mu$ . A haute température, ces DEC deviennent monomodales, permettant ainsi de tracer l'ébauche d'un diagramme de phase de facette, distinguant le régime bimodal du régime monomodal, en fonction de la température et de la concentration de la facette considérée. Néanmoins, le passage de la bimodalité à la monomodalité des DEC est trop progressif pour pouvoir déterminer une température critique avec précision. Une telle détermination passe

probablement par l'étude des chaleurs spécifiques, étude que nous avons entamée mais qui se révèle délicate pour un système hétérogène dans l'ensemble grand canonique.

Une analyse détaillée de la répartition des constituants a montré que la ségrégation d'argent n'est pas homogène au sein des sites d'une même classe. Ainsi, pour les arêtes, la ségrégation est plus forte pour les sites d'arêtes voisins des sommets que pour ceux au centre des arêtes. De même, pour les facettes, avant l'apparition du régime d'équilibre dynamique, la ségrégation est plus marquée pour les sites proches des arêtes que pour les sites de cœur de facette. Il y a donc compétition entre une avancée progressive de la ségrégation d'argent du bord des facettes vers leur centre et l'apparition d'une bistabilité entre deux états initiée au cœur de la facette (signature de ce qui serait une transition de phase du premier ordre dans un milieu infini). Pour  $\Delta\mu$  croissant, cette bistabilité évolue vers une stabilité de l'état riche en argent, interrompant par là-même la progression de la ségrégation en argent des bords vers le centre. Le choix de l'ensemble statistique d'étude (ensemble grand canonique) s'est révélé précieux pour analyser cette compétition entre phénomène de mouillage et transition de cœur, même s'il rend plus délicat la comparaison avec les expériences qui sont menées le plus souvent dans l'ensemble canonique. Par ailleurs, l'analyse en champ moyen s'est révélée plus proche des résultats Monte Carlo qu'il pouvait sembler. Certes, l'équilibre dynamique entre deux états est remplacé par une transition de phase du premier ordre entre ces deux états mais la valeur critique obtenue en champ moyen pour  $\Delta\mu$  est en très bon accord avec la plage très étroite en  $\Delta\mu$  d'apparition de l'équilibre dynamique.

De plus, le champ moyen s'est révélé un très bon outil d'analyse pour comprendre les facteurs régissant la compétition entre mouillage et transition de phase de cœur comme l'illustre notre étude sur la chaîne linéaire. Ainsi, l'étude de la chaîne linéaire semi-infinie en champ moyen et avec la technique des portraits de phase permet de définir les conditions d'apparition du mouillage en fonction des paramètres énergétiques et de la température.

Pour le système Cu-Ag, ces conditions sont remplies pour toute température comprise entre 0 K et la température critique de la chaîne infinie,  $T_c^\infty$ . Pour une chaîne finie de  $N$  sites, l'étude des états de base montre que l'annihilation mutuelle des deux interfaces Ag/Cu (entre les phases mouillantes Ag(Cu) venant des extrémités et la phase de cœur Cu(Ag)) empêche une progression significative des phases mouillantes. A température non nulle, cela se traduit par une transition de phase initiée au cœur entre un état riche en cuivre (avec extrémités en argent) et un état riche en argent à une valeur  $\Delta\mu_c^N(T)$  bien inférieure à la valeur critique  $\Delta\mu_c^\infty$  de la chaîne infinie. La dépendance linéaire de  $\Delta\mu_c^N(T)$  avec  $N$  se traduit par une épaisseur maximum de la couche mouillante variant en  $\ln N$ , nécessitant ainsi des tailles de chaîne de l'ordre de  $10^6$  sites pour que cette épaisseur atteigne une dizaine de sites atomiques.

L'étude de la chaîne finie par simulations Monte Carlo est confrontée au fait que la température critique de la chaîne infinie est nulle (alors qu'elle ne l'est pas dans l'approximation de champ moyen). On aurait pu du coup s'attendre à ce que les DEC de la chaîne finie soient caractéristiques d'une solution solide et donc monomodales. Si tel est bien le cas à haute température, il en va tout autrement à basse température (bien que  $T_c^{MC} = 0$  K pour la chaîne infinie!). En effet, quand la longueur de la chaîne devient de l'ordre de la longueur de corrélation calculée pour la chaîne infinie, les DEC deviennent bimodales sur une plage en  $\Delta\mu$  proche de la valeur  $\Delta\mu_c^N(T)$  déterminée en champ moyen.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence une différence étonnante de comportement entre ensembles canonique et grand canonique pour les chaînes finies quand les DEC (obtenues dans l'ensemble grand canonique) sont bimodales. Si le profil de concentration a une atténuation exponentielle classique dans l'ensemble grand canonique, il révèle une atténuation linéaire dans l'ensemble canonique où la concentration nominale est fixée. En revanche, toujours dans l'ensemble canonique, si on considère un ensemble de  $n$  chaînes (typiquement

$n = 24$ , comme le nombre d'arêtes dans le cuboctaèdre) interconnectées par leurs extrémités, on retrouve les résultats obtenus dans l'ensemble grand canonique (avec en particulier l'atténuation exponentielle des profils de ségrégation à partir des extrémités). Ceci indique que le nombre de chaînes est alors suffisant pour que les chaînes jouent le rôle de réservoir mutuel entre elles.

La compréhension des facteurs régissant la compétition entre mouillage et transition de cœur obtenue grâce à l'étude en champ moyen de la chaîne linéaire finie nous a permis d'interpréter les résultats concernant la propagation de la ségrégation superficielle vers le cœur du cuboctaèdre. Un phénomène similaire à celui observé pour les facettes (et également pour la chaîne linéaire en champ moyen) apparaît. En dessous de la température critique de volume, la ségrégation superficielle n'arrive à se propager que sur 2 ou 3 couches avant que ne s'établisse un équilibre dynamique issu du cœur, au cours duquel l'agrégat explore un état riche en cuivre (avec les premières couches enrichies en argent) et un état riche en argent. Là-encore, le phénomène de mouillage ne peut s'établir, principalement en raison de l'auto-annihilation de l'interface sphérique Ag (en surface) /Cu (au cœur), auto-annihilation équivalente à l'annihilation mutuelle des deux interfaces Ag/Cu pour la chaîne linéaire finie. L'épaisseur maximum atteinte par la phase mouillante avant l'établissement de l'équilibre dynamique suit une loi en  $\ln N^{1/3}$ , où  $N$  est le nombre de sites de l'agrégat, équivalent de la loi en  $\ln N_{chaîne}$  pour la chaîne linéaire, où  $N_{chaîne}$  est le nombre de sites de la chaîne linéaire.

Partant de l'idée que le mouillage pouvait apparaître si on arrivait à prévenir l'auto-annihilation de l'interface Ag/Cu, nous avons considéré la ségrégation dans l'icosaèdre, dans lequel la compression du cœur est favorable à la ségrégation du petit atome, *i.e.* le cuivre. Dans un tel cas, on s'attend en effet à ce que l'occupation préférentielle du cœur par le cuivre empêche l'interface Ag/Cu de disparaître par basculement du cœur de cuivre en argent. Pour cette étude, nous avons utilisé des simulations Monte Carlo avec relaxation des positions

atomiques au moyen d'un potentiel à  $N$ -corps issu de l'approximation du second moment des liaisons fortes. Contrairement à ce que nous pensions, le mouillage n'est pas apparu, les isothermes faisant apparaître de nouveau une bistabilité de l'agrégat entre un état riche en cuivre (avec coquille en argent) et un état riche en argent (avec les sites centraux enrichis en cuivre). Cette bistabilité se manifeste par un cycle d'hystérésis en  $\Delta\mu$  et non par un équilibre dynamique, probablement en raison de l'énergie d'activation nécessaire pour passer d'un état à l'autre.

