



HAL
open science

Ségrégation et transitions de phase dans les alliages bimétalliques : du massif aux nanoparticules.

Jérôme Creuze

► **To cite this version:**

Jérôme Creuze. Ségrégation et transitions de phase dans les alliages bimétalliques: du massif aux nanoparticules.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. tel-00712146

HAL Id: tel-00712146

<https://theses.hal.science/tel-00712146>

Submitted on 26 Jun 2012

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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY
Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay
Laboratoire d'Étude des Matériaux Hors Équilibre
HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

SÉGRÉGATION ET TRANSITIONS DE PHASE DANS LES ALLIAGES
BIMÉTALLIQUES : DU MASSIF AUX NANOPARTICULES.

JÉRÔME CREUZE

soutenue le 5 Mai 2011 devant le jury composé de

Marie-Louise SABOUNGI	Présidente, Professeur
Marc HOU	Rapporteur, Professeur
Christian RICOLLEAU	Rapporteur, Professeur
Andres SAÚL	Rapporteur, Directeur de Recherche
François DUCASTELLE	Examineur, Directeur de Recherche
Robert TÉTOT	Examineur, Directeur de Recherche

Par des citations on affiche son érudition, on sacrifie son originalité.

— A. Schopenhauer

CURRICULUM VITAE

État civil

Nom : CREUZE

Prénom : Jérôme

Né le 20 janvier 1974 à Bagneux (92)

Divorcé, deux enfants

Adresse personnelle : 75, boulevard Soult - 75012 Paris

Établissement d'affectation : Université Paris-Sud 11, Orsay

Grade : maître de conférences

Laboratoire d'accueil : Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay / Laboratoire d'Étude des Matériaux Hors Equilibre

Adresse professionnelle : LEMHE/ICMMO - Bâtiment 410 - Université Paris-Sud 11 - 91405 Orsay cedex

Jerome.Creuze@u-psud.fr ; <http://www.icmmo.u-psud.fr/>

Titres Universitaires

1994 – 1996 : Licence et maîtrise de physico-chimie moléculaire de l'Université Paris-Sud 11, Orsay.

1997 : DEA Métallurgie Spéciale et Matériaux de l'Université Paris-Sud 11, Orsay - Prix du meilleur stage de fin d'étude.

2000 : Doctorat de l'Université Paris-Sud 11, Orsay - « Des surfaces aux joints de grains : la ségrégation dans tous ses états », thèse dirigée par Fabienne Berthier et Bernard Legrand.

Parcours

2000 : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'Université Paris-Sud 11 rattaché au LEMHE/ICMMO, équipe « Modélisation ».

2000 – 2001 : Post-doc au Max Planck Institut für Metallforschung (Stuttgart, Allemagne) dans le European Training Network « Development, Validation and Application of Hybrid Atomistic Modelling Schemes ».

2001 – 2003 : Maître de conférences à l'Université Paris-Sud 11 rattaché au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique (LURE), équipe « Physique des surfaces ».

Depuis 2004 : Maître de conférences à l'Université Paris-Sud 11 rattaché au LEMHE/ICMMO, équipe « Modélisation ».

Activités d'enseignement

Depuis mon monitorat effectué durant ma thèse, j'ai toujours pris plaisir à allier recherche et enseignement. Le contact avec les étudiants me paraît indispensable pour d'une part conserver une bonne culture générale et d'autre part rester humble : face aux étudiants la moindre erreur est difficilement pardonnée ! Il est alors intéressant de leur montrer qu'un enseignant n'a pas la « science infuse » en utilisant des méthodes d'enseignement fondées, par exemple, sur l'organisation de débats scientifiques ou incluant une partie d'histoire des sciences. Ainsi, ils réalisent progressivement que les connaissances qu'ils reçoivent ne sont pas apparues de nulle part et que certaines sont en évolution permanente, le retour de la part des étudiants étant généralement très positif.

Par ailleurs, j'ai toujours fait en sorte d'aborder un maximum d'enseignements différents (cours, T. D., T. P., projets professionnels et suivi de stages) afin d'avoir une vision la plus globale possible de l'enseignement supérieur et de développer des contacts (très différents) avec les étudiants liés à toutes ces formes d'enseignement.

Un bref résumé des différents enseignements que j'ai pu aborder depuis mon recrutement (principalement dans les filières Sciences de la Vie, au cycle préparatoire de Polytech Paris-Sud et au département matériaux de Polytech Paris-Sud) est présenté dans le tableau ci-dessous (les enseignements dont j'ai assuré la mise en place ou la coordination (actuelle et/ou passée) sont indiqués en italique) :

niveau	cours	T. D.	T. P.	autres
L1		Physique générale Loi d'évolution en physique		Projet professionnel
L2	<i>Thermodynamique physique</i>	<i>Thermodynamique physique</i>		
L3		Physique du solide	RX et cristallographie <i>Matériaux</i>	
M1	<i>Modélisation assistée par ordinateur</i> <i>Science des surfaces</i>	<i>Science des surfaces</i>	<i>Modélisation assistée par ordinateur</i>	<i>Suivi des stages</i>
M2	<i>Thermodynamique des alliages en couche mince</i>		Matériaux	

Activités liées à l'administration

Depuis 2005 : Responsable des stages de recherche de 2^e année du cycle ingénieur au département Matériaux de Polytech Paris-Sud. À ce titre, je suis membre du bureau du département Matériaux de Polytech Paris-Sud (organisation des enseignements sur les trois années du cycle ingénieur, finances...).

Depuis 2003 : Membre élu CNU 28 (collège B).

2003 – 2006 : Membre élu CSE 28 et assesseur (titulaire, collège B) - UFR d'Orsay.

Activités liées à la recherche

Depuis 2004 : Co-organisation des séminaires Matériaux et Chimie Inorganique de l'ICMMO et co-organisation de la journée des non-permanents du LEMHE.

Depuis 2008 : Responsable de la thématique : modélisation et simulation par des méthodes statistiques du GDR « Nanoalliages : synthèse, structure et propriétés » (n° 3183).

Depuis 2009 : Coordinateur local du projet ANR Sim_NanA (ANR-08-NANO-003-02) : Simulation numérique de Nano-Alliages ou alliages bimétalliques de dimension réduite : des surfaces aux agrégats.

Encadrement - Jury de thèse

Depuis mon recrutement en tant que maître de conférences à l'Université Paris-Sud 11 j'ai participé à l'encadrement (ou co-encadrement) d'un stagiaire de niveau M1, de quatre stagiaires de niveau M2 et de trois thèses. Le détail est présenté ci-dessous :

2002 : encadrement à 50% de la thèse de laurea d'Alberto Zobelli (1 publication (réf. 19))

2005 : encadrement à 100% du stage M2R de Florence Lequien (1 publication (réf. 12))

2005 : encadrement à 100% du projet de fin d'étude (3^e année d'école d'ingénieur) de Virginie Moreno (1 publication (réf. 11))

2007 : encadrement à 100% du stage M2P de Laure Delfour (1 publication (réf. 2))

2005 – 2008 : encadrement à 50% de la thèse de Florence Lequien (2 publications (réfs. 5, 6))

2006 – 2009 : encadrement à 25% de la thèse de Carole Chambon (1 publication (réf. 3))

2009 : encadrement à 100% du stage M1 de Mariem Lamloum

2009- : encadrement à 50% de la thèse de Mohamed Briki (1 publication (réf. 1))

2010 : participation au jury de la thèse de Shruti Mehendale, Université Paris Diderot (Paris 7)

Publications

Statistique de publication

Articles parus dans des revues internationales avec comité de lecture [29]

Physical Review Letters [4]
EPL [1]
Faraday Discussions [1]
Physical Review B [9]
Surface Science [6]
Journal of Chemical Physics [1]
Defect and Diffusion Forum [1]
Journal of Electroanalytical Chemistry [4]
Acta Materiala [1]
Virtual Journal in Nanoscale Science and Technology [1]

Articles de conférences avec comité de lecture [6]

Applied Surface Science [1]
Materials Science Forum [1]
Defect and Diffusion Forum [1]
Journal de Physique IV [2]
Solid State Phenomena [1]

Articles de conférences sans comité de lecture [2]

Forum sur les Impédances Electrochimiques [2]

Communications

(entre parenthèses sont indiquées celles présentées personnellement)

conférences : internat. [23 (7)], nat. [23 (6)]

affiches : internat. [7 (2)], nat. [6 (3)]

Articles dans les revues à comité de lecture

1. F. BERTHIER, I. BRAEMS, E. MARAS, B. LEGRAND et J. CREUZE; *Extending cluster dynamics to concentrated and disordered alloys : The linear-chain case*; *Acta Materiala* **58**, 2387, (2010).
2. L. DELFOUR, J. CREUZE et B. LEGRAND; *Exotic Behavior of the Outer Shell of Bimetallic Nanoalloys*; *Physical Review Letters* **103**, 205701 (2009); *ibid*, *Virtual Journal in Nanoscale Science and Technology* **20** (21) (2009).
3. C. CHAMBON, J. CREUZE, A. COATI, M. SAUVAGE-SIMKIN et Y. GARREAU; *Tilted and non-tilted Ag overlayer on Ni(111) substrate : structure and energetics*; *Physical Review B* **79**, 125412 (2009).
4. J. CREUZE, I. BRAEMS, F. BERTHIER, C. MOTTET, G. TRÉGLIA et B. LEGRAND; *Model of surface segregation driving forces and their coupling*; *Physical Review B* **78**, 075413 (2008).
5. F. LEQUIEN, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND; *Superficial segregation, wetting, and dynamical equilibrium in bimetallic clusters : A Monte Carlo study*; *Physical Review B* **78**, 075414 (2008).
6. F. LEQUIEN, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND; *Dynamical equilibrium in nanoalloys*; *Faraday Discussions* **138**, 105 (2008).
7. R. TÉTOT, A. HALLIL, J. CREUZE et I. BRAEMS; *Tight-binding variable-charge model for insulating oxides : Application to TiO₂ and ZrO₂ polymorphs*; *EPL* **83**, 40001 (2008).
8. I. BRAEMS, F. BERTHIER, R. TÉTOT, J. CREUZE et B. LEGRAND; *Effect of a size mismatch on bulk and surface alloy interactions : the illustrative example of the Cu-Ag system*; *Surface Science* **602**, 1903 (2008).
9. A. HALLIL, R. TÉTOT, F. BERTHIER, I. BRAEMS et J. CREUZE; *Reply to Comments on "Use of a variable-charge interatomic potential for atomistic simulations of bulk, oxygen vacancies, and surfaces of rutile TiO₂"*; *Physical Review B* **76**, 167402 (2007).
10. I. BRAEMS, F. BERTHIER, J. CREUZE, R. TÉTOT et B. LEGRAND; *Complete miscibility between different crystallographic structures : Monte Carlo simulations of Cu-Ag deposited on Cu(001)*; *Physical Review B* **74**, 113406 (2006).
11. V. MORENO, J. CREUZE, F. BERTHIER, C. MOTTET, G. TRÉGLIA et B. LEGRAND; *Site segregation in size-mismatched nanoalloys : application to Cu-Ag*; *Surface Science* **600**, 5011 (2006).
12. F. LEQUIEN, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND; *Superficial segregation in nanoparticles : from facets to infinite surfaces*; *Journal of Chemical Physics* **125**, 094707 (2006).
13. A. HALLIL, R. TÉTOT, F. BERTHIER, I. BRAEMS et J. CREUZE; *Use of a variable-charge interatomic potential for atomistic simulations of bulk, oxygen vacancies, and surfaces of rutile TiO₂*; *Physical Review B* **73**, 165406 (2006).
14. A. COATI, J. CREUZE et Y. GARREAU; *Adsorbate induced facetting : the case of Ag on vicinal Cu surfaces*; *Physical Review B* **72**, 115424 (2005).
15. J. CREUZE, F. BERTHIER, R. TÉTOT et B. LEGRAND; *Drastic changes for segregation and wetting between flat and vicinal surfaces*; *Surface Science* **553**, 168 (2004).
16. F. BERTHIER, B. LEGRAND, J. CREUZE et R. TÉTOT; *Ag/Cu(001) electrodeposition : beyond the classical nucleation theory*; *Journal of Electroanalytical Chemistry* **562**, 127 (2004).