En introduisant un par un les principaux facteurs énergétiques caractéristiques de l'icosaèdre, une analyse duale sur réseau permet de comprendre l'absence de mouillage. Ainsi, pour une chaîne linéaire avec site central modifié pour présenter une tendance à la ségrégation opposée à celle des extrémités, le mouillage apparaît, confirmant notre idée initiale. Si on considère un cuboctaèdre avec site central modifié pour favoriser la ségrégation du cuivre, le mouillage n'apparaît pas. La principale différence entre ces deux cas est la variation de l'aire d'interface Ag/Cu lorsque celle-ci se rapproche du cœur, variation qui n'existe pas pour la chaîne. Ce facteur permet donc de comprendre les caractéristiques principales du comportement de l'icosaèdre. Une étude plus détaillée montre cependant que le comportement de l'icosaèdre a une origine encore plus complexe. Il est en effet probablement nécessaire de prendre en compte la variation des effets élastiques sur toutes les couches lorsque la surface passe de cuivre en argent pour associer toutes les couches intermédiaires à l'équilibre dynamique observé. Si une telle variation des effets élastiques est négligée, les isothermes de ségrégation sont décorréélées entre elles, sans qu'on puisse parler pour autant de mouillage.

L'étude des configurations de l'icosaèdre dans la plage de l'hystérésis confirme le rôle joué par les effets élastiques. Ainsi, on observe des structures dites « encapuchonnées », dans laquelle des capuchons emboîtés d'argent coiffent les sommets des premières couches de surface. Par ailleurs, l'observation de structures à calotte sphérique, en partie métastables, se

révèle précieuse pour l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus dans l'ensemble canonique. En effet, dans le gap en concentration nominale ouvert par le cycle d'hystérésis, les simulations dans l'ensemble grand canonique prévoient une bistabilité entre les états correspondant aux branches basse et haute de l'isotherme, la variation de la proportion de ces deux états permettant de couvrir continûment la plage de concentration nominale correspondante dans le régime d'équilibre dynamique (englobant ainsi le gap ouvert par le cycle d'hystérésis). Dans l'ensemble canonique, le gap de concentration nominale ne peut pas être couvert de la sorte et la configuration à calotte sphérique semble la meilleure candidate pour couvrir cette plage de concentration. Cette hypothèse est en bon accord avec les résultats expérimentaux montrant à la fois des configurations cœur-coquille et des configurations à calotte sphérique dans le système Cu-Ag, les configurations cœur-coquille étant effectivement les plus stables en dehors du cycle d'hystérésis.

A l'issue de ce travail, il reste naturellement de très nombreuses questions sur la nature du diagramme de phase dans les agrégats des systèmes à tendance à la démixtion. Sans avoir la prétention d'en dresser une liste exhaustive, voici celles que je proposerais pour de futurs travaux :

- Un diagramme de phase complet dans un système aussi hétérogène qu'un agrégat doit rendre compte à la fois du comportement de la surface, des couches intermédiaires et du cœur. Pour la surface, nous avons vu que les facettes présentaient des domaines (température – concentration de facette) correspondant à l'existence d'un équilibre dynamique par facette entre deux états. La détermination de ces diagrammes de phase 2D en fonction de la taille de l'agrégat reste à faire, en particulier la variation de la température critique avec la taille. Rappelons de plus que la détermination de la température critique pour ces objets finis hétérogènes n'est pas triviale! Cette étude devra être étendue aux arêtes interconnectées par les sommets (*cf.* notre étude de la

chaîne linéaire) et aux différents types de facettes ((111) et (100)) pour le cuboctaèdre.

- Concernant le diagramme de phase des couches intermédiaires et du cœur, nous avons vu que l'équilibre dynamique qui affecte ces couches à basse température fait intervenir deux états. Une richesse supplémentaire par rapport aux diagrammes de phases volumiques est qu'un de ces deux états (celui pauvre en l'élément ségrégeant) voit sa concentration évoluer dans le régime d'équilibre dynamique quand  $\Delta\mu$  varie en raison d'un phénomène de prémouillage. Ceci indique que la notion de limite de solubilité doit être étendue pour tenir compte de cette spécificité. Là-encore, l'évolution de la température critique avec la taille devra être déterminée.
- Rappelons que cette étude a surtout concerné la structure cuboctaédrique. Elle devrait se généraliser aux autres structures stables ou métastables, en particulier le polyèdre de Wulff construit également sur le réseau CFC et l'icosaèdre. Dans ce dernier cas, notre étude exploratoire a montré que la prise en compte des contraintes au sein de l'icosaèdre enrichissait beaucoup la phénoménologie possible, tant pour les configurations observées que pour la compétition entre mouillage et équilibre dynamique. Ceci montre que l'étude des diagrammes de phases des agrégats doit s'inspirer de la démarche adoptée pour les diagrammes de phases volumiques, à savoir commencer par des études sur réseau puis les étendre en tenant compte des relaxations. Une difficulté supplémentaire provient de la détermination des paramètres énergétiques. S'il est désormais usuel de les calculer en volume par des méthodes *ab initio*, un calcul similaire pour les agrégats se heurte à une complexité déjà rencontrée pour les surfaces [110] – [117]. En effet, les interactions effectives d'alliage peuvent dépendre fortement de l'environnement cristallographique, pouvant même aller jusqu'à changer de signe entre surface et volume, et également en fonction de la concentration de surface [118, 119]. Des approches *ab initio* auto-cohérentes de détermination de profil de concentration et d'interactions d'alliage

existent en surface [112] – [117], mais leur extension à des milieux aussi hétérogènes que les agrégats semble pour l’instant peu réaliste. Une autre démarche est alors de s’appuyer sur des potentiels semi-empiriques comme nous l’avons fait pour l’icosaèdre. Si ces potentiels sont effectivement capables de reproduire les changements de signe des interactions d’alliage entre surface et volume ou en fonction de la concentration, ils doivent néanmoins être validés au mieux, par exemple par comparaison avec des calculs *ab initio* sur certaines propriétés [89]. Le recours à des potentiels interatomiques réalistes permettant les déplacements atomiques se révèle indispensable pour traiter le cas complexe (mais probablement courant !) de changements structuraux couplés à une variation de la concentration ou de la température. Ces changements structuraux peuvent n’affecter que la surface, voire qu’un type de facettes comme une étude très récente l’a montré sur le polyèdre de Wulff [107], ou au contraire toucher l’ensemble de l’agrégat. Là-encore, l’étude de l’évolution de ces changements structuraux avec la taille de l’agrégat est un point de passage obligé, en gardant toujours en tête les résultats des surfaces et du volume infinis comme comportement asymptotique à atteindre quand la taille de l’agrégat augmente.

- Enfin, un point crucial est la comparaison avec les expériences. Précisons tout d’abord que la détermination expérimentale des concentrations sur certains sites spécifiques (sommets, arêtes, facette(s) d’orientation donnée, couches intermédiaires ou couches de cœur) n’est pas chose aisée pour l’instant. Nous avons de plus déjà souligné les différences de résultats possibles entre les ensembles grand canonique et canonique. Une suite naturelle de ce travail est de compléter les résultats obtenus par une étude équivalente dans l’ensemble canonique. Réciproquement, il est crucial de pouvoir bien préciser les conditions expérimentales d’observation, en particulier si les agrégats sont en équilibre mutuel ou avec un réservoir, ou s’ils peuvent être considérés comme des

particules isolées de concentration nominale fixée. Cela pose la question des cinétiques permettant d'atteindre un état d'équilibre dans un environnement donné. Si notre travail n'a concerné que les propriétés d'équilibre, l'étude des cinétiques dans les agrégats, en particulier les mécanismes de transport (par défauts ponctuels comme dans les cristaux ou par mécanisme collectif propre aux agrégats [120, 121]) est un domaine encore très largement inexploré.

## Annexe A

### SURFACES, FACETTES, AGRÉGATS

Nous avons rassemblé dans cette annexe les caractéristiques géométriques et énergétiques des différents systèmes étudiés dans cette thèse : l'agrégat cuboctaédrique, les différentes surfaces dites équivalentes ainsi que l'agrégat de structure icosaédrique.

#### A.1 Le cuboctaèdre

Par leur taille finie, les agrégats adoptent des structures cristallographiques qui dépendent du nombre total d'atomes [2]. Les amas métalliques constitués d'un petit nombre d'atomes prennent généralement une forme icosaédrique pour les plus petits puis cuboctaédrique au-delà d'une certaine taille. La stabilité de telles structures dépend de la nature du métal considéré [105, 106]. Dans cette étude, nous avons considéré un agrégat de forme cuboctaédrique de 3871 atomes, cette structure géométrique étant plus stable que l'icosaèdre à cette taille pour le cuivre et pour l'argent. Cet amas est constitué de 12 sommets, 24 arêtes, 6 facettes carrées (100) et 8 facettes triangulaires (111) (figure (A.1)). Rappelons que si le polyèdre de Wulff est toujours plus stable que le cuboctaèdre, ses caractéristiques essentielles sont très semblables (réseau CFC sous-jacent). Son étude étant rendue plus délicate par la complexité des formules donnant le dénombrement de ses différents sites [53], nous avons préféré centrer notre étude sur le cuboctaèdre.

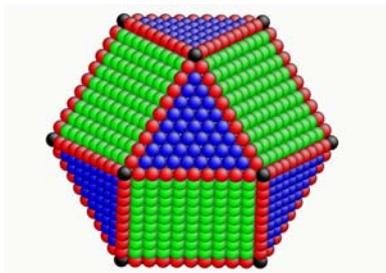


FIG. A.1: Cuboctaèdre d'ordre 11. Les sommets, arêtes et les facettes (100) et (111) sont respectivement colorés en noir, rouge, vert et bleu.

Le cuboctaèdre est un amas construit selon le réseau CFC. Il est généré par un empilement de couches successives : l'atome central est entouré de ses douze premiers voisins de la structure CFC ce qui constitue un amas d'ordre 2. L'ajout d'une couche supplémentaire de premiers voisins permet d'obtenir un agrégat d'ordre 3 et ainsi de suite. Chaque couche comporte quatre types de sites répartis de la façon suivante : 12 sommets, 24 arêtes, 6 facettes carrées (100) et 8 facettes triangulaires (111). Le cuboctaèdre de 3871 atomes, que nous avons choisi d'étudier, correspond à un agrégat d'ordre 11. Le tableau (A.1) explicite plus précisément la répartition des atomes de cet agrégat.

| Couche | S  | A       | F(100)   | F(111)   | Total / couche |
|--------|----|---------|----------|----------|----------------|
| 1      | 12 | 216 (9) | 486 (81) | 288 (36) | 1002           |
| 2      | 12 | 192 (8) | 384 (64) | 224 (28) | 812            |
| 3      | 12 | 168 (7) | 294 (49) | 168 (21) | 642            |
| 4      | 12 | 144 (6) | 216 (36) | 120 (15) | 492            |
| 5      | 12 | 120 (5) | 150 (25) | 80 (10)  | 362            |
| 6      | 12 | 96 (4)  | 96 (16)  | 48 (3)   | 252            |
| 7      | 12 | 72 (3)  | 54 (9)   | 24 (3)   | 162            |
| 8      | 12 | 48 (2)  | 24 (4)   | 8 (1)    | 92             |
| 9      | 12 | 24 (1)  | 6 (1)    | 0        | 42             |
| 10     | 12 | 0       | 0        | 0        | 12             |
| 11     | 1  | 0       | 0        | 0        | 1              |

TAB. A.1 : Nombre d'atomes par classe de sites pour chaque couche; entre parenthèses le nombre d'atomes par arête ou par facette

Contrairement au cas des surfaces d'alliages semi-infinis, le nombre de liaisons pour des atomes appartenant à une même classe de site peut varier : un atome situé au centre d'une facette (111) a six premiers voisins dans la facette, alors qu'un atome situé au voisinage d'une arête peut avoir quatre liaisons avec des atomes de la facette et deux liaisons avec des atomes de l'arête. C'est pourquoi nous considérons le nombre total de liaisons inter-classe ( $N_{p,q}$  avec  $q \neq p$ ) et intra-classe ( $N_{p,p}$ ) pour l'étude des agrégats par le formalisme de champ moyen (*cf.* tableau (A.2)) [122].

|                | $S : p = 1$ | $A : p = 2$        | $F(100) : p = 3$         | $F(111) : p = 4$         |
|----------------|-------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| $S_{q=1}$      | 0<br>(0)    | 48<br>(48)         | 0<br>(0)                 | 0<br>(0)                 |
| $A_{q=2}$      | 4<br>(48)   | $48(n-2)$<br>(432) | $24(n-2)$<br>(216)       | $48(n-3)$<br>(384)       |
| $F(100)_{q=3}$ | 0<br>(0)    | $24(n-2)$<br>(216) | $24(n-2)(n-3)$<br>(1728) | 0<br>(0)                 |
| $F(111)_{q=4}$ | 0<br>(0)    | $48(n-3)$<br>(384) | 0<br>(0)                 | $24(n-3)(n-4)$<br>(1344) |
| $coeur_{q=5}$  | 1<br>(12)   | $48(n-2)$<br>(432) | $24(n-2)^2$<br>(1344)    | $12(n-2)(n-3)$<br>(864)  |
| $N_p$          | 12<br>(12)  | $24(n-2)$<br>(216) | $6(n-2)^2$<br>(486)      | $4(n-2)(n-3)$<br>(288)   |

TAB. A.2 : Nombre de liaisons inter-classe ( $N_{p,q}$  avec  $p \neq q$ ) et intra-classe ( $N_{p,p}$ ). La dernière ligne donne  $N_p$ , nombre total d'atomes pour la classe de sites  $p$ . Les valeurs pour  $n = 11$  sont indiquées entre parenthèses.

Le tableau (A.3) présente les nombres de coordination obtenus pour les différents types de sites de l'agrégat d'ordre 11,  $Z_{p,q} = \frac{N_{p,q}}{N_p}$  où  $N_p$  est le nombre total d'atomes de type  $p$ . Notons que  $Z_{p,q}$  est différent de  $Z_{q,p}$ .

|                | $S : p = 1$ | $A : p = 2$ | $F(100) : p = 3$ | $F(111) : p = 4$ |
|----------------|-------------|-------------|------------------|------------------|
| $S_{q=1}$      | 0 (0)       | 0,2 (0)     | 0 (0)            | 0 (0)            |
| $A_{q=2}$      | 4 (4)       | 2 (2)       | 0,4 (0)          | 1,3 (0)          |
| $F(100)_{q=3}$ | 0 (0)       | 1 (1)       | 3,6 (4)          | 0 (0)            |
| $F(111)_{q=4}$ | 0 (0)       | 1,8 (2)     | 0 (0)            | 4,7 (6)          |
| $coeur_{q=5}$  | 1 (1)       | 2 (2)       | 4 (4)            | 3 (3)            |
| $Z_p$          | 5           | 7           | 8                | 9                |

TAB. A.3 : Nombre de coordinence moyen  $Z_{p,q} = \frac{N_{p,q}}{N_p}$  pour l'agrégat d'ordre  $n = 11$  (attention, lecture uniquement verticale). La limite  $n \rightarrow \infty$  ( $Z_{p,q}^\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} N_{p,q}/N_p$ ) est indiquée entre parenthèses. La coordinence moyenne totale  $Z_p = \sum_q Z_{p,q}$  est également indiquée.