17. F. BERTHIER, B. LEGRAND, J. CREUZE et R. TÉTOT ; *Atomistic investigation of the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami law in electrodeposition process* ; Journal of Electroanalytical Chemistry **561**, 37 (2004).
18. R. TÉTOT, F. BERTHIER, J. CREUZE, I. MEUNIER, G. TRÉGLIA et B. LEGRAND ; *Cu-Ag (111) polymorphism induced by segregation and advacancies* ; Physical Review Letters **91**, 176103 (2003).
19. Y. GARREAU, A. COATI, A. ZOBELLI et J. CREUZE ; *"Magic" heteroepitaxial growth on vicinal surfaces* ; Physical Review Letters **91**, 116101 (2003).
20. J. CREUZE, F. BERTHIER, R. TÉTOT et B. LEGRAND ; *Unexpected profiles of surface segregation vibrational entropies* ; Surface Science **526**, 121-132 (2003).
21. I. MEUNIER, G. TRÉGLIA, R. TÉTOT, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND ; *Misfit dislocation loops or incommensurate structure at an interface : vibrational and anharmonic effects in Ag/Cu(111)* ; Physical Review B **66**, 125409 (2002).
22. F. BERTHIER, J. CREUZE, R. TÉTOT et B. LEGRAND ; *Multilayer properties of superficial and intergranular segregation isotherms : a mean-field approach* ; Physical Review B **65**, 195413 (2002).
23. J. CREUZE ; *Atomic-scale modelling of intergranular segregation : the case of alloys with strong size effect* ; Defect and Diffusion Forum - Annual Review **203-205**, 3-36 (2002).
24. J. CREUZE, F. BERTHIER, R. TÉTOT et B. LEGRAND ; *An "inverse" growth of Ag(111) on Cu(001) obtained by superficial segregation* ; Surface Science **491**, L651-L656 (2001).
25. J. CREUZE, F. BERTHIER, R. TÉTOT et B. LEGRAND ; *Phase transition induced by superficial segregation : the respective role of the size mismatch and of the chemistry* ; Surface Science **491**, 1-16 (2001).
26. J. CREUZE, F. BERTHIER, R. TÉTOT et B. LEGRAND ; *Wetting and structural transition induced by segregation at grain boundaries : a Monte Carlo study* ; Physical Review Letters **86**, 5735-5739 (2001).
27. J. CREUZE, F. BERTHIER, R. TÉTOT, B. LEGRAND et G. TRÉGLIA ; *Intergranular segregation and vibrational effect : a local analysis* ; Physical Review B **61**, 14470-14480 (2000).
28. J. CREUZE, F. BERTHIER, R. TÉTOT et B. LEGRAND ; *Intergranular segregation and ordering effect : a mixed Monte Carlo - Mean Field approach* ; Physical Review B **62**, 2813-2824 (2000).

Actes de congrès avec comité de lecture

En gras, personne ayant présenté la communication.

1. M. BRIKI, J. CREUZE, **F. BERTHIER** et B. LEGRAND; *Superficial Phase Transitions in Nanoalloys*; Solid State Phenomena, à paraître. (Conférence au congrès Phase Transitions in Materials 2010, Avignon, (2010))
2. **F. BERTHIER**, B. LEGRAND, J. CREUZE et R. TÉTOT; *Simulations de l'impédance électrochimique d'une réaction d'électrosorption : influence des phénomènes de germination-croissance*; 15^e Forum sur les Impédances Électrochimiques, C. Gabrielli (Ed.), sous presse. (Conférence au 15^e Forum sur les Impédances Électrochimiques, Paris (2002))
3. J. CREUZE, F. BERTHIER, R. TÉTOT et **B. LEGRAND**; *Ségrégation interfaciale et rupture : l'apport d'une approche atomistique mixte*; Journal de Physique IV (France) **106**, 13 (2003). (Conférence au Colloque de Métallurgie, INSTN - Saclay (2002))
4. **F. BERTHIER**, B. LEGRAND, J. CREUZE et R. TÉTOT; *Influence de la microstructure sur la cinétique d'électrosorption : simulation à l'échelle atomique*; 14^e Forum sur les Impédances Électrochimiques, C. Gabrielli (Ed.), 231 (2002). (Affiche au 14^e Forum sur les Impédances Électrochimiques, Paris (2001))
5. **J. CREUZE**, F. BERTHIER, R. TÉTOT et B. LEGRAND; *Vacancy segregation at surface, grain boundary and their intersection : an atomistic study*; Defect and Diffusion Forum **194-199**, 1217 (2001). (Affiche au congrès DIMAT2000, Paris (2000))
6. **F. BERTHIER**, J. CREUZE, R. TÉTOT et B. LEGRAND; *Structural phase transition induced by interfacial segregation : a comparison between surface and grain boundary*; Applied Surface Science **177**, 243 (2001). (Conférence à l'école Surfaces et Interfaces, Porquerolles (2000))
7. J. CREUZE, F. BERTHIER, R. TÉTOT, B. LEGRAND et **D. TANGUY**; *Segregation and 2D-coumpound in a grain boundary : an exotic behavior*; Material Science Forum **294-296**, 423 (1999). (Affiche au congrès IIB98, Pragues (1998))
8. J. CREUZE, **F. BERTHIER**, R. TÉTOT et B. LEGRAND; *Ordre intergranulaire et démixtion de volume : une étonnante coexistence*; Journal de Physique IV (France) **9**, Pr4-51 (1999). (Conférence au Colloque de Métallurgie, INSTN - Saclay (1998))

Communications

En gras, personne ayant présenté la communication.

Invitées

1. *Segregation and phase transition in bimetallic alloys : From the infinite bulk to nanoparticles, via surfaces* ; **J. CREUZE**, conférence au CECAM Workshop « Nanoscale alloys : from experiment and theory to quantitative modelling », Lausanne (Suisse) (2010).
2. *Ségrégation et transitions de phase en dimension réduite : du volume aux agrégats via les surfaces* ; J. CREUZE, F. BERTHIER et **B. LEGRAND**, cours à l'école thématique du CNRS « Nanoalliages 2010 : synthèse, structure et propriétés », Fréjus (2010).
3. *Ségrégation et transition de phase dans les alliages bimétalliques : du massif aux agrégats... En passant par les surfaces* ; **J. CREUZE**, F. BERTHIER, I. BRAEMS, F. LEQUIEN, L. DELFOUR et B. LEGRAND ; conférence aux Journées de la Matière Condensée (11), Strasbourg (2008).

Autres

1. *Superficial phase transitions in nanoalloys* ; L. DELFOUR, M. BRIKI, **J. CREUZE**, **F. BERTHIER** et B. LEGRAND, conférence à Phase Transitions in Materials 2010, Avignon (2010).
2. *Agrégats bimétalliques : qu'y a-t-il avant le « coeur-coquille » ?* ; L. DELFOUR, **J. CREUZE**, **F. BERTHIER** et B. LEGRAND, conférence à une réunion du Groupement de Recherche « DFT++ », Paris (2009).
3. *Agrégats bimétalliques : de fascinantes facettes !* ; L. DELFOUR, **J. CREUZE**, F. BERTHIER et **B. LEGRAND**, conférence à une réunion mixte des Groupements de Recherche « Or-Nano » et « Nanoalliages : synthèse, structure et propriétés », Dijon (2009).
4. *Adsorption d'argent sur des surfaces de nickel* ; **C. CHAMBON**, **J. CREUZE**, A. COATI et Y. GARREAU ; conférence aux journées de l'Association Française de Cristallographie, Rennes (2008).
5. *Revisiting the segregation driving forces rule : the Coupled Three Effects Model* ; **I. BRAEMS**, **J. CREUZE**, F. BERTHIER, C. MOTTET, G. TRÉGLIA et B. LEGRAND ; conférence au 6th International Workshop on Surface and Interface Segregation (IWSIS6), Barcelone (Espagne) (2008).
6. *Superficial segregation, wetting and phase transitions in bimetallic alloys : from the infinite crystal to the nanoparticle* ; F. LEQUIEN, **J. CREUZE**, **F. BERTHIER**, I. BRAEMS et B. LEGRAND ; conférence au 6th International Workshop on Surface and Interface Segregation (IWSIS6), Barcelone (Espagne) (2008).
7. *Des multiples facettes du diagramme de phases des nanoparticules d'alliages métalliques* ; F. LEQUIEN, **J. CREUZE**, F. BERTHIER et B. LEGRAND ; conférence aux Journées de la Matière Condensée (11), Strasbourg (2008).
8. *Quand ségrégations superficielle et cardiaque se rencontrent dans les nanoalliages icosaédriques*, **F. LEQUIEN**, **J. CREUZE**, F. BERTHIER et B. LEGRAND ; conférence à une réunion de Groupe De Recherche « Nanoalliages : synthèse, structure et propriétés », Oléron (2008).
9. *Revisiting the segregation driving forces rule : the Coupled Three Effects Model* ; **J. CREUZE**, I. BRAEMS, F. BERTHIER, C. MOTTET, G. TRÉGLIA et B. LEGRAND ; conférence au American Physical Society March Meeting 2008, New Orleans (USA) (2008).

10. *Chemical and structural dynamical equilibrium in bimetallic nanoclusters*; **J. CREUZE**, L. DELFOUR et B. LEGRAND; affiche au American Physical Society March Meeting 2008, New Orleans (USA) (2008).
11. *Dynamical Equilibrium in Nanoalloys*; **F. LEQUIEN**, **J. CREUZE**, F. BERTHIER et B. LEGRAND; conférence aux Faraday Discussions « Nanoalloys : From Theory to Application », Birmingham (Angleterre) (2007).
12. *Ségrégation et transition de phase dans les alliages bimétalliques : du massif aux agrégats... En passant par les surfaces*; **J. CREUZE**; séminaire invité au Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Orléans (2007).
13. *Modélisation à l'échelle atomique des alliages bimétalliques : des effets d'interfaces aux effets de taille finie*; F. BERTHIER, I. BRAEMS, **J. CREUZE**, F. LEQUIEN, R. TÉTOT et B. LEGRAND; conférence à la réunion préliminaire à la création du GDR « Nanoalliages : synthèse, structure et propriétés », LEM-ONERA, Châtillon (2007).
14. *CuAg/Cu(001) : a total miscibility of two metallic elements with different crystallographic structures in the surface*; **I. BRAEMS**, F. BERTHIER, **J. CREUZE**, R. TÉTOT et B. LEGRAND; conférence à la 24th European Conference on Surface Science (ECOSS24), Paris (2006).
15. *Ségrégation, mouillage et équilibre dynamique : les multiples facettes des agrégats bimétalliques*; **F. BERTHIER**, F. LEQUIEN, **J. CREUZE** et B. LEGRAND; conférence aux Journées de la Matière Condensée (10), Toulouse (2006).
16. *Segregation in Cu-Ag nanoparticles : existence of a dynamical equilibrium*; **F. LEQUIEN**, **J. CREUZE**, F. BERTHIER et B. LEGRAND; affiche à la Summer School on Metal Clusters and Surfaces, Pise (Italie) (2006).
17. *Ségrégation superficielle dans les agrégats : comparaison avec les surfaces*; **F. LEQUIEN**, **J. CREUZE**, F. BERTHIER et B. LEGRAND; affiche aux Journées Simulations Numériques, Paris (2006).
18. *Ségrégation dans les agrégats bimétalliques : de la coquille au coeur*; F. LEQUIEN, **J. CREUZE**, F. BERTHIER, I. BRAEMS, V. MORENO et **B. LEGRAND**; séminaire invité au Laboratoire d'Etude des Microstructures (ONERA), Châtillon (2005).
19. *Segregation driving forces in bimetallic nanoclusters : from the infinite surface to the nanofacet*; **V. MORENO**, **J. CREUZE**, F. BERTHIER et B. LEGRAND; conférence au 5th International Workshop on Surface and Interface Segregation (IWSIS5), Pragues (2005).
20. *Segregation in bimetallic aggregates : facets... with multiple facets !*; **F. LEQUIEN**, **J. CREUZE**, F. BERTHIER et B. LEGRAND; conférence au 5th International Workshop on Surface and Interface Segregation (IWSIS5), Pragues (2005).
21. *Surface miscibility of two elements of different crystallographic structures*; **I. BRAEMS**, F. BERTHIER, **J. CREUZE**, R. TETOT et B. LEGRAND; conférence au 5th International Workshop on Surface and Interface Segregation (IWSIS5), Pragues (2005).
22. *Nanofaceting of Cu vicinal surfaces induced by Ag deposition*; **A. COATI**, **J. CREUZE**, A. ZOBELLI et Y. GARREAU; conférence à la 12th International Conference on Solid Surfaces, Venise (Italie) (2004).
23. *Nanofaceting of Cu vicinal surfaces induced by Ag deposition*; **A. COATI**, **J. CREUZE**, A. ZOBELLI et Y. GARREAU; conférence au European Materials Research Society 2004 Spring Meeting, Strasbourg (2004).