D'un point de vue énergétique, V. Moreno a montré que seule la surface du cuboctaèdre présente une enthalpie de permutation significativement différente de celle des autres couches, comme le montre le tableau (A.4) qui rassemble les valeurs calculées dans les deux limites infiniment diluées [62].

| couche                     | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\Delta H_p^{perm} Cu(Ag)$ | 437  | 973  | 983  | 987  | 987  | 987  | 987  | 987  | 1005 | 1005 | 1010 |
| $\Delta H_p^{perm} Ag(Cu)$ | -166 | -326 | -311 | -318 | -318 | -318 | -318 | -318 | -320 | -325 | -325 |

TAB. A.4 : Enthalpies de permutation  $\Delta H_p^{perm}$  par couche (en meV) pour le cuboctaèdre de 3871 atomes dans les deux limites infiniment diluées du système Cu-Ag.

## A.2 Surfaces

Afin de comparer le comportement des différents sites de la surface de l'agrégat à celui des surfaces infinies, nous avons considéré des surfaces dites équivalentes, ayant même nombre de

coordination que les divers sites de l'agrégat. Les coordinences de ces surfaces sont détaillées dans le tableau (A.5) et conduisent à la correspondance :

- $S \longleftrightarrow$  atome adsorbé sur une surface CFC (110),
- $A \longleftrightarrow$  surface (110),
- $F(100) \longleftrightarrow$  surface (100),
- $F(111) \longleftrightarrow$  surface (111).

|         | $ads(110) : p = 1$ | $(110) : p = 2$ | $(100) : p = 3$ | $(111) : p = 4$ |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $q = 1$ | 0                  | 2               | 4               | 6               |
| $q = 2$ | 4                  | 4               | 4               | 3               |
| $q = 3$ | 1                  | 1               | 0               | 0               |
| $Z_p$   | 5                  | 7               | 8               | 9               |

TAB. A.5 : Nombre de coordinence  $Z_{p,q}$  pour les surfaces (111), (100), (110) et pour un atome adsorbé sur la face (110) : "ads(110)".  $p$  et  $q$  représentent alors les indices des plans parallèles à la surface ( $p = 1$  correspondant au plan de surface). La coordinence moyenne totale  $Z_p = \sum_q Z_{p,q}$  est également indiquée.

### A.3 Cristallographie de l'icosaèdre

L'icosaèdre de Mackay est une structure dérivée du cuboctaèdre [104]. Il possède le même nombre total d'atomes en volume ainsi qu'en surface, mais sa structure est modifiée par dilatation des distances intra-couches d'environ 5% par rapport aux distances inter-couches dans le cuboctaèdre. Les six facettes (100) de la surface du cuboctaèdre se partagent en deux facettes dans l'icosaèdre, faisant apparaître six arêtes supplémentaires (figure (A.2)).

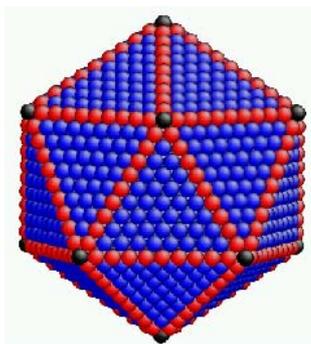


FIG. A.2: Icosaèdre d'ordre 11. Les sommets, arêtes et facettes sont respectivement colorés en noir, rouge et bleu.

La surface de l'icosaèdre compte ainsi 12 sommets, 30 arêtes et 20 facettes [53]. Le tableau (A.6) explicite la répartition des atomes de l'icosaèdre d'ordre 11 montré figure (A.2).

| Couche | S  | A       | F        | Total / couche |
|--------|----|---------|----------|----------------|
| 1      | 12 | 270 (9) | 720 (36) | 1002           |
| 2      | 12 | 240 (8) | 560 (28) | 812            |
| 3      | 12 | 210 (7) | 420 (21) | 642            |
| 4      | 12 | 180 (6) | 300 (15) | 492            |
| 5      | 12 | 150 (5) | 200 (10) | 362            |
| 6      | 12 | 120 (4) | 120 (6)  | 252            |
| 7      | 12 | 90 (3)  | 60 (3)   | 162            |
| 8      | 12 | 60 (2)  | 20 (1)   | 92             |
| 9      | 12 | 30 (1)  | 0        | 42             |
| 10     | 12 | 0       | 0        | 12             |
| 11     | 1  | 0       | 0        | 1              |

TAB. A.6 : Nombre d'atomes par classe de sites pour chaque couche; entre parenthèses le nombre d'atomes par arête ou par facette.

La structure icosaédrique présente une forte compression en son centre, comme le montre la carte des pressions de l'icosaèdre d'ordre 11 (fig. (A.3)).

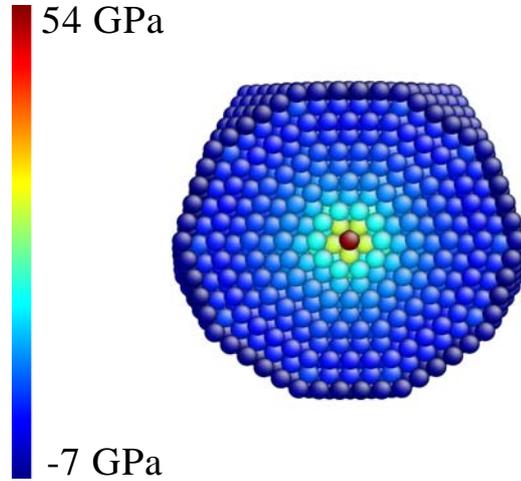


FIG. A.3: Carte des pressions de l'icosaèdre d'ordre 11 de Cu (coupe transversale).

Cette compression est le facteur qui défavorise l'icosaèdre au profit d'autres structures telles que le cuboctaèdre ou le polyèdre de Wulff aux grandes tailles d'agrégat [53], [105, 106]. En l'absence de liaisons coupées, les enthalpies de ségrégation sont fortement corrélées aux pressions locales dans un système à fort désaccord paramétrique comme Cu-Ag. Ceci conduit les atomes les plus petits à occuper préférentiellement les sites de cœur [53]. De plus, on observe une forte variation des enthalpies de permutation dans les couches centrales, contrairement au cas du cuboctaèdre (tableau (A.7)) [62].

| couche                            | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11    |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| $\Delta H_p^{perm} \text{Cu(Ag)}$ | 415  | 893  | 914  | 984  | 1021 | 1120 | 1205 | 1340 | 1535 | 1925 | 2810  |
| $\Delta H_p^{perm} \text{Ag(Cu)}$ | -107 | -282 | -287 | -312 | -341 | -380 | -422 | -491 | -597 | -775 | -1245 |

TAB. A.7 : Enthalpies de permutation  $\Delta H_p^{perm}$  par couche (en meV) pour l'icosaèdre de 3871 atomes dans les deux limites infiniment diluées.

## Annexe B

# INTERACTION RÉPULSIVE ENTRE PROFILS SUPERFICIEL ET INTERFACIAL LORS DU MOUILLAGE

Le but de cette annexe est d'établir la loi de répulsion entre les profils de concentration de surface et de l'interface phase mouillante/phase de cœur lors du mouillage. Nous présentons l'approche pour le cas de la chaîne linéaire ( $Z^{\parallel} = 0, Z^{\perp} = 1$ ), l'extension au cas des surfaces ne présentant pas de difficulté particulière.

Dans le cadre de l'approximation de champ moyen, nous allons calculer l'énergie libre des profils de concentration en fonction de l'épaisseur  $e$  de la phase mouillante donnée par la position de l'interface par rapport à la surface (ou à l'extrémité dans le cas de la chaîne linéaire). L'interface elle-même est repérée par l'indice du site  $p$  pour lequel  $c_p = 0,5$ . L'interaction entre les profils de surface et d'interface est due à la contrainte de raccorder les deux profils à la concentration de la phase mouillante à une distance finie  $d$  de la surface (voir figure (B.1) ; notons que  $d$  n'est généralement pas égale à  $e/2$ ). Sans perte de généralité, nous considérerons que la concentration de la phase mouillante est égale à la limite de solubilité  $c_{\beta}$ . Nous allons détailler tout d'abord la dépendance de l'énergie libre du profil de surface (*i.e.* des sites de 1 à  $d$ , en considérant la distance interatomique comme unité de distance) en fonction de  $d$  et nous montrerons par la suite comment en déduire la dépendance de l'énergie libre de l'ensemble du profil (*i.e.* surface + interface) en fonction de  $e$ .

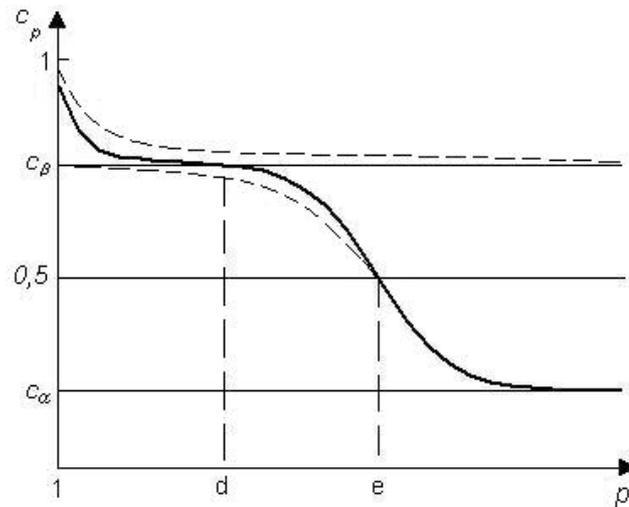


FIG. B.1: Schéma montrant un profil mouillant (trait continu) où l'interface (caractérisée par le site de concentration égale à 0,5) est située à une distance  $e$  de la surface et où le point de raccord à la concentration  $c_\beta$  des profils de surface et d'interface est à une distance  $d$  de la surface (ou  $d'$  de l'interface). Les profils de surface et d'interface non contraints sont schématisés par les tiretés, les traits fins horizontaux indiquant  $c_\alpha$  et  $c_\beta$ .

Les énergies libres seront calculées par référence à un profil uniforme de concentration  $c (= c_\beta)$ . Ainsi, les quantités d'excès par rapport à cette référence seront symbolisées par  $\Delta$ , alors que nous utiliserons le symbole  $\delta$  pour les différences entre le profil contraint par le raccord à  $c_\beta$  à la distance  $d$  et le profil non contraint, le raccord étant alors repoussé à l'infini.

Le terme générique de la différence d'énergie libre sur un site  $p$  entre le profil de surface (contraint ou non contraint) et le profil uniforme s'écrit :

$$\Delta G_p = \Delta T_p^a + \Delta T_p^b + \Delta T_p^c, \quad (\text{B.1})$$

avec :

$$\Delta T_p^a = Vc(\Delta c_{p+1} + \Delta c_{p-1} - 2\Delta c_p),$$

$$\Delta T_p^b = V \Delta c_p (\Delta c_{p+1} + \Delta c_{p-1}),$$

$$\Delta T_p^c = k_B T \left[ c_p \ln c_p + (1 - c_p) \ln(1 - c_p) - c \ln c - (1 - c) \ln(1 - c) - \Delta c_p \ln \left( \frac{c}{1 - c} \right) \right].$$

Rappelons que  $\Delta c_p = c_p - c$ . Une difficulté du calcul vient du fait qu'il n'est pas toujours possible de faire un développement limité du terme  $\Delta T_p^c$  pour les premiers sites de surface en raison de la grandeur de  $\Delta c_p$  pour ces sites. Pour s'affranchir de cette difficulté, il suffit de considérer directement la différence entre  $G_p^d$  (énergie libre du profil de surface contraint par le raccord à la concentration  $c$  à la distance  $d$ ) et  $G_p^\infty$  (énergie libre du profil de surface non contraint) :

$$\delta G_p = \Delta G_p^d - \Delta G_p^\infty = G_p^d - G_p^\infty = \delta T_p^a + \delta T_p^b + \delta T_p^c, \quad (\text{B.2})$$

avec la notation  $\delta T_p^X = \Delta T_p^{X,d} - \Delta T_p^{X,\infty}$  et  $X = a, b, c$ . On montre alors sans difficulté que :

$$\delta T_p^b = V [\delta c_p (\Delta c_{p+1}^\infty + \Delta c_{p-1}^\infty) + \Delta c_p^\infty (\delta c_{p+1} + \delta c_{p-1})], \quad (\text{B.3})$$

$$\delta T_p^c = -\delta c_p \Delta H_p^\infty = -2V \delta c_p (\Delta c_{p+1}^\infty + \Delta c_{p-1}^\infty).$$

Dans ces formules,  $\Delta c_p^\infty = c_p^\infty - c$  et  $\delta c_p = c_p^d - c_p^\infty$ .  $\Delta H_p^\infty$  désigne l'enthalpie de ségrégation dans le système semi-infini donnée par l'équation (1.10). Pour le site de surface (*i.e.* d'extrémité, correspondant à  $p = 1$ ), on a les équations particulières :

$$\delta T_1^b = V [\delta c_1 \Delta c_2^\infty + \Delta c_1^\infty \delta c_2], \quad (\text{B.4})$$

$$\delta T_1^c = -\delta c_1 \Delta H_1^\infty = \delta c_1 [\tau - V(1 - 2c) - 2V \Delta c_2^\infty].$$

D'où :

$$\sum_{p=1}^{d-1} (\delta T_p^b + \delta T_p^c) = \delta c_1 [\tau - V(1 - 2c)] - V \Delta c_{d-1}^d \Delta c_d^\infty. \quad (\text{B.5})$$

On peut alors exprimer  $\delta G = \Delta G^d - \Delta G^\infty$  :

$$\delta G = \sum_{p=1}^{d-1} \delta G_p + \left( \Delta G_d^d - \sum_{p=d}^{\infty} \Delta G_p^\infty \right). \quad (\text{B.6})$$

En utilisant les relations suivantes :

$$\sum_{p=1}^{d-1} \Delta T_p^{a,d} = -\Delta c_1^d [\tau - V(1 - 2c)] - Vc \Delta c_{d-1}^d, \quad (\text{B.7a})$$

$$\Delta G_d^d = Vc \Delta c_{d-1}^d, \quad (\text{B.7b})$$

$$\sum_{p=d}^{\infty} (\Delta T_p^{b,\infty} + \Delta T_p^{c,\infty}) = 0, \quad (\text{B.7c})$$

on obtient :

$$\delta G = \Delta G^d - \Delta G^\infty = -V \Delta c_{d-1}^d \Delta c_d^\infty. \quad (\text{B.8})$$