24. *Faceting of stepped surfaces induced by "magic" epitaxy : a study of Ag/Cu by Surface X-Ray Diffraction* ; **A. COATI**, **A. ZOBELLI**, **J. CREUZE** et **Y. GARREAU** ; affiche à HERCULES2004, Grenoble (2004).
25. *Intergranular and superficial segregation : a comparative study* ; **J. CREUZE**, **F. BERTHIER**, **R. TÉTOT** et **B. LEGRAND** ; conférence au American Physical Society March Meeting 2004, Montréal (Canada) (2004).
26. *Hétéroépitaxie sur surfaces vicinales : le substrat sous toutes ses facettes !* ; **A. COATI**, **Y. GARREAU**, **J. CREUZE** et **A. ZOBELLI** ; conférence aux 18^{es} Journées Surfaces et Interfaces, Mulhouse (2004).
27. *Facettage de surfaces vicinales de cuivre induit par dépôt d'argent* ; **Y. GARREAU**, **A. COATI**, **J. CREUZE** et **A. ZOBELLI** ; conférence au 5-ième Colloque Rayons X et Matière, Strasbourg (2003).
28. *Ag/Cu (211) : approche mixte GIXD - simulations numériques* ; **J. CREUZE**, **A. COATI**, **A. ZOBELLI** et **Y. GARREAU** ; conférence à une réunion du Groupement De Recherche "RELAX", Toulouse (2003).
29. *Interfacial segregation : towards a thermodynamical modelling of rupture* ; **J. CREUZE**, **F. BERTHIER**, **R. TÉTOT** et **B. LEGRAND** ; conférence à EUROMAT 2003, Lausanne (Suisse) (2003).
30. *Nanoperiodic faceting of vicinal Cu surfaces induced by Ag deposition* ; **A. COATI**, **J. CREUZE**, **Y. GARREAU** et **A. ZOBELLI** ; affiche à l'atelier de printemps " Physique des Surfaces et Nanostructures ", Cargese (2003)
31. *Simulations Monte Carlo en électrochimie : quand les atomes s'attirent* ; **F. BERTHIER**, **B. LEGRAND**, **J. CREUZE** et **R. TÉTOT** ; conférence aux Journées d'Électrochimie, Poitiers (2003).
32. *Ag/Cu(001) electrodeposition : a comparison between kinetic Monte Carlo simulations and the Cluster Nucleation Theory* ; **F. BERTHIER**, **B. LEGRAND**, **J. CREUZE** et **R. TÉTOT** ; conférence à ElectroChemical Society, Paris (2003).
33. *Ségrégation interfaciale : vers une modélisation thermodynamique de la rupture* ; **J. CREUZE**, **F. BERTHIER**, **R. TÉTOT** et **B. LEGRAND** ; conférence aux journées Joints Intergranulaires et Interphases dans les Matériaux, Vogüé (2003).
34. *Cu-Ag (111) polymorphism induced by segregation and advacancies : a Monte Carlo study* ; **R. TÉTOT**, **F. BERTHIER**, **J. CREUZE**, **I. MEUNIER**, **G. TRÉGLIA** et **B. LEGRAND** ; affiche aux 3^{es} Symposium on Surface Science, La Plagne (2003).
35. *Facettage de surfaces vicinales de cuivre induit par dépôt d'argent* ; **A. COATI**, **J. CREUZE**, **Y. GARREAU** et **A. ZOBELLI** ; affiche aux 17^{es} Journées Surfaces et Interfaces, Villeneuve d'Ascq (2003).
36. *Self-organization of Cu (111) vicinal surfaces induced by Ag deposition* ; **A. COATI**, **J. CREUZE**, **Y. GARREAU** et **A. ZOBELLI** ; affiche aux Journées Nano-2002 - Surfaces nanostructurées, Porquerolles (2002).
37. *Facettage de la surface vicinale Cu(322) induit par dépôt d'argent* ; **A. COATI**, **J. CREUZE**, **Y. GARREAU** et **A. ZOBELLI** ; conférence à une réunion du GDR RELAX, Strasbourg (2002).
38. *Atomic-scale modeling of intergranular and superficial segregation in a binary alloy exhibiting a strong size effect* ; **R. TÉTOT**, **J. CREUZE**, **F. BERTHIER** et **B. LEGRAND** ; conférence au workshop on thermodynamic and structural properties of materials, Avignon (2001).

39. *Surface and grain boundary segregation : a comparative study*; **F. BERTHIER**, R. TÉTOT, J. CREUZE, B. LEGRAND, I. MEUNIER et G. TRÉGLIA; conférence au 4th International Workshop on Surface and Interface Segregation (IWSIS4), Porquerolles (2001).
40. *From surfaces to grain boundaries : the segregation in all its states*; **J. CREUZE**; séminaire invité au Max Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart (Allemagne) (2000).
41. *Ségrégation et transition structurale : équilibre et cinétique*; **F. BERTHIER**, **B. LEGRAND**, J. CREUZE, R. TÉTOT et G. TRÉGLIA; conférence à une réunion thématique du GDR RELAX, Paris (2000).
42. *From monolayer to multilayer phase transitions at interfaces : the role of vicinality*; **J. CREUZE**; séminaire invité à la Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati, Trieste (Italie) (2000).
43. *Interfacial segregation and phase transition : a coupling between crystallographic, chemical and vibrational properties*; **J. CREUZE**; conférence au Junior EUROMAT 2000, Lausanne (Suisse) (2000).
44. *Ségrégation intergranulaire : vers une compréhension à l'échelle atomique*; **F. BERTHIER**, **B. LEGRAND**, J. CREUZE, R. TÉTOT et G. TRÉGLIA; séminaire invité au Groupe de Métallurgie Physique, Rouen (2000).
45. *Modélisation des transitions de phase intergranulaires pour un alliage bi-métallique à fort effet de taille*; **J. CREUZE**, F. BERTHIER, R. TÉTOT, B. LEGRAND et G. TRÉGLIA; conférence aux Journées Ordre-Désordre, Bordeaux (2000).
46. *Ag/Cu (111) : contraintes, ordre et vibrations de surface*; I. MEUNIER, **R. TÉTOT**, J. CREUZE, F. BERTHIER, B. LEGRAND et G. TRÉGLIA; affiche aux Journées du GDR RELAX, Porquerolles (2000).
47. *Ségrégation et mise en ordre intergranulaire : étude par simulations Monte Carlo*; **J. CREUZE**, F. BERTHIER, R. TÉTOT et B. LEGRAND; affiche aux Journées Simulation Numérique - Matière Condensée et Désordre, Paris (1999).
48. *Ségrégation intergranulaire : effet énergétique ou entropique ?*; **J. CREUZE**, F. BERTHIER, R. TÉTOT et B. LEGRAND; affiche aux journées Joints Intergranulaires et Interphases dans les Matériaux, Oléron (1999).
49. *Ségrégation intergranulaire et composé bi-dimensionnel. Une approche couplée Monte Carlo/champ moyen*; **J. CREUZE**, F. BERTHIER, R. TÉTOT et B. LEGRAND; affiche aux journées Joints Intergranulaires et Interphases dans les Matériaux, Toulouse (1998).

TABLE DES MATIÈRES

1	PRÉFACE	1
2	LA SÉGRÉGATION INTERFACIALE : PROBLÉMATIQUE ET MÉTHODOLOGIE ADOPTÉE	5
2.1	Problématique	5
2.2	Méthodologie adoptée	7
2.2.1	Dérivation d'un modèle sur réseau rigide « relaxé »	7
2.2.2	Au-delà du réseau rigide : les simulations Monte Carlo avec relaxations	13
3	LA SÉGRÉGATION INTERFACIALE DANS LA LIMITE INFINIMENT DILUÉE	15
3.1	De l'universalité du système Cu-Ag : application aux nanoparticules	15
3.1.1	Effet de taille et effet de forme sur la ségrégation superficielle	15
3.1.2	Ségrégation et contrainte au coeur des nanoparticules bimétalliques	22
3.2	À la règle universelle	24
3.2.1	Comment coupler les trois effets	26
3.2.2	Les différents couplages	27
3.2.3	Le modèle des trois effets couplés (CTEM) : application à Cu-Ag et à Co-Pt	32
4	AU-DELÀ DE LA LIMITE INFINIMENT DILUÉE : UNE PREMIÈRE VISION SUR RÉSEAU RIGIDE	37
4.1	États de base de la ségrégation	38
4.1.1	Des surfaces denses aux surfaces vicinales	38
4.1.2	Des surfaces infinies aux nanoparticules en passant par la chaîne linéaire	40
4.2	Au-delà des états de base : le cas de la chaîne linéaire	43
4.2.1	Amortissement de la ségrégation superficielle et mouillage	43
4.2.2	Effet de bord ou effet de cœur ? De l'évolution du mouillage dans les systèmes finis	46
4.3	Ségrégation, mouillage et transition de cœur dans les nanoparticules	48
4.3.1	Ségrégation superficielle dans les nanoparticules bimétalliques	49
4.3.2	De la coquille vers le cœur des nanoparticules	52
4.3.3	De la nanoparticule vers les milieux semi-infinis	56
5	LA SÉGRÉGATION DANS TOUS SES ÉTATS : PRISE EN COMPTE DES RELAXATIONS	59
5.1	Une quatrième force motrice de la ségrégation intergranulaire	60
5.2	Du mouillage avec transition de phase structurale dans les interfaces planes...	64
5.3	Au comportement exotique des nanoalliages	68
6	CONCLUSION - PERSPECTIVES	73
	BIBLIOGRAPHIE	77

PRÉFACE

Depuis ma thèse, effectuée au LEMHE/ICMMO sous la direction de Fabienne Berthier (LEMHE) et Bernard Legrand (Service de Recherche en Métallurgie Physique, CEA Saclay) et en collaboration avec Robert Tétot (LEMHE/ICMMO), mes travaux s'articulent principalement autour de la modélisation et de la simulation de la ségrégation interfaciale dans les alliages bimétalliques, plus particulièrement ceux présentant une forte différence de rayons atomiques entre les constituants et une forte tendance à la démixtion, un système typique étant l'alliage Cu-Ag.

Le phénomène de ségrégation se caractérise par l'enrichissement aux interfaces (surfaces ou joints de grains) en l'un des constituants, affectant alors grand nombre des propriétés de l'alliage. De plus, lorsque les rayons atomiques des deux constituants sont très différents, cet enrichissement s'accompagne très souvent d'un changement local de la structure. Ainsi, de manière plus générale, un des objectifs principaux de ces travaux est la compréhension fine du couplage entre structure et chimie lors des transitions de phase du premier ordre, *i. e.* démixtion/désordre, dans ces systèmes. Un couplage systématique entre une approche de type gaz sur réseau et des simulations Monte Carlo avec relaxations a permis d'obtenir les résultats majeurs suivants :

- (cf Réfs. 4, 8, 20, 23, 25, 27, 28) La détermination des forces motrices de ségrégation avec, dans le cas des joints de grains, la mise en évidence du rôle important de l'entropie vibrationnelle. Très récemment, j'ai revisité le modèle développé durant ma thèse afin de tenir compte des couplages entre les différentes forces motrices. Ceci a conduit à introduire des coefficients de couplage phénoménologiques et une dérivation directe de ces coefficients à partir du modèle énergétique employé est la perspective majeure de ces travaux.
- (cf Réfs. 15, 22, 23, 28) La mise en évidence de transitions de phases à caractère multicouche dans le cas des interfaces d'orientations cristallographiques peu denses. Le développement d'un modèle analytique de transition bicouche (en analogie avec celui de transition monocouche pour les interfaces denses) a alors permis d'une part de montrer que les interactions inter-plan sont à l'origine de ces transitions et d'autre part de reproduire l'augmentation de la température critique de ces transitions multicouches en comparaison de celle prévue par le modèle monocouche.
- (cf Réfs. 15, 23, 24, 26) Apparition d'un phénomène de mouillage avec changement structural à l'état solide à l'approche de la limite de solubilité de volume. Comme dans le cas de l'étude des forces motrices de ségrégation, l'objectif consiste à déterminer le rôle respectif de la chimie (interaction entre le profil des concentrations des plans proches de l'interface avec le profil d'interphase de volume) et du désaccord paramétrique (relaxations des contraintes aux interfaces).

Une autre partie de mes travaux concerne l'étude des dépôts métalliques hétéroépitaxiés, *i. e.* métal A sur un substrat métallique B, qui sont aussi généralement caractérisés par la formation de surstructures de surface et/ou par des phénomènes d'auto-organisation pour des taux de couverture submonocouches, ce dernier aspect ayant été initié suite à mon recrutement dans l'équipe « Physique des surfaces » au LURE (Université Paris-Sud 11). L'auto-organisation de systèmes nanométriques a été étudiée intensivement ces dernières années en vue de leur

utilisation potentielle pour la fabrication de nanoobjets présentant des propriétés physiques ou catalytiques remarquables. Parmi ces systèmes auto-organisés, les surfaces vicinales et/ou facettées représentent une voie prometteuse pour la réalisation de substrats nanostructurés. Dans ce contexte et en collaboration avec Yves Garreau (Matériaux et Phénomènes Quantique (Université Paris 7/SOLEIL) et Alessandro Coati (SOLEIL), nous menons une étude sur l'évolution de la morphologie des surfaces vicinales de cuivre et de nickel induite par un dépôt d'argent en couplant des mesures obtenues par diffraction de rayons X en incidence rasante d'une part et des observations en microscopie à effet tunnel d'autre part avec des simulations numériques à l'échelle atomique. Ce couplage permet ainsi une meilleure détermination des reconstructions de surface et de mieux comprendre les forces motrices du facettage induit par adsorption (*cf* Réfs. 3, 10, 14, 18, 19, 21).