Pour pouvoir exprimer  $\delta G$  à partir des profils de ségrégation non contraints, *i.e.* des  $\Delta c_p^\infty$ , on utilise la relation suivante qui se démontre par récurrence :

$$\Delta c_p^d = \Delta c_p^\infty \left(1 - \lambda^{2(d-p)}\right), \quad (\text{B.9a})$$

et donc :

$$\Delta c_{d-1}^d = \Delta c_{d-1}^\infty (1 - \lambda^2), \quad (\text{B.9b})$$

avec  $\lambda$ , la constante d'amortissement :

$$\lambda = \frac{\Delta c_d^\infty}{\Delta c_{d-1}^\infty}. \quad (\text{B.10})$$

On a donc :

$$\delta G = \Delta G^d - \Delta G^\infty = -V (\Delta c_d^\infty)^2 \frac{1 - \lambda^2}{\lambda}. \quad (\text{B.11})$$

La constante d'amortissement n'atteignant sa valeur asymptotique qu'à partir d'une certaine distance de la surface, il est nécessaire de définir des constantes d'amortissement spécifiques pour les premiers sites :

$$\lambda_p = \frac{\Delta c_{p+1}^\infty}{\Delta c_p^\infty}, \quad (\text{B.12})$$

sachant que  $\lambda_p \approx \lambda$  pour  $p$  assez grand.

Cela permet d'exprimer  $\delta G$  sous la forme :

$$\delta G = -V (\Delta c_1^\infty)^2 \frac{1 - \lambda^2}{\lambda^3} \prod_p \left(\frac{\lambda_p}{\lambda}\right)^2 \lambda^{2d}. \quad (\text{B.13})$$

Cette formule, établie pour la partie superficielle du profil mouillant (*i.e.* de la surface au site  $d$  de concentration  $c_\beta$ ) s'étend sans difficulté pour la partie interfaciale du profil (*i.e.* du site de concentration 0,5 au site  $d'$  de concentration  $c_\beta$ , la numérotation partant alors du site d'interface (voir figure (B.1)). On obtient alors :

$$\delta G_{tot} = \delta G_{surface} + \delta G_{interface}, \quad (\text{B.14a})$$

avec :

$$\delta G_{surface}(d) = -V (\Delta c_{surface}^\infty)^2 \frac{1 - \lambda^2}{\lambda^3} \prod_p \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)_{surface}^2 \lambda^{2d}, \quad (\text{B.14b})$$

$$\delta G_{interface}(d') = -V (\Delta c_{interface}^\infty)^2 \frac{1 - \lambda^2}{\lambda^3} \prod_p \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)_{interface}^2 \lambda^{2d'}, \quad (\text{B.14c})$$

en notant  $\Delta c_{surface}^\infty = c_1^\infty - c_\beta$  et  $\Delta c_{interface}^\infty = \frac{1}{2} - c_\beta$ . Il reste à déterminer les valeurs de  $d$  et  $d'$  pour un profil mouillant où l'interface (repérée par l'indice du site de concentration 0,5) est à la position  $e$ .

$d$  et  $d'$  vérifient alors les relations :

$$d + d' = e + 1, \quad (\text{B.15a})$$

$$|\Delta c_{surface}^\infty| \prod_p \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)_{surface} \lambda^{d-1} = |\Delta c_{interface}^\infty| \prod_p \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)_{interface} \lambda^{d'-1}, \quad (\text{B.15b})$$

ce qui conduit à  $\delta G_{surface}(d) = \delta G_{interface}(d')$  et à l'énergie libre d'interaction entre les profils de surface et d'interface :

$$\delta G_{total}(e) = -2V |\Delta c_{surface}^\infty \Delta c_{interface}^\infty| \frac{1 - \lambda^2}{\lambda^2} \prod_p \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)_{surface} \prod_p \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)_{interface} \lambda^e. \quad (\text{B.16})$$

On obtient donc bien une loi répulsive exponentielle entre la surface et l'interface phase mouillante/phase de cœur du type  $B \exp(-e/\xi)$ , où  $e$  repère la position de l'interface (site

tel que  $c_p = 0, 5$ ) et  $\xi = -1/\ln \lambda$  est la longueur d'atténuation donnée par les formules (1.29) et (1.31). Le calcul du préfacteur  $B$  :

$$B = -2V |\Delta c_{surface}^{\infty} \Delta c_{interface}^{\infty}| \frac{1 - \lambda^2}{\lambda^2} \prod_p \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)_{surface} \prod_p \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)_{interface} \quad (\text{B.17})$$

nécessite la connaissance des constantes d'atténuation pour les sites proches de la surface et de l'interface pour les profils semi-infinis (*i.e.* non contraints). Ces constantes sont directement déduites de la détermination numérique de ces profils à partir des équations d'équilibre. Nous montrons ci-dessous comment il est possible d'accéder de façon analytique au comportement asymptotique quand  $T \rightarrow 0$  K et nous donnons également la forme asymptotique quand  $T \rightarrow T_c$ .

Dans la limite  $T \rightarrow 0$  K, il est facile de montrer que :

$$c_{\alpha} \rightarrow \exp \frac{2V}{k_B T}, c_{\beta} \rightarrow 1 - \exp \frac{2V}{k_B T}, \lambda \rightarrow -\frac{2V}{k_B T} \exp \frac{2V}{k_B T}, \quad (\text{B.18a})$$

$$\Delta c_{surface}^{\infty} \rightarrow \exp \frac{2V}{k_B T} \text{ et } \Delta c_{interface}^{\infty} \rightarrow -\frac{1}{2}. \quad (\text{B.18b})$$

Il reste à évaluer le comportement des termes  $\prod_p \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)_{surface}$  et  $\prod_p \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)_{interface}$ .

Pour la surface, on montre à partir d'un développement au deuxième ordre de l'équation d'équilibre que :

$$\prod_p \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)_{surface} \rightarrow 1 \text{ quand } T \rightarrow 0 \text{ K}. \quad (\text{B.19})$$

Pour l'interface, tirant parti de  $c_{interface}^{\infty} = 1/2$  et de l'équation d'équilibre pour les sites adjacents, on obtient :

$$\left( \frac{\lambda_1}{\lambda} \right)_{interface} \rightarrow -\frac{k_B T}{V} \exp \left( -\frac{V}{k_B T} \right) (\rightarrow \infty \text{ quand } T \rightarrow 0 \text{ K}), \quad (\text{B.20a})$$

$$\left( \frac{\lambda_2}{\lambda} \right)_{interface} \rightarrow 1 + \exp \left( \frac{V}{k_B T} \right) (\rightarrow 1 \text{ quand } T \rightarrow 0 \text{ K}), \quad (\text{B.20b})$$

et donc :

$$\prod_p \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)_{interface} \rightarrow -\frac{k_B T}{V} \exp \left( -\frac{V}{k_B T} \right) (\rightarrow \infty \text{ quand } T \rightarrow 0 \text{ K}). \quad (\text{B.20c})$$

Cela nous permet d'obtenir la forme asymptotique de  $B$  quand  $T \rightarrow 0$  K :

$$B \rightarrow \frac{V}{4} \left[ \frac{k_B T}{V} \exp \left( -\frac{V}{k_B T} \right) \right]^3 \quad (\rightarrow \infty) \text{ quand } T \rightarrow 0 \text{ K.} \quad (\text{B.21})$$

Le même type d'approche permet d'obtenir le comportement asymptotique de  $B$  quand  $T \rightarrow T_c$  :

$$B \rightarrow -4\sqrt{3}V \left[ th \left( -\frac{\tau}{2V} \right) + 2\sqrt{3} \right] \left( \frac{T_c - T}{T} \right)^{3/2} \quad (\rightarrow 0) \text{ quand } T \rightarrow T_c. \quad (\text{B.22})$$

Les comportements asymptotiques montrent ainsi que :

- pour  $T \rightarrow 0$  K, l'amplitude de l'interaction répulsive tend vers l'infini, alors que sa portée (donnée par  $\xi$ ) tend vers 0 ;
- pour  $T \rightarrow T_c$ , l'amplitude de l'interaction répulsive tend vers 0, alors que sa portée tend vers l'infini.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Jellinek et E.B. Krissinel, *Theory of Atomic and Molecular Clusters*, édité par J. Jellinek, Springer, Berlin (1999).
- [2] F. Baletto et R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 375 (2005).
- [3] J.H. Sinfelt, *Bimetallic Bimetallic Catalysts : Discoveries, Concepts and Applications*, Wiley, New York (1983).
- [4] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Saül, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet et A. Senhaji, *Comput. Mat. Sci.* **15**, 196 (1999).
- [5] M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New York (1958).
- [6] F. Ducastelle, *Order and Phase Stability in Alloys*, North-Holland (1991).
- [7] Y. Gauthier et R. Baudoing, dans *Surface Segregation and Related Phenomena*, édité par P.A. Dowben et A. Miller, p. 169, CRC, Boca Raton (1990).
- [8] D.P. Woodruff, *Surface Alloys and Alloy Surfaces*, The Chemical Physics of Solid Surfaces, Vol. **10**, Elsevier, (2002).
- [9] C. Wolverton, V. Ozolins et A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, 4332 (1998).
- [10] V. Ozolins, C. Wolverton et A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, 4816 (1998).
- [11] V. Ozolins, C. Wolverton et A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, 6427 (1998).
- [12] Y. Qi, T. Cagin, Y. Kimura et W.A. Goddard III, *Phys. Rev. B* **59**, 3527 (1999).
- [13] H.W. Sheng, J.H. He et E. Ma, *Phys. Rev. B* **65**, 184203 (2002).
- [14] S. Zghal, R. Twesten, F. Wu et P. Bellon, *Acta Mater.* **50**, 4711 (2002).

- [15] R.A. Enrique, K. Nordlund, R.S. Averback et P. Bellon, *J. Appl. Phys.* **93**, 2917 (2003).
- [16] Y. Liu et P. Wynblatt, *Surf. Sci.* **241**, L21 (1991).
- [17] Y. Liu et P. Wynblatt, *Surf. Sci.* **240**, 245 (1990).
- [18] J. Eugène, G. Trégliia, B. Legrand, B. Aufray et F. Cabané, *Surf. Sci.* **251-252**, 664 (1991).
- [19] J. Eugène, B. Aufray et F. Cabané, *Surf. Sci.* **273**, 372 (1992).
- [20] W.E. McMahon, E.S. Hirschorn et T.-C. Chiang, *Surf. Sci.* **279**, L231 (1992).
- [21] Y. Liu et P. Wynblatt, *Surf. Sci.* **310**, 27 (1994).
- [22] Y. Liu et P. Wynblatt, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 255 (1994).
- [23] P.T. Sprunger, E. Laegsgaard et F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **54**, 8163 (1996).
- [24] B. Aufray, M. Göthelid, J.-M. Gay, C. Mottet, E. Landemark, G. Falkenberger, E.L. Lottermoser, L. Seehofer et R.L. Johnson, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **8**, 167 (1997).
- [25] J.Y. Wang, J. du Plessis, J.J. Terblans et G.N. van Wyk, *Surf. Sci.* **419**, 197 (1999).
- [26] J.Y. Wang, J. du Plessis, J.J. Terblans et G.N. van Wyk, *Surf. Sci.* **423**, 12 (1999).
- [27] A.R. Bachmann, A. Mugarza, J.E. Ortega et S. Speller, *Phys. Rev. B* **64**, 153409 (2001).
- [28] C.Mottet, G. Trégliia et B. Legrand, *Phys. Rev. B* **46**, 16018 (1992).
- [29] P. Wynblatt et Y. Liu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 2709 (1992).
- [30] Y. Liu et P. Wynblatt, *Surf. Sci.* **290**, 335 (1993).
- [31] S.M. Foiles, *Surf. Sci.* **292**, 5 (1993).
- [32] A. Christensen, A.V. Ruban, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, H.L. Skriver, J.K. Norskov et F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **56**, 5822 (1997).

- [33] H.W. Sheng et E. Ma, Phys. Rev. B **61**, 9979 (1999).
- [34] I. Meunier, G. Tréglia, J.-M. Gay, B. Aufray et B. Legrand, Phys. Rev. B **59**, 10910 (1999).
- [35] I. Meunier, G. Tréglia, B. Legrand, R. Tétot, B. Aufray et J.-M. Gay, Appl. Surf. Sci. **162-163**, 219 (2000).
- [36] T. Rasmussen, Phys. Rev. B **62**, 12664 (2000).
- [37] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, Surf. Sci. **491**, 1 (2001).
- [38] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, Surf. Sci. **491**, L651 (2001).
- [39] I. Meunier, R. Tétot, G. Tréglia et B. Legrand, Appl. Surf. Sci. **177**, 252 (2001).
- [40] I. Meunier, G. Tréglia, R. Tétot, J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand, Phys. Rev. B **66**, 125409 (2002).
- [41] J. Creuze, Defect Diffusion Forum **203-205**, 3 (2002).
- [42] F. Berthier, J. Creuze, R. Tétot et B. Legrand, Phys. Rev. B **65**, 195413 (2002).
- [43] R. Tétot, F. Berthier, J. Creuze, I. Meunier, G. Tréglia et B. Legrand, Phys. Rev. Lett. **91**, 176103 (2003).
- [44] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, Surf. Sci. **553**, 168 (2004).
- [45] I. Braems, F. Berthier, J. Creuze, R. Tétot et B. Legrand, Phys. Rev. B **74**, 113406 (2006).
- [46] D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, A. Falqui, P. Lecante, R.E. Benfield, L. Jiang, K. Fauth et B. Chaudret, Chem. Mat. **19**, 4624 (2007).
- [47] C. Bergounhou, C. Blandy, R. Choukroun, P. Lecante, C. Lorber et J.L. Pellegatta, New J. Chem. **31**, 218 (2007).
- [48] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé et M. Broyer, Phys. Rev. B **65**, 165422 (2002).

- [49] M. Broyer, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Burgin, C. Guillon et P. Langot, *Faraday Discuss.* **138**, 137 (2008).
- [50] A. Habrioux, E. Sibert, K. Servat, W. Vogel, B. Kokoh et N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. B* **111**, 10329 (2007).
- [51] S. Rousset, J.M. Berroir, V. Repain, Y. Garreau, V.H. Etgens, J. Lecoœur et R. Pinchaux, *Surf. Sci.* **443**, 265 (1999).
- [52] C. Mottet, G. Trégliat et B. Legrand, *Surf. Sci.* **383**, L719 (1997).
- [53] C. Mottet, Thèse Univ. Aix-Marseille II (1997).
- [54] F. Ducastelle, B. Legrand et G. Trégliat, *Prog. Theor. Phys. suppl.* **101**, 159 (1990).
- [55] U. Bardi, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 939 (1994).
- [56] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état du solide*, Dunod, Paris (1972).
- [57] S. Linic, J. Jankowiak et M.A. Barteau, *J. Catal.* **224**, 489 (2004).
- [58] J. Gonzalo, D. Babonneau, C.N. Afonso et J.P. Barnes, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 5163 (2004).
- [59] R. Ferrando, J. Jellinek et R.L. Johnston, *Chem. Rev.* **108**, 845 (2008).
- [60] K. Binder, *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*, Springer Verlag, Berlin (1995).
- [61] F. Lequien, Rapport de stage de Master, Univ. Paris-Sud, Orsay (2005).
- [62] V. Moreno, Rapport de stage IFIPS, Univ. Paris-Sud, Orsay (2005).
- [63] J. Creuze, Thèse Univ. Paris-Sud, Orsay (2000).
- [64] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling et B.P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77 : the art of scientific computing*, William H. Press (1992).
- [65] G. Martin, *Phys. Rev. B* **41**, 2279 (1990).