Mon projet à long terme est indissociable du choix que j'ai effectué de réintégrer le LEMHE à l'ICMMO suite à la fermeture du LURE pour le développement de SOLEIL (en effet, la création d'une équipe théorie/modélisation n'était pas la priorité à l'époque). Profitant de cette occasion, j'ai initié il y a quatre ans une nouvelle étude au sein de l'équipe « Modélisation » du LEMHE/ICMMO portant sur les agrégats bimétalliques (ou nanoalliages), en suivant la même méthodologie que celle développée pour l'étude de la ségrégation interfaciale. Les systèmes de dimension nanométrique font l'objet de beaucoup d'attention, aussi bien dans le domaine de la recherche fondamentale en tant que systèmes intermédiaires entre l'atome (la molécule) et le solide que dans le domaine de la recherche appliquée, en optoélectronique, en magnétisme ou encore en catalyse hétérogène. Cependant, à l'instar des matériaux massifs, la richesse de la métallurgie est d'avantage fondée sur les alliages que sur les métaux purs. En effet, le fait d'associer deux métaux au sein d'une particule de taille nanométrique (d'où le terme « nanoalliage ») permet d'étendre considérablement les potentialités de ces systèmes grâce à une diversité structurale couplée aux effets d'ordre chimique et de ségrégation superficielle. Par comparaison avec les alliages métalliques en volume, le rapport élevé du nombre d'atomes de surface par rapport à celui de cœur conduit à une grande diversité de structures atomiques et chimiques pouvant faire apparaître des phases nouvelles par rapport au diagramme de phase volumique, ce qui élargit encore davantage le spectre des applications potentielles. Cependant, l'utilisation d'agrégats bimétalliques est conditionnée par la maîtrise de la répartition des constituants en leur sein. Les compétences que j'ai acquises durant ma thèse puis durant mon passage au LURE ont permis d'obtenir très rapidement un certain nombre de résultats majeurs (pour des agrégats Cu-Ag) (*cf* Réfs. 2, 5, 6, 11, 12).

L'objectif principal de mes travaux est donc d'étudier les modifications des comportements thermodynamiques en fonction de la taille et de la structure des nanoparticules, en comparaison avec les comportements observés dans les alliages massifs (autrement dit, étude de l'effet de taille finie 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 à l'aide de la même méthodologie que celle développée dans le cadre des alliages semi-infinis, étude couplée entre simulations numériques et approche de type gaz sur réseau, cette dernière étant amenée à évoluer avec l'introduction des relaxations élastiques autrement que de manière effective. Un des points clés résidera dans la prise en compte du couplage entre réarrangements atomiques, locaux (relaxations) ou collectifs (changement de structure de l'agrégat), et chimiques (ordre, ségrégation, désordre), couplage qui constitue une des difficultés inhérentes aux systèmes de petites tailles.

L'habilitation à diriger des recherches étant l'occasion de faire le bilan des premières années de carrière scientifique et d'en présenter de manière synthétique certains aspects les plus significatifs, j'ai préféré faire un choix et suivre une ligne directrice précise plutôt que de

faire une présentation exhaustive des différents domaines que j'ai abordés. Ainsi, les travaux relatifs à l'étude des dépôts métalliques hétéroépitaxiés ne sont pas inclus dans ce mémoire. Par ailleurs, j'ai voulu faire en sorte que chaque partie puisse être lue de manière pratiquement indépendante, les parties (3), (4), (5) et (6) nécessitant toutefois la lecture de la partie (2). Exceptée cette dernière, chacune est ainsi constituée d'une brève introduction présentant le passage progressif de l'étude des interfaces planes (2D) (surfaces et joints de grains) vers les nanoparticules bimétalliques (0D), pour les divers aspects liés à l'influence d'une modification de l'environnement cristallographique local sur la thermodynamique de l'alliage. Nous verrons cependant que cette orientation $2D \rightarrow 0D$ a subi, et subira encore, un certain nombre de retournements ! Enfin, chaque partie contient un certain nombre d'encadrés dans lesquels je me suis efforcé de mettre en avant les points essentiels présentés tout au long de ce mémoire.

LA SÉGRÉGATION INTERFACIALE : PROBLÉMATIQUE ET MÉTHODOLOGIE ADOPTÉE

2.1 PROBLÉMATIQUE

La ségrégation interfaciale est un phénomène qui se rencontre couramment en métallurgie et qui a donné lieu à de nombreuses études, tant du point de vue expérimental que théorique. Du point de vue de la terminologie, la ségrégation interfaciale désigne les variations de composition au voisinage des interfaces d'un alliage à l'équilibre thermodynamique [1]. Il est important d'insister sur le fait qu'il ne faut pas confondre ce phénomène de ségrégation, qui est un état d'équilibre dans un domaine monophasé du diagramme de phase de volume, avec des processus s'effectuant dans un domaine biphasé du diagramme, qui peuvent être soit de nature cinétique (précipitation préférentielle) soit d'équilibre (choix de la phase interfaciale, dans laquelle un phénomène de ségrégation peut encore avoir lieu) [2].

Dans un alliage, il existe principalement deux types d'interfaces : les surfaces libres, caractérisées principalement par la présence de liaisons coupées et les joints de grains, caractérisés principalement par la présence de liaisons distordues. Dans tous les cas, les modifications locales de composition liées à la présence de ces interfaces ont des répercussions sur les propriétés macroscopiques des matériaux et peuvent avoir des conséquences bénéfiques (alliages de surface pour la catalyse [3], effet surfactant pour la croissance 2D de films minces [4, 5]...) ou non (l'exemple le plus rencontré étant sans doute celui de la fragilisation intergranulaire [6]). De plus, avec l'avènement des nanotechnologies, ce phénomène devient d'autant plus important que la taille des objets considérés est faible, le rapport interface/volume en nombre d'atomes pouvant alors être supérieur à un.

L'étude de la ségrégation interfaciale (qu'elle soit théorique ou expérimentale) nécessite alors de répondre aux questions suivantes :

1. Quelle est la nature de l'élément ségrégeant ?
2. Comment varie la concentration à l'interface en fonction de celle de volume à une température donnée ? Ceci définit l'isotherme de ségrégation. De plus, quelle est l'influence de la température, de la nature de l'interface (surface ou joints de grains) et de l'orientation cristallographique du plan d'interface (dense ou ouverte) sur cette isotherme ? Enfin, quel est le comportement de l'alliage lorsque la concentration de volume se rapproche des limites de solubilité (phénomène de mouillage à l'état solide) ?
3. Quelle est la portée de cette perturbation due à l'interface ? Ceci définit le profil de concentration. De plus, quelle est la nature de ce profil (monotone ou oscillant) ?
4. Comment varie la concentration dans un plan parallèle à l'interface possédant des sites inéquivalents, soit du point de vue cristallographique en présence de reconstruction, soit du point de vue chimique en présence de mise en ordre ou de séparation de phase locale ?

Du point de vue expérimental, de nombreuses techniques ont été développées afin de répondre à ces questions, à différentes échelles selon leurs sensibilités à l'interface (échelle atomique ou information moyennée sur quelques plans atomiques). Concernant les surfaces, toutes les techniques d'analyse de surface peuvent être mise en oeuvre [7, 8] mais les plus

utilisées sont sans doute la spectroscopie d'électrons Auger (AES) [9] et la diffraction d'ions (ISS) [10]. La première ne donne qu'une information moyennée sur quelques plans atomiques sous la surface alors que la seconde, en fonction de l'énergie des ions incidents, permet la détermination de la concentration du plan de surface uniquement (LEIS) ou au contraire profondément sous la surface (RBS). Combinées à des techniques d'analyses structurales, mais pouvant aussi apporter des informations plus locales au niveau de la distribution des constituants de l'alliage proche de la surface, comme les spectroscopies de photoémission (ESCA, XPS-UPS, XPD) [11], la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD et GISAX) [12] ou encore la microscopie à effet tunnel (STM) [13], il est désormais possible d'obtenir des informations très riches sur le plan expérimental. Concernant les joints de grains, une difficulté supplémentaire s'ajoute du fait qu'il s'agit d'interfaces enterrées. Cependant, la ségrégation intergranulaire conduisant très souvent à une fragilisation du matériau, il est généralement possible de cliver le matériau dans le plan du joint de grains, ce qui permet alors d'étudier les surfaces libres ainsi obtenues par certaines des techniques de surface décrites précédemment (principalement AES) [9]. Récemment, deux techniques atteignant la résolution atomique sans la nécessité de cliver le matériaux sont apparues, *i. e.* la microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) [14] et la sonde atomique tomographique [15, 16], qui ont permis des avancées considérables dans la description fine de la ségrégation intergranulaire (plus particulièrement sur l'étendue de la zone affectée du matériau). Suivant l'extension de la sonde expérimentale, il est donc possible de répondre à une ou plusieurs des questions posées précédemment, en particulier en ce qui concerne l'influence de la température sur la ségrégation interfaciale et sur la nature du profil de concentration.

Du point de vue théorique, plusieurs approches ont été entreprises, majoritairement pour l'étude de la ségrégation superficielle. La plupart d'entre elles reposent sur l'emploi de modèles statistiques, nécessairement fondés sur des modèles énergétiques [17, 18, 19, 20, 21, 22]. De ces études, il a été possible de déterminer les trois principales forces motrices de la ségrégation, à savoir la différence des énergies d'interface et de rayons atomiques entre les constituants de l'alliage ainsi que leur tendance à se mélanger ou non en volume (énergie de mise en solution) [23, 24]. De plus, cette dernière caractéristique a été identifiée comme étant responsable de la nature du profil de concentration [25, 26]. Enfin, il a été montré que pour des températures inférieures aux températures de transition ordre/désordre ou démixtion/désordre de volume, l'interface pouvait agir comme un précurseur d'une mise en ordre de volume [27], d'un désordre de volume [28] ou encore de phénomènes de séparation de phase [29, 30], voire pouvait conduire à l'apparition de structures ordonnées spécifiques [31, 32].

Par rapport aux questions posées initialement, il demeure cependant un problème majeur dont il est nécessaire de tenir compte, celui du couplage entre la ségrégation et la cristallographie et la morphologie de l'interface. Ceci est lié entre autre à l'existence de reconstructions (surstructures) induites par le processus de ségrégation, en particulier dans le cas des alliages à tendance à la démixtion et dont les constituants ont des rayons atomiques différents. Pour ces alliages, il a été montré que des transitions de phase du premier ordre, conduisant à une variation très abrupte de la concentration interfaciale de 0 à 1 pour une concentration de volume donnée, sont généralement accompagnées de réarrangements structuraux. Une question fondamentale qui se pose alors est de déterminer lequel de ces deux facteurs (enrichissement en l'un des constituants ou changement de structure) pilote la transition de phase globale. Un cas typique de ces alliages est le système cuivre-argent, qui constituera l'objet de la majeure partie des études présentées par la suite. Les caractéristiques principales de cet alliage sont : une énergie de cohésion de l'argent plus faible (en valeur absolue) que celle du cuivre ($E_{\text{coh}}^{\text{Ag}} = -2.95 \text{ eV}$, $E_{\text{coh}}^{\text{Cu}} = -3.50 \text{ eV}$), une différence de rayons atomiques importante

($r_0^{Ag}/r_0^{Cu} = 1,13$) et une forte tendance à la démixtion, entraînant l'existence d'une large lacune de miscibilité.

2.2 MÉTHODOLOGIE ADOPTÉE

Étant donné la problématique exposée précédemment (cf 2.1), il est nécessaire d'élaborer une méthodologie permettant de traiter les deux aspects liés à la ségrégation interfaciale (couplage entre variations de composition et changements structuraux) au sein d'une même approche cohérente, pouvant permettre ainsi de séparer les phénomènes liés principalement à la structure de ceux liés à la chimie de l'alliage. De plus, elle doit pouvoir rendre compte aussi bien des effets liés aux coupures de liaisons (ségrégation superficielle) que de ceux liés aux distortions de liaisons (ségrégation intergranulaire). Tout ceci est d'autant plus important lorsque la différence de rayons atomiques entre les constituants de l'alliage est grande, ce qui nous intéresse tout particulièrement dans ces travaux. L'objectif de cette partie est donc de rappeler les principales étapes de construction de la démarche adoptée, qui sera illustrée tout au long des parties suivantes. Celle-ci couple un modèle sur réseau rigide (traité dans l'approximation de champ moyen ou résolu de manière exacte à l'aide de simulations Monte Carlo) dont les grandeurs énergétiques sont issues de l'approximation au second moment des Liaisons Fortes à des simulations Monte Carlo avec relaxations utilisant le même modèle énergétique que celui utilisé pour déterminer les paramètres du modèle sur réseau.

2.2.1 Dérivation d'un modèle sur réseau rigide « relaxé »

Jusqu'au milieu des années 80, deux approches sont principalement utilisées pour tenter de décrire la ségrégation interfaciale à l'échelle atomique. La première est une modélisation sur réseau rigide qui adopte une description énergétique empirique sous forme d'interactions de paires [25, 33]. Le traitement statistique exact de ce modèle ne pouvant être obtenu que par simulations Monte Carlo, une approximation statistique souvent employée est alors l'approximation de champs moyen à un site, qui permet une résolution analytique du problème. La deuxième approche privilégie la description énergétique en la dérivant de la structure électronique au détriment de tout traitement ultérieur de physique statistique [34].

À la fin des années 80, des modélisations couplant ces deux approches ont été développées. L'une d'entre elles, connue sous le sigle TBIM (Tight-Binding Ising Model) et initialement développée pour décrire les alliages en volume [35], a été transposée dans le cadre de la ségrégation superficielle [36, 37]. La principale différence entre le TBIM et l'approche empirique citée précédemment réside dans la prise en compte de la structure électronique, qui a permis d'améliorer de manière significative la description énergétique, celle-ci se mettant alors sous la forme d'interactions de paire effectives [35]. Cependant, la détermination de ces quantités en Liaisons Fortes est longue et fastidieuse, même sur réseau rigide.

Afin d'aller au-delà de la restriction liée au réseau rigide, qui ne permet pas la prise en compte des relaxations dues soit à la différence de taille entre les deux constituants de l'alliage, soit à la présence d'une interface, les paramètres énergétiques introduits dans le modèle sur réseau rigide doivent contenir cette information. Partant du TBIM, une méthode consiste alors à utiliser l'approximation au second moment des Liaisons Fortes (TBSMA), les paramètres énergétiques pouvant être déterminés de manière relativement simple en tenant compte des relaxations.

2.2.1.1 Du modèle d'Ising au modèle d'Ising dans l'approximation au second moment des Liaisons Fortes

Le modèle d'Ising

Le modèle le plus simple pour décrire un alliage binaire A_cB_{1-c} est construit sur une description de l'énergie totale comme étant une somme d'interactions de paire [25]. Le Hamiltonien s'écrit alors :

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

où ϵ_{nm}^{ij} est l'interaction de paire entre un atome de type i sur le site n et un atome de type j sur le site m et p_n^i est l'ensemble des facteurs d'occupation de site, tels que $p_n^i = 1$ si le site n est occupé par l'atome de type i ($=A,B$) et $p_n^i = 0$ sinon. Dans le cas d'un alliage binaire sans défaut ponctuel, le Hamiltonien d'Ising (2.1) se simplifie puisque $p_n^A = p_n$ et $p_n^B = 1 - p_n$:

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

avec

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

Le deuxième terme est relié à la différence de cohésion entre les métaux purs A et B , alors que le troisième donne la tendance que possède le système à former des paires homoatomiques (tendance à la démixtion, $\epsilon_{nm} < 0$) ou hétéroatomiques (tendance à l'ordre, $\epsilon_{nm} > 0$) entre atomes situés à la distance $R_{nm} = |n - m|$. Si la portée des interactions est limitée aux premiers voisins sur un réseau rigide et en considérant qu'elles ne dépendent pas de l'environnement des sites n et m (volume, interface), l'équation (2.2) se simplifie alors à nouveau :

$$H = H_0 + (\tau - \epsilon) \sum_n Z_n p_n + \epsilon \sum_{n,m \neq n} p_n p_m \quad (2.3)$$

dans laquelle Z_n est le nombre de premiers voisins du site n . Dans le cadre de ce modèle, la ségrégation dans la limite infiniment diluée d'un unique atome de soluté A à une interface du métal B est donnée par le bilan énergétique associé lorsqu'un atome de soluté A , initialement dans le volume, est échangé avec un atome de la matrice B à l'interface :

$$\Delta H_{chem}^{seg} = \Delta Z (\epsilon^{BB} - \epsilon^{AB}) = -\Delta Z (\tau - \epsilon), \quad (2.4)$$

où $\Delta Z = Z_{vol} - Z_{int}$ est la différence de premiers voisins entre un site de volume et un site d'interface. La deuxième expression apparaissant dans l'équation (2.4) permet d'illustrer le rôle de deux des principales forces motrices de la ségrégation interfaciale, *i. e.* la différence des énergies d'interface entre les métaux purs A et B ($-\Delta Z \tau$) et la tendance de l'alliage à s'ordonner ($\epsilon > 0$) ou à démixter ($\epsilon < 0$). Ainsi, le soluté A tend à ségréger ($\Delta H_{chem}^{seg} < 0$) si son énergie d'interface est plus faible ($\tau > 0$) et d'autant plus pour les alliages à séparation de phase ($\epsilon < 0$). Cependant, il est important de souligner que la manière de réécrire l'équation (2.4) est simplement une astuce pour mettre en évidence ces forces motrices, puisque cela fait intervenir des interactions entre deux atomes de soluté alors qu'il n'y en a qu'un seul dans le système ! Nous reviendrons sur ce point dans la partie (3).

Notons enfin que l'expression (2.4) de l'enthalpie de ségrégation ne prend pas en compte la différence de taille entre les constituants de l'alliage. Dans les modèles phénoménologiques, cet effet de taille est alors pris en compte par l'ajout d'un terme obtenu dans le cadre de l'élasticité linéaire [17] :

$$\Delta H_{\text{elast}}^{\text{seg}} = -\frac{24\pi K G r_A r_B (r_A - r_B)^2}{3K r_A + 4G r_B}, \quad (2.5)$$

où K est le module de compressibilité du soluté (de rayon atomique r_A) et G est le module de cisaillement de la matrice (de rayon atomique r_B). On peut toutefois noter que, dans ce type d'approche, l'effet de taille conduit toujours à la ségrégation du soluté à l'interface, qu'il soit plus petit ou plus gros que l'élément de la matrice. L'enthalpie de ségrégation dans la limite infiniment diluée est alors donnée par $\Delta H^{\text{seg}} = \Delta H_{\text{chem}}^{\text{seg}} + \Delta H_{\text{elast}}^{\text{seg}}$, définissant la règle empirique dite « des trois effets » [23], qui établit que la ségrégation est contrôlée par la différence des énergies d'interface entre les métaux purs, l'effet d'alliage et l'effet de taille.

Le modèle d'Ising en Liaisons Fortes

Le modèle d'Ising souffre d'un inconvénient majeur dans le cas des alliages de métaux de transition : l'énergie totale d'un système métallique ne peut pas être reconstruite uniquement à l'aide d'interactions de paire [38]. En revanche, F. Ducastelle *et al.* ont montré que la partie de l'énergie totale qui dépend de la configuration de l'alliage peut s'écrire sous forme d'interactions de paire effectives, dérivées d'un développement en perturbation à partir du milieu moyen désordonné [35]. On obtient ainsi le modèle d'Ising en Liaisons Fortes [36] qui, partant d'un Hamiltonien d'Ising effectif

$$H^{\text{eff}}(p_n^i) = \sum_{n,i} p_n^i h_n^i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m \neq n \\ i,j}} p_n^i p_m^j V_{nm}^{ij}, \quad (2.6)$$

où h_n^i est un terme de champ local relié aux énergies d'interface des métaux purs et V_{nm}^{ij} est l'interaction de paire effective entre un atome de type i au site n et un atome de type j au site m , permet de réécrire l'équation (2.2) de la manière suivante :

$$H^{\text{eff}}(p_n) = \sum_n p_n (h_n^{\text{eff}} - \sum_{m \neq n} V_{nm}) + \sum_{n,m \neq n} p_n p_m V_{nm} \quad (2.7)$$

avec

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

et

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

Dans la limite infiniment diluée, on obtient alors :

$$\Delta H_{\text{TBIM}}^{\text{seg}} = \Delta h^{\text{eff}} - \left(\sum_{m \neq n} V_{nm} \right)_{\text{int}} + \left(\sum_{m \neq n} V_{nm} \right)_{\text{vol}}, \quad (2.8)$$

où $\Delta h^{\text{eff}} = h_{\text{int}}^{\text{eff}} - h_{\text{vol}}^{\text{eff}}$. Outre sa très forte analogie avec le Hamiltonien d'Ising empirique, le TBIM possède les propriétés suivantes :

- L'interaction de paire effective V_{nm} qui caractérise la tendance à l'ordre ($V_{nm} > 0$) ou à la démixtion ($V_{nm} < 0$) de l'alliage joue exactement le même rôle que l'interaction de paire d'alliage ϵ_{nm} . Sur réseau rigide, V_{nm} décroît rapidement avec la distance et c'est généralement celle entre premiers voisins qui donne la tendance générale [35]. Cependant, dans le cas des surfaces libres, le TBIM conduit à un renforcement des interactions de paire effectives par rapport au volume d'un facteur 1,5 à 2 [36], même en l'absence de relaxation et d'effet de taille. Ceci est directement relié au rétrécissement des bandes d en surface [37]. Nous reviendrons sur ce point dans la partie (3).
- Le terme local Δh_{int}^{eff} est pratiquement la différence des énergies d'excès d'interface entre les deux constituants, l'énergie d'excès d'un site d'interface dans le métal pur étant définie comme la différence d'énergie de ce site et d'un site de volume. De plus, dans le cas des surfaces libres, il a été montré que ce terme correspond à la différence des énergies de surface pour les sites du plan de surface [36].
- La dérivation du TBIM ne prend pas en compte l'effet de taille mais il est possible d'aller au-delà de l'approche élastique des modèles empiriques [39].

Enfin, comme dans le cas du modèle d'Ising empirique, l'enthalpie de ségrégation dans la limite infiniment diluée, $\Delta H^{seg,imp}$, se décompose en trois contributions : une première liée à la différence d'énergie de site dans les métaux purs, Δh^{coh} , une deuxième liée à la différence de taille des constituants, Δh^{size} et une troisième liée à la tendance à l'ordre ou à la séparation de phase de l'alliage, Δh^{alloy} .

Le modèle d'Ising dans l'approximation au second moment des Liaisons Fortes

L'effet de taille entre les deux constituants de l'alliage et les distortions du réseau au voisinage des interfaces ne sont pris en compte que de manière très approximative dans les deux modèles précédents. Il est toutefois possible de tirer parti de la formulation du TBIM afin d'obtenir un formalisme dans lequel l'enthalpie de ségrégation est encore issue de la structure électronique de l'alliage (et non une grandeur *ad hoc*), mais de manière approchée. En effet, F. Berthier *et al.* [22, 39] ont montré que l'emploi de potentiels semi-empiriques issus de l'approximation au second moment des Liaisons Fortes pour évaluer les paramètres énergétiques du modèle d'Ising permet de tenir compte à la fois des relaxations atomiques et de la variation de la largeur de la densité locale d'état électronique pour les sites proches de l'interface. Ainsi, les paramètres énergétiques du Hamiltonien effectif sont différents pour chaque site cristallographiquement inéquivalent.

L'approximation au second moment des Liaisons Fortes consiste à considérer uniquement la largeur de la bande d des éléments considérés, ce qui conduit à l'expression générale suivante :

$$E_n^i(r_{nm}) = \sum_{\substack{m \neq n \\ r_{nm} < r_t}} A_{ij} \exp \left[-p_{ij} \left(\frac{r_{nm}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right] - \sqrt{\sum_{\substack{m \neq n \\ r_{nm} < r_t}} \xi_{ij}^2 \exp \left[-2q_{ij} \left(\frac{r_{nm}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right]}, \quad (2.9)$$

où r_{nm} est la distance entre les sites n de type i et m de type j ($i, j = A, B$), r_t est le rayon de troncature des exponentielles et r_{ii}^0 est la distance d'équilibre entre premiers voisins dans le métal pur i ($r_{ij}^0 = (r_{ii}^0 + r_{jj}^0)/2$). De plus, afin d'éviter d'éventuelles discontinuités dans le calcul de l'énergie et de toutes les grandeurs qui en dérivent, les deux exponentielles apparaissant dans l'expression (2.9) sont raccordées à 0 en r_c (rayon de coupure du potentiel) par un polynôme deux fois dérivable en r_t et r_c . Dans tous les travaux présentés par la suite, $r_t = \sqrt{2}r_{ii}^0$ et $r_c = 2r_{ii}^0$, pour les métaux purs et $r_t = \sqrt{2} \max(r_{ii}^0, r_{jj}^0)$ et $r_c = 2 \min(r_{ii}^0, r_{jj}^0)$, pour les interactions mixtes. Ainsi, l'énergie dépend de trois jeux de paramètres (A_{ij} , p_{ij} , q_{ij} , ξ_{ij})

qui caractérisent les interactions A-A, B-B et A-B. Pour les interactions homoatomiques (A-A et B-B), ces paramètres sont ajustés sur l'équation d'état universelle de Rose *et al.* [40, 41], ce qui impose à l'énergie de cohésion, au paramètre de maille à l'équilibre et au module de compressibilité d'être strictement reproduits. Pour les interactions mixtes, les paramètres sont déterminés afin de reproduire au mieux les caractéristiques du diagramme de phase A-B, *i. e.* l'existence soit d'une lacune de miscibilité soit de composés ordonnés, ceci étant obtenu en ajustant sur les énergies de mise en solution de A dans B et de B dans A après relaxation des positions atomiques.

À partir de ces potentiels atomiques, il est alors possible de calculer indépendamment l'enthalpie de ségrégation dans la limite infiniment diluée, ainsi que ses trois composantes, pour les plans p parallèles au plan de l'interface ($p = 0$) et de vérifier la règle empirique dite « des trois effets » *a posteriori*, en tenant compte de la structure électronique de l'alliage et des relaxations *via* un algorithme de type dynamique moléculaire trempée [22, 39]. Le détail pour obtenir chacune de ces quantités est décrit ci-dessous :

- $\Delta H_p^{seg,imp}$ est obtenue comme la différence d'énergie, après relaxation, lorsqu'un atome de soluté, initialement situé dans le volume, est placé dans un plan p proche de l'interface.
- $\Delta h_p^{coh} = \Delta h_p^A - \Delta h_p^B$, où Δh_p^A (resp. Δh_p^B) représente l'énergie d'excès de site d'un plan p proche de l'interface dans le métal A (resp. B), est obtenue en faisant la différence d'énergie, après relaxation, entre un site du plan p et un site de volume pour chacun des métaux purs, pour autant que le défaut considéré conserve la même structure dans les deux métaux.
- Δh_p^{size} résulte du même bilan que $\Delta H_p^{seg,imp}$ mais, cette fois-ci, le soluté se différencie de la matrice uniquement par son rayon atomique (*i. e.* les interactions A-A, B-B et A-B sont toutes identiques d'un point de vue chimique).
- La détermination de Δh_p^{alloy} nécessite de déterminer les interactions de paire effectives, $V_R^{p,q}$, entre un site du plan p et ses R -ièmes voisins contenus dans le plan p et les plans q de part et d'autre. Elles sont obtenues comme la différence d'énergie après relaxation, $\Delta H_R^{p,q}$, d'un système contenant deux atomes de soluté éloignés, l'un étant dans le plan p et l'autre dans le plan q (état initial) et ces mêmes atomes de soluté en R -ièmes voisins (quand cela est possible du point de vue cristallographique), situés toujours l'un dans le plan p et l'autre dans le plan q (état final). On montre alors que $V_R^{p,q} = \Delta H_R^{p,q}/2$.

Cette décomposition de $\Delta H_p^{seg,imp}$ en ces trois termes a déjà été validée numériquement dans le cas du système Cu-Ag pour différents environnements (surfaces denses et vicinales, joints de grains et agrégats) [22, 39, 42, 43] et pour un certain nombre d'alliages à faibles énergies de mélanges [44]. Cependant, une étude très récente a montré que la décomposition en trois effets découplés est une hypothèse trop simpliste et qu'il faut pouvoir aller au-delà de cette hypothèse en développant une procédure qui permette de rendre compte correctement des éventuels couplages entre les différents effets, ces couplages provenant d'une part du caractère à N-corps des potentiels et d'autre part des relaxations [24]. Cette nouvelle procédure sera résumée dans la partie (3). Par ailleurs, il convient aussi de noter qu'une éventuelle variation des interactions de paire effectives avec les concentrations tant volumiques que locales n'a pas été considérée dans ces travaux et ceci sera discuté dans la partie (4). Enfin, en toute rigueur, l'utilisation de l'approximation au second moment des Liaisons Fortes n'est pas justifiée pour déterminer des réarrangements d'ordre chimique puisqu'ils sont essentiellement gouvernés par le désordre diagonal, qui nécessite de considérer au minimum quatre moments de la densité d'état électronique de l'alliage, le cinquième moment étant généralement nécessaire pour reproduire quantitativement la stabilité relative de différentes structures ordonnées d'alliages de métaux de transition [35]. Cependant, nous verrons dans tout ce qui suit que, malgré

l'absence de désordre diagonal au second moment, son emploi se justifie *a posteriori*, au moins de manière purement empirique !

2.2.1.2 Au-delà de la limite infiniment diluée : traitement statistique

Partant du Hamiltonien d'Ising dans l'approximation au second moment des Liaisons Fortes, qui, rappelons le, permet d'introduire des effets dus aux relaxations atomiques dans un formalisme sur réseau rigide, la détermination du profil de concentration d'équilibre nécessite la minimisation de l'énergie libre du système. Dans l'ensemble pseudo-grand canonique, celle-ci s'écrit :

$$F = \langle H^{eff} \rangle - TS - \Delta\mu \sum_n \langle p_n \rangle, \quad (2.10)$$

où T désigne la température, $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$ est le potentiel chimique d'alliage, qui impose la proportion relative d'atomes de type A et de type B dans le système pour un couple $(T, \Delta\mu)$ donné et S est l'entropie de l'alliage, dont seules les contributions configurationnelle et vibrationnelle seront considérées. On peut noter que l'ensemble thermodynamique dans lequel nous avons choisi de nous placer n'est pas nécessairement le plus naturel, la métallurgie des alliages étant canonique par essence, *i. e.* à nombre d'atomes de type A et de type B fixés pour une température donnée, ce qui impose en retour la valeur de $\Delta\mu$. Cependant, les contraintes dues à l'utilisation de l'ensemble canonique sont fortes puisque les facteurs d'occupation de site p_n ne sont pas indépendants, étant soumis à l'égalité $(1/N_{at}) \sum_n p_n = c$ où N_{at} est le nombre total d'atomes et c la concentration en A. L'ensemble pseudo-grand canonique quant à lui contient toutes les configurations puisque la condition sur les facteurs d'occupation de site n'est plus que $N_{at} = \sum_n p_n$. Cet aspect sera illustré par la suite.

La manière « exacte » de réaliser la minimisation de F passe par l'emploi de méthodes numériques et plus particulièrement par des simulations Monte Carlo, dans le cadre que nous venons de définir (le principe de ces simulations est présenté dans le paragraphe suivant). Il est toutefois possible d'avoir une solution analytique approchée du problème en utilisant un traitement en champ moyen. Le plus simple est l'approximation de Bragg-Williams à un site, qui néglige l'ordre à courte distance en considérant $\langle p_n p_m \rangle = \langle p_n \rangle \langle p_m \rangle$. De plus, en supposant que le cristal peut-être décrit comme un empilement de plans atomiques p parallèles au plan de l'interface ($p = 0$), supposés de composition homogène c_p , telle que $\langle p_n \rangle = c_p$ pour tout site n appartenant au plan p , on obtient le profil d'équilibre de concentration suivant, aussi dénommé isothermes de ségrégation :

$$\frac{c_p}{1 - c_p} = \frac{c}{1 - c} \exp \left(- \frac{\Delta H_p^{seg} - T \Delta S_p^{seg, vib}}{k_B T} \right), \quad (2.11)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et $\Delta S_p^{seg, vib}$ est la contribution vibrationnelle de l'entropie liée à l'échange d'un atome de soluté A initialement situé en volume avec un atome de la matrice B du plan p . ΔH_p^{seg} est l'enthalpie de ségrégation et est donnée par :

$$\Delta H_p^{seg} = \Delta H_p^{seg, imp} + 2 \sum_R \sum_{p, q} (Z_R^{p, q} V_R^{p, q} c_q - Z_R V_R c), \quad (2.12)$$

où Z_R et V_R sont respectivement le nombre d'atomes et l'interaction de paire effective en R -ièmes voisins dans le volume. L'indice q relie le nombre de plans qu'il faut considérer compte tenu de la portée de V_R .

La détermination du profil de concentration nécessite donc de résoudre un système d'équations non linéaire, couplées entre elles par la dépendance en $(c_{p-q}, \dots, c_p, \dots, c_{p+q})$ de l'enthalpie de ségrégation *via* les interactions de paire effectives intra- et inter-plan. Du fait de la non linéarité de ce système d'équations, plusieurs solutions peuvent exister. Il est alors intéressant de pouvoir obtenir au moins la solution de plus basse énergie libre, qui correspond à l'équilibre thermodynamique et celles correspondant aux états métastables qui pourraient être stabilisées sous certaines conditions (pression, température) et conduire à l'apparition de transitions de phase. Il est donc nécessaire de considérer un nombre suffisant d'équations donnant des concentrations c_p différentes de celle du volume, qui doit être atteinte à l'infini. Ceci peut s'obtenir dans le cadre de différentes techniques comme la méthode de résolution directe de Newton-Raphson, les portraits de phase [37, 45] ou encore les méthodes cinétiques [46, 47].

2.2.2 Au-delà du réseau rigide : les simulations Monte Carlo avec relaxations

Si les approches sur réseau rigide permettent d'apporter de nombreuses réponses aux questions posées initialement, elles ne peuvent cependant pas rendre compte d'un éventuel changement structural lors de la ségrégation d'un des constituants, généralement dû à la différence de taille entre les deux métaux. Par ailleurs, l'expression des isothermes de ségrégation (2.12) a été obtenue au prix d'un certain nombre d'approximations, la non prise en compte de l'ordre local n'étant pas des moindres. Des simulations Monte Carlo avec relaxations sont donc réalisées pour aller au-delà de ces restrictions [48, 49]. En effet, cette méthode, parfois lourde à mettre en oeuvre et coûteuse en temps de calcul, a l'avantage de conduire à des résultats exacts du point de vue de la physique statistique dans le cadre d'une description donnée du système (nature et propriétés des particules, modèle énergétique, ...). C'est pourquoi on parle souvent d'expériences numériques, l'analyse fine des résultats obtenus n'étant alors possible que par l'intermédiaire de modèles plus simples (mais approchés) tels que l'approche sur réseau rigide présentée ci-dessus. Les simulations Monte Carlo sont effectuées *à l'aide des mêmes potentiels interatomiques que ceux utilisés pour déterminer les grandeurs énergétiques du modèle d'Ising dans l'approximation au second moment des Liaisons Fortes*; c'est le point clé de la méthodologie développée pour ces travaux.

Les simulations Monte Carlo (avec ou sans relaxations) consistent à explorer l'espace des phases de manière aléatoire en privilégiant les états à fort poids statistique dans la distribution d'équilibre. La valeur d'une grandeur physique du système est alors obtenue en faisant la moyenne sur un nombre fini de configurations. En utilisant un algorithme standard de Metropolis pour générer les configurations dans l'ensemble grand canonique [50], chaque évènement élémentaire Monte Carlo consiste en l'une de ces trois propositions de changement de configuration : (1) un changement de nature chimique sur un site, (2) un déplacement aléatoire d'un atome par rapport à sa position précédente et (3) une variation du volume total par déplacement collectif de tous les atomes du système. La probabilité d'acceptation d'un changement de configuration entre les états n et $n + 1$ est alors :

$$P_{n,n+1} = \min \left[1, \exp \left(-\frac{\Delta\Phi}{k_B T} \right) \right] \quad (2.13)$$

avec

$$\Delta\Phi = \Delta E - (N_A^{n+1} - N_A^n) \left[\Delta\mu + \frac{3}{2} k_B T \ln \left(\frac{M_A}{M_B} \right) \right] - N_{at} k_B T \ln \left(\frac{V^{n+1}}{V^n} \right), \quad (2.14)$$

où ΔE est la variation d'énergie interne due au changement de configuration, N_A^n est le nombre d'atomes de type A au pas n , $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$ est la différence de potentiels chimiques entre

les deux constituants, M_A (M_B) est la masse de l'atome A (B) et V^n est le volume total du système au pas n . Dans une approche sur réseau rigide, seule la proposition (1) est réalisée et $\Delta\Phi$ se réduit aux seuls deux premiers termes de l'expression (2.14).

Dans la pratique, on propose successivement n_c changements de nature chimique puis n_d déplacements individuels aux N_{at} atomes du système, puis enfin n_v variations de volume total. L'ensemble de ces $N_{at}(n_c + n_d) + n_v$ événements constitue un macropas Monte Carlo (MCS). Dans la grande majorité des cas, $n_c = n_d = n_v = 1$ et une simulation comprend un grand nombre de macropas (de quelques dizaines de milliers à quelques millions), une partie de ceux-ci servant à la mise à l'équilibre du système. Cependant, en présence d'interfaces, la procédure doit être légèrement modifiée afin d'éviter tout artefact dû à la valeur élevée du rapport interface/volume en comparaison des systèmes réels. Dans le cas des surfaces, $n_v = 0$ alors que pour les joints de grains, la variation de volume totale se fait par des propositions de translations rigides perpendiculaires au plan de l'interface, et non plus par une homothétie globale du système. Par ailleurs, afin d'optimiser le temps de calcul, l'échantillonnage des sites proches de l'interface est augmenté d'un facteur 5 à 10, ce qui modifie légèrement la définition du macropas Monte Carlo : dans ce cas, $1 \text{ MCS} = (\alpha N_{int} + N_{vol})(n_c + n_d) + n_v$ avec $\alpha \geq 5$ et où N_{int} est le nombre de sites d'interface et $N_{vol} = N_{at} - 2N_{int}$ (le facteur 2 provient de la présence de deux interfaces suite à la construction des boîtes de simulation [51]). Enfin, la convergence des grandeurs thermodynamiques recherchées est alors caractérisée par une fluctuation de ces quantités autour d'une valeur moyenne, signifiant que l'équilibre est atteint.

LA SÉGRÉGATION INTERFACIALE DANS LA LIMITE INFINIMENT DILUÉE

Se placer dans la limite infiniment diluée d'un alliage A_cB_{1-c} permet d'avoir accès aux grandeurs thermodynamiques de la ségrégation et permet d'en identifier les forces motrices. Comme nous l'avons présenté dans la partie (2) (cf. (2.2.1)), une première étape de nos travaux a consisté à pérenniser l'extension du TBIM à la ségrégation intergranulaire introduite par F. Berthier *et al.* à la fin des années 90 [39], le TBIM ayant été initialement développé pour décrire les alliages en volume [35] puis transposé dans le cadre de la ségrégation superficielle [17, 37]. Nous avons ensuite appliqué cette démarche au cas des nanoparticules bimétalliques, l'intérêt pour ces objets étant en nette croissance depuis ces 20 dernières années dans divers domaines pour lesquels la surface joue un rôle prépondérant, tels que la catalyse ou les nanotechnologies [52].

L'ensemble de ces travaux avait conduit à proposer une décomposition de l'enthalpie de ségrégation sur un site p , $\Delta H_p^{seg,imp}$, en trois composantes, « règle des trois effets », dites de site (reliée à la différence des énergies d'interface des éléments A et B), d'alliage (liée aux enthalpies de mélange et plus précisément aux interactions de paire d'alliage) et de taille (liée à la différence des rayons atomiques des constituants) [39]. En effet, le calcul direct de $\Delta H_p^{seg,imp}$ peut se faire à l'aide d'un modèle énergétique plus ou moins sophistiqué (calcul *ab initio* ou potentiels semi-empiriques) en tenant compte des relaxations des positions atomiques au voisinage du soluté, alors que la décomposition en trois forces motrices est proposée à partir d'un formalisme sur réseau auquel vient s'ajouter une contribution de type élastique pour tenir compte de l'effet de taille. Ainsi, la confrontation entre le calcul direct et la valeur obtenue à l'aide de la décomposition permet de valider ou non la pertinence de cette dernière. Les études menées jusqu'à présent sur le système Cu-Ag [32, 42, 43], caractérisé par une forte tendance à la démixtion et un fort effet de taille, ainsi que sur un certain nombre d'alliages à faibles enthalpies de mélange [44], avaient conduit à des accords très satisfaisants et nous avons choisi d'illustrer ce point uniquement pour le cas des nanoparticules Cu-Ag dans le premier chapitre de cette partie (les cas des surfaces et des joints de grains étant décrits dans la référence [42]). Aussi, la surprise a été grande quand son application au système Co-Pt, caractérisé par une forte tendance à l'ordre et un effet de taille comparable à celui de Cu-Ag, s'est révélée totalement défailante, la décomposition surestimant d'un facteur 5 l'enthalpie de ségrégation. Ceci a motivé une nouvelle étude qui a conduit à modifier la décomposition précédente par la prise en compte de la variation des interactions de paire d'alliage aux interfaces et du couplage entre les différents effets, ces résultats constituant le deuxième chapitre de cette partie.

3.1 DE L'UNIVERSALITÉ DU SYSTÈME CU-AG : APPLICATION AUX NANOPARTICULES

3.1.1 Effet de taille et effet de forme sur la ségrégation superficielle

Contrairement aux surfaces denses des alliages massifs, la surface des agrégats est constituée de sites inéquivalents tels que les sommets (S), les arêtes (A) et les facettes (F) (voir figure 1). Par ailleurs, le cuivre et l'argent étant des métaux de structure cfc, on pourrait s'attendre à ce que les agrégats formés de ces métaux adoptent une structure s'appuyant sur le réseau

cfc (polyèdre de Wulff ou cuboctaèdre, figure 1a) [53]. En fait, pour des tailles inférieures à quelques milliers d’atomes, d’autres structures ne s’appuyant pas sur le réseau cfc, comme la structure icosaédrique (figure 1b), se révèlent plus stables en raison d’un gain d’énergie en surface (exposition de facettes de type (111) contrairement aux structures cfc qui possèdent des facettes de type (100), plus énergétiques) qui l’emporte sur une perte d’énergie de coeur, celui-ci étant comprimé [53, 54, 55].

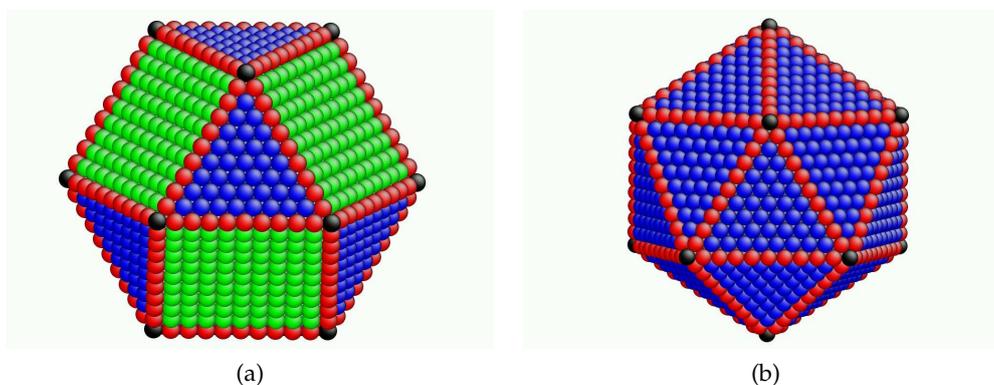


FIGURE 1: Nanoparticules de forme cuboctaédrique (a) et icosaédrique (b) contenant 3871 atomes. Les sommets sont en noir, les arêtes en rouge, les facettes (100) en vert et les facettes (111) en bleu.

Dans le cadre d’un modèle d’Ising (empirique ou effectif) et de modèles énergétiques plus sophistiqués, les résultats de la littérature montrent que la ségrégation superficielle est d’autant plus forte que le nombre de liaisons coupées est important [17, 20, 56, 57], définissant ainsi la hiérarchie S/A/F (cf tableau 1). On peut toutefois se demander si ce résultat reste valable pour tous les alliages et toutes les structures d’agrégats. Par ailleurs, afin de comparer les forces motrices de ségrégation pour tous ces sites à celles correspondant aux surfaces infinies, nous définissons des surfaces infinies équivalentes (SIE) dans la structure cfc. Les orientations de ces surfaces sont choisies de telle sorte que les nombres de coordination des atomes de surface soient similaires à ceux des différents sites constituant la coquille externe du cuboctaèdre (cf tableau 1). Ainsi, nous obtenons une correspondance entre sommet et adatome isolé sur une surface (110) (dénoté $\text{ads}(110)$ par la suite), d’une part et entre arête et surface (110), d’autre part. Pour chacune des facettes, la SIE est simplement la surface étendue de même orientation cristallographique.

	Sommet	Arête	Facette (100)	Facette (111)
Icosaèdre	6	4	-	3
Cuboctaèdre	7	5	4	3
SIE	7	5	4	3

TABLE 1: Nombres de liaisons coupées (en premiers voisins) pour les différents sites des surfaces des agrégats icosaédriques et cuboctaédriques ainsi que pour les surfaces infinies équivalentes (SIE).

3.1.1.1 Le cuboctaèdre et les surfaces infinies équivalentes

La figure 2 présente le résultat du calcul direct de $\Delta H_p^{\text{seg,imp}}$ pour les différents sites de la surface d’un cuboctaèdre de 3871 atomes dans les deux limites infiniment diluées. La

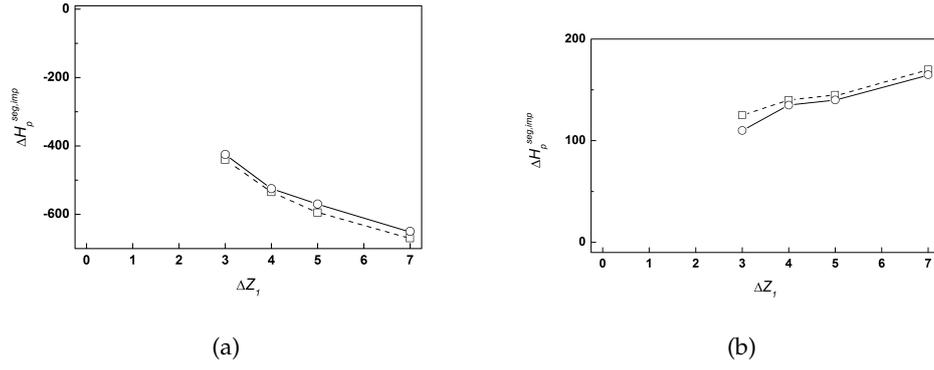


FIGURE 2: $\Delta H_p^{seg,imp}$ (en meV) en fonction de ΔZ_1 pour une nanoparticule cuboctaédrique contenant 3871 atomes (ligne continue) et pour les surfaces infinies équivalentes (ligne tiretée) pour Cu(Ag) (a) et Ag(Cu) (b).

notion de volume étant délicate à définir dans le cas des nanoparticules, nous avons choisi de prendre comme état de référence celui où l'atome de soluté est situé dans un volume infini du métal pur correspondant. Ainsi, dans la limite infiniment diluée en Ag, Cu(Ag), (resp. en Cu, Ag(Cu)), toutes les enthalpies de ségrégation sont négatives (resp. positives), indiquant un enrichissement en Ag (resp. un appauvrissement en Cu) à la surface de la nanoparticule. Les résultats obtenus pour les SIE conduisent aux mêmes conclusions, ce qui valide l'analogie basée sur le nombre de coordination.

Comme prévu par le modèle de liaisons coupées, $|\Delta H_p^{seg,imp}|$ croît avec le nombre de liaisons coupées en premiers voisins ΔZ_1 , conduisant à un enrichissement préférentiel des sommets, puis des arêtes et enfin des facettes (100) et (111). Cependant, on peut observer des déviations à la linéarité ainsi qu'une interpolation linéaire non nulle en $\Delta Z_1 = 0$. La décomposition en trois effets de $\Delta H_p^{seg,imp}$ va permettre d'analyser ces écarts relatifs aux prédictions du modèle de liaisons coupées.

Les figures 3a et 3b présentent la variation des trois effets, ainsi que celle de leur somme, en fonction de ΔZ_1 dans les deux limites infiniment diluées. On peut tout d'abord remarquer un très bon accord entre les valeurs de $\Delta H_p^{seg,imp}$ obtenues par le calcul direct et celles obtenues par reconstitution à l'aide des trois effets. Dans la limite infiniment diluée en Ag, l'effet de taille est dominant, excepté pour les sommets ($\Delta Z_1 = 7$) pour lesquels l'effet de site est légèrement plus important (figure 3a). Quoi qu'il en soit, si l'effet de taille est dominant, sa variation avec ΔZ_1 diffère radicalement de celle de $\Delta H_p^{seg,imp}$: excepté pour la facette (111), $|\Delta h_p^{size}|$ est décroissant en fonction de ΔZ_1 . Le renforcement de la ségrégation avec une diminution du nombre de coordination, prévu par le modèle de liaisons coupées et observé dans le calcul direct de $\Delta H_p^{seg,imp}$, est donc quelque peu fortuit. Pour un système où seul l'effet de taille serait présent, les résultats présentés figure 3a prévoient une augmentation (en valeur absolue) de l'enthalpie de ségrégation suivant la séquence inhabituelle : facette (111)/S/A/facette (100).

Si les interpolations linéaires des effets de site et d'alliage passent bien par l'origine, le comportement de l'effet de taille est très différent et ceci explique pourquoi $\Delta H_p^{seg,imp}(\Delta Z_1)$ a une valeur non nulle en $\Delta Z_1 = 0$, contrairement à un modèle de liaisons coupées sans effet de taille. Concernant le comportement non monotone de la variation de Δh_p^{size} avec ΔZ_1 , celui-ci peut-être explicité en calculant la pression locale sur les différents sites de surface de la nanoparticule, donnée par $P_p = -dE_p/\Omega$ où Ω est le volume atomique du métal (une pression négative, respectivement positive, indique que le site est en tension, respectivement

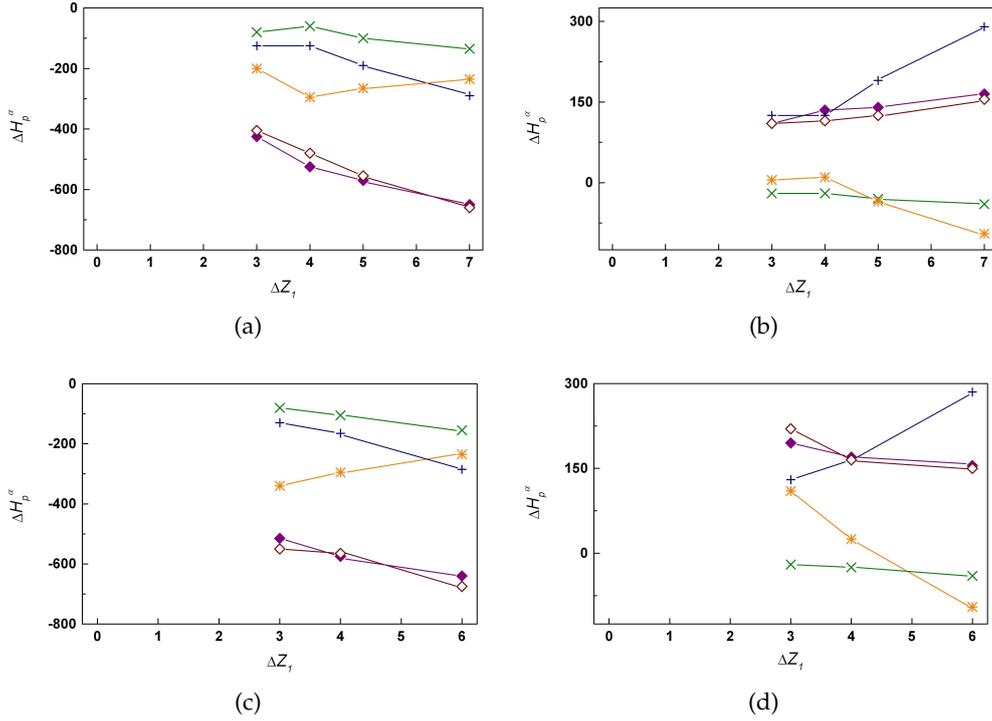


FIGURE 3: $\Delta H_p^{seg,imp}$ (en meV) et ses trois composantes en fonction de ΔZ_1 pour une nanoparticule cuboctaédrique contenant 3871 atomes pour Cu(Ag) (a) et Ag(Cu) (b) et pour une nanoparticule icosaédrique contenant le même nombre d'atomes pour Cu(Ag) (c) et Ag(Cu) (d). En marron, calcul direct (◆) et reconstitution (◇) à l'aide des trois effets élémentaires : effet de site (bleu, +), effet d'alliage (vert, ×) et effet de taille (jaune, *).

en compression). La figure 4 montre que Δh_p^{size} varie quasiment linéairement avec la pression locale à la fois pour les différents sites de la surface de la nanoparticule et pour les SIE.

Cependant, la pression locale ne varie pas de façon monotone avec le nombre de liaisons coupées. La figure 5 souligne l'effet des relaxations atomiques sur la relation entre la pression locale et ΔZ_1 dans un métal pur. Dans le cas non relaxé, plus ΔZ_1 est élevé, plus la pression locale est négative (pression de tension). Les pressions locales pour les facettes et les surfaces de même orientation cristallographique sont similaires, alors qu'elles sont légèrement plus faibles (en valeur absolue) pour les sommets et les arêtes que pour leur SIE (figure 5). Dû au caractère à N-corps des potentiels interatomiques, les relaxations atomiques conduisent à une contraction des distances interatomiques. Cette contraction est d'autant plus grande que ΔZ_1 augmente et conduit à diminuer l'intensité de la tension en surface. Cette dernière provient donc d'une compétition entre l'effet direct des liaisons coupées et l'effet induit dû aux relaxations atomiques. Enfin, la figure 5 montre que la tension atteint son maximum (en valeur absolue) pour les facettes (100) ($\Delta Z_1 = 4$), alors que ce maximum est décalé vers la surface (110) pour les SIE ($\Delta Z_1 = 5$).

Si l'on s'intéresse désormais à la limite infiniment diluée en Cu (voir figure 3b), l'effet de site est, par construction, rigoureusement l'opposé de celui obtenu dans la limite infiniment diluée en Ag. Il favorise toujours un enrichissement en Ag de la surface ou, de manière équivalente, un appauvrissement en Cu. Dans un modèle de liaisons coupées, l'effet d'alliage est identique dans les deux limites infiniment diluées. Dans notre cas, celui-ci est plus faible dans la limite infiniment diluée en Cu, dû à une diminution des interactions de paire effectives d'alliage

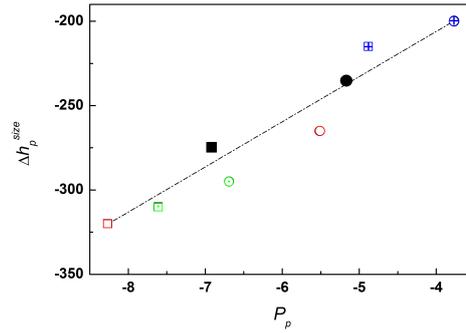


FIGURE 4: Δh_p^{size} (en meV) en fonction de la pression locale (en GPa) pour les différents sites de surface d'une nanoparticule cuboctaédrique contenant 3871 atomes (\circ) et pour les surfaces infinies équivalentes (\square) pour Cu(Ag). Le code de couleur est le même que pour la figure 1.

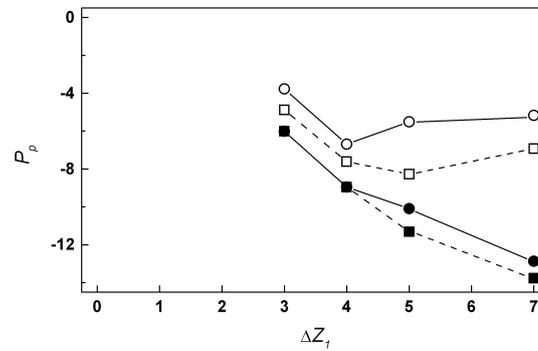


FIGURE 5: Pression locale (en GPa) en fonction de ΔZ_1 pour une nanoparticule contenant 3871 atomes (ligne continue) et pour les surfaces infinies équivalentes (ligne tiretée) pour le cuivre pur sans relaxation atomique (symboles pleins) et avec relaxations atomiques (symboles vides).

(en valeur absolue) : de -11 à -5 meV en premiers voisins et de -15 à -2 meV en deuxièmes voisins, les interactions plus lointaines étant négligeables dans ce système. En comparant les variations de l'effet de taille avec ΔZ_1 dans les deux limites infiniment diluées, on s'aperçoit qu'elles sont en sens opposé comme pour l'effet de site. Les facettes (100) demeurent les sites les moins favorables à un enrichissement en Cu ou les plus favorables à la ségrégation de Ag. Cependant, $|\Delta h_p^{size}|$ est nettement diminué par rapport à la limite infiniment diluée en Ag à cause de l'asymétrie entre compression et dilatation [58].

3.1.1.2 Influence de la forme de la nanoparticule

En dessous d'une certaine taille, la structure icosaédrique est stabilisée dans les nanoparticules de métaux cfc dû à un abaissement de l'énergie de surface par rapport à la structure cuboctaédrique. Rappelons aussi que les distances orthoradiales sont dilatées comparées aux distances interatomiques de la structure cfc, alors que les distances radiales sont comprimées [54, 55]. Ceci induit une compression dans le coeur de l'icosaèdre qui rend cette structure énergétiquement moins favorable pour les grandes tailles que les structures construites sur le réseau cfc (cuboctaèdre ou polyèdre de Wulff) [54, 55]. Pour des nanoparticules de Cu et de Ag, la taille critique atteint plusieurs centaines d'atomes pour la transition vers le polyèdre de Wulff et plusieurs milliers d'atomes pour la transition vers le cuboctaèdre. Les nombres « magiques »

(i.e. les nanoparticules à couches complètes) étant les mêmes dans les structures cuboctaédrique et icosaédrique, nous avons choisi de comparer les forces motrices de ségrégation entre ces deux structures. Comme précédemment, l'état de référence est celui où l'atome de soluté est situé dans un volume infini du métal pur correspondant, la zone de coeur du cuboctaèdre et les couches intermédiaires entre la surface et la zone de coeur de l'icosaèdre ayant pratiquement les caractéristiques du volume infini.

Les figures 3c et 3d montrent que la reconstitution de $\Delta H_p^{seg,imp}$ à l'aide de ses trois composantes est aussi satisfaisante pour l'icosaèdre que pour le cuboctaèdre. Dans la limite infiniment diluée en Ag, la hiérarchie entre les trois effets est identique à celle du cuboctaèdre et conduit, là encore, à une enthalpie de ségrégation plus grande (en valeur absolue) pour les sommets que pour les arêtes et les facettes (figure 3c). De plus, la figure 3 indique que les enthalpies de ségrégation pour les sommets et les arêtes sont très similaires entre les deux structures, alors qu'une différence significative d'environ 90 meV existe pour les facettes (111). Ce résultat peut sembler quelque peu surprenant puisque les nombres de coordination des sommets et des arêtes sont différents entre les deux structures alors qu'ils sont identiques pour les facettes (111) (cf tableau 1).

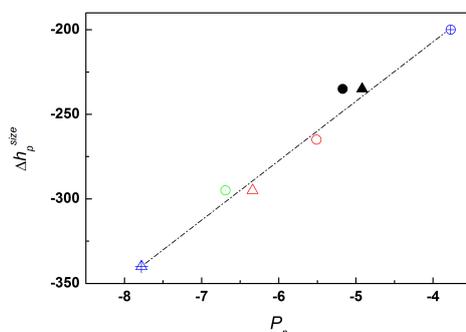


FIGURE 6: Δh_p^{size} (en meV) en fonction de la pression locale (en GPa) pour les différents sites de surface d'une nanoparticule cuboctaédrique contenant 3871 atomes (○) et pour ceux d'une nanoparticule icosaédrique contenant 3871 atomes (△) pour Cu(Ag). Le code de couleur est le même que pour la figure 1.

En fait, l'analyse comparative de la décomposition de $\Delta H_p^{seg,imp}$ selon ses trois effets entre les deux structures (figures 3a et 3c) montre d'une part que les effets de site et d'alliage sont très similaires et d'autre part que l'effet de taille est nettement plus grand (en valeur absolue) pour les facettes (111) de l'icosaèdre que celles du cuboctaèdre, alors que sa variation est pratiquement négligeable pour les sommets et les arêtes. Le comportement des facettes (111) est relié à la dilatation des distances orthoradiales dans la structure icosaédrique. En effet, les distances interatomiques intra-facettes sont étirées ; par conséquent, la tension est plus grande dans la structure icosaédrique que dans la structure cuboctaédrique (figure 6). Le comportement linéaire entre la pression locale et Δh_p^{size} étant vérifié pour les deux structures, ceci explique l'augmentation (en valeur absolue) de $\Delta h_{facettes(111)}^{size}$ dans les nanoparticules icosaédriques, cette contribution devenant toujours plus favorable à la ségrégation de l'élément le plus gros (ici les atomes d'Ag). Pour un icosaèdre dans la limite infiniment diluée en Cu, ce comportement est responsable du renversement de la hiérarchie habituelle des enthalpies de ségrégation et conduit à des valeurs décroissantes de $\Delta H_p^{seg,imp}$ lorsque ΔZ_1 augmente (figure 3d).

3.1.1.3 Influence de la taille de la nanoparticule

La dépendance des propriétés physiques des nanoparticules en fonction de leur taille est un sujet important dans ce domaine. Nous présentons donc une étude de l'influence de la taille des nanoparticules sur les forces motrices de ségrégation en comparant les résultats obtenus pour des icosaèdres possédant respectivement 4 et 10 couches complètes autour de l'atome central (respectivement Ico_4 avec 309 atomes et Ico_{10} avec 3871 atomes). Les contributions des effets de site et d'alliage sont indépendantes de la taille de la nanoparticule, la variation étant inférieure à 10 meV entre les deux tailles. Comme Δh_p^{size} varie linéairement avec la pression locale, nous avons calculé la pression sur les différents sites de surface en fonction de la taille des nanoparticules. Rappelons que la transition entre les structures icosaédrique et cuboctaédrique au-delà d'une taille critique provient d'une forte augmentation de la pression locale (compression) dans le coeur de la nanoparticule icosaédrique en fonction de sa taille [54, 55].

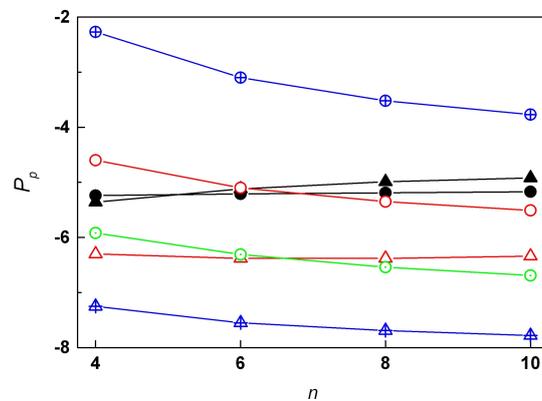


FIGURE 7: Pression locale (en GPa) pour les différents sites de surface d'une nanoparticule de cuivre cuboctaédrique (o) et icosaédrique (Δ) en fonction de la taille de la nanoparticule, n étant le nombre de couches complètes autour de l'atome central. Le code de couleur est le même que pour la figure 1. On peut noter la différence importante pour les facettes (111) entre les deux structures.

La figure 7 montre que, contrairement au comportement du coeur de l'icosaèdre, la pression locale sur les différents sites de surface ne varie que très légèrement avec la taille de la nanoparticule. Par conséquent, Δh_p^{size} est pratiquement constant en fonction de la taille de la nanoparticule. En accord avec le fait que les trois effets pris séparément ne varient pas de manière significative avec la taille de la nanoparticule, les variations de $\Delta H_p^{seg,imp}$ entre Ico_4 et Ico_{10} ne dépassent pas 30 meV. Un résultat similaire est obtenu pour la structure cuboctaédrique.

Cette étude peut se résumer de la manière suivante :

- La décomposition de l'enthalpie de ségrégation en trois forces motrices élémentaires est aussi pertinente pour les nanoparticules que pour les surfaces et les joints de grains.
- L'effet de site, relié à la différence des énergies d'interface entre les constituants et l'effet d'alliage, relié aux interactions de paire effectives, sont d'autant plus importants que ΔZ_1 est grand, en cohérence avec la hiérarchie habituelle de ségrégation : sommet/arête/facette (100)/facette (111). L'effet de taille, relié à la différence de rayons atomiques entre les constituants, est plus compliqué. En effet, ses variations sont corrélées avec celles de la pression locale qui n'évolue pas de façon monotone avec ΔZ_1 .

- Le point sans doute le plus remarquable est que l'effet de taille dans Cu(Ag) varie dans le sens opposé à celui des effets de site et d'alliage, quelle que soit la structure de la nanoparticule. Si la variation de $\Delta H_p^{seg,imp}$ en fonction de ΔZ_1 est finalement pilotée par ces deux derniers effets, la hiérarchie de ségrégation (sommet/arête/facette) n'est absolument pas universelle. En effet, pour un système où seulement l'effet de taille est présent, cette étude prévoit que les enthalpies de ségrégation diminuent (en valeur absolue) lorsque ΔZ_1 augmente, du moins dans le cas de l'icosaèdre.
- La structure de la nanoparticule a une influence sur