- [66] A. Senhaji, Thèse Univ. Paris-Sud, Orsay (1993).
- [67] A. Saúl, G. Trégliá et B. Legrand, Phys. Rev. B **50**, 1912 (1994).
- [68] S. Delage, Thèse Univ. Paris VI (1998).
- [69] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet et P. Combrade, *Métallurgie : du minerais au matériau*, éditions Masson (1998).
- [70] F.L. Williams et D. Nason, Surf. Sci. **45**, 377 (1974).
- [71] J. Tersoff, Phys. Rev. B **42**, 10965 (1990).
- [72] K.R. Mecke et S. Dietrich, Phys. Rev. B **52**, 2107 (1995).
- [73] H. Reichert, P.J. Eng, H. Dosch et I.K. Robinson, Phys. Rev. Lett. **74**, 2006 (1995).
- [74] S. Kaddouri, Rapport de stage, LEMHE, Univ. Paris-Sud, Orsay (2001).
- [75] R. Pandit et M. Wortis, Phys. Rev. B **25**, 3226 (1982).
- [76] G. Trégliá, B. Legrand et P. Maugain, Surf. Sci. **225**, 319 (1990).
- [77] B. Legrand, G. Trégliá et F. Ducastelle, Phys. Rev. B **41**, 4422 (1990).
- [78] G. Trégliá, B. Legrand, J. Eugène, B. Aufray et F. Cabané, Phys. Rev. B **44**, 5842 (1991).
- [79] S.M. Foiles, Phys. Rev. B **32**, 7685 (1985).
- [80] M.E. Fisher, Rep. Prog. Phys. **30**, 615 (1967).
- [81] M. Cazayous, C. Langlois, T. Oikawa, C. Ricolleau et A. Sacuto, Phys. Rev. B **73**, 113402 (2006).
- [82] J.T. Jankowiak et M.A. Barteau, J. Catal. **236**, 379 (2005).
- [83] M.C. Fromen, P. Lecante, M.J. Casanove, P. Bayle Guillemaud, D. Zitoun, C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud et R.E. Benfield, Phys. Rev. B **69**, 235416 (2004).

- [84] F. Tournus, A. Tamion, N. Blanc, A. Hannour, L. Bardotti, B. Prével, P. Ohresser, E. Bonet, T. Epicier et V. Dupuis, *Phys. Rev. B* **77**, 144411 (2008).
- [85] A. Torres-Castro, D. Ferrer, S. Sepúlveda-Guzmán, U. Ortiz Mendez et M. Jose Yacaman, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **13**, 568 (2007).
- [86] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, *Phys. Rev. B* **62**, 2813 (2000).
- [87] A. Saúl, B. Legrand et G. Tréglia, *Surf. Sci.* **331-333**, 805 (1995).
- [88] R.H. Fowler et E.H. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge (1960).
- [89] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto et R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 105503 (2004).
- [90] A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando, A. Fortunelli, B.C. Curley, L.D. Lloyd, G.M. Tarbuck et R.L. Johnston, *J. Chem. Phys.* **122**, 194308 (2005).
- [91] V. Moreno, J. Creuze, F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand, *Surf. Sci.* **600**, 5011 (2006).
- [92] F. Ducastelle, C. Ricolleau et A. Loiseau, *Mater. Sci. Forum* **155-156**, 367 (1994).
- [93] Y. Le Bouar, A. Loiseau, A. Finel et F. Ducastelle, *Phys. Rev. B* **61**, 3317 (2000).
- [94] R. Pandit, M. Schick et M. Wortis, *Phys. Rev. B* **26**, 5112 (1982).
- [95] M.C. Giménez, M.G. Del Popolo et E.P.M. Leiva, *Electrochim. Acta* **45**, 699 (1999).
- [96] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, *Surf. Sci.* **491**, L651 (2001).
- [97] R. Lipowsky, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces, Springer Tracts in Modern Physics*, Springer Verlag, Berlin, 127 (1993).
- [98] Y. Teraoka et T. Seto, *Surf. Sci.* **255**, 209 (1991).
- [99] G. Tréglia et B. Legrand, *MRS Symposium Proceedings* **491**, 275 (1998).

- [100] F. Ducastelle, *J. Phys. (Paris)* **31**, 1055 (1970).
- [101] V. Rosato, M. Guillopé et B. Legrand, *Philos. Mag. A* **59**, 321 (1989).
- [102] F. Berthier, B. Legrand et G. Tréglia, *Acta Mater.* **47**, 2705 (1999).
- [103] N. Metropolis, A.W. Metropolis, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller et E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [104] A. Mackay, *Acta. Cryst.* **15**, 916 (1962).
- [105] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti et C. Mottet, *J. Chem. Phys.* **116**, 3856 (2002).
- [106] C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando et G. Tréglia, *Phase Transition* **77**, 101 (2004).
- [107] L. Delfour, Rapport de stage de Master, Univ. Paris-Sud, Orsay (2007).
- [108] C. Langlois, D. Alloyeau, Y. Le Bouar, A. Loiseau, T. Oikawa, C. Mottet et C. Ricolleau, *Faraday Discussions* **138**, 375 (2008).
- [109] T. Marten, O. Hellman, A.V. Ruban, W. Olovsson, C. Kramer, J.P. Godowski, L. Bech, Z. Li, J. Onsgaard et I.A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **77**, 125406 (2008).
- [110] J. Kudrnovsky, S.K. Bose et V. Drchal, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 308 (1992).
- [111] V. Drchal, J. Kudrnovsky, L. Udvardi, P. Weinberger et A. Pasturel, *Phys. Rev. B* **45**, 14328 (1992).
- [112] H. Dreyssé, L.T. Wille et D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **47**, 62 (1993).
- [113] A. Pasturel, V. Drchal, J. Kudrnovsky et P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **48**, 2704 (1993).
- [114] A.V. Ruban, I.A. Abrikosov, D.Y. Kats, D. Gorelikov, K. Jacobsen et H.L. Skriver, *Phys. Rev. B* **49**, 11383 (1994).
- [115] I.A. Abrikosov, A.V. Ruban, H.L. Skriver et B. Johansson, *Phys. Rev. B* **50**, 2039 (1994).

- [116] T. Schulthess, R. Monnier et S. Crampin, *Phys. Rev. B* **50**, 18564 (1994).
- [117] V. Drchal, J. Kudrnovsky, A. Pasturel, I. Turek et P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **54**, 8202 (1996).
- [118] I. Meunier, G. Trégia et B. Legrand, *Surf. Sci.* **441**, 225 (1999).
- [119] I. Braems, J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, *Surf. Sci.* (2008), sous presse.
- [120] F. Baletto, C. Mottet et R. Ferrando, *Surf. Sci.* **446**, 31 (2000).
- [121] F. Baletto et R. Ferrando, *Surf. Sci.* **490**, 361 (2001).
- [122] J.J. Burton, E. Hyman et D.G. Fedak, *J. Catal.* **37**, 106 (1975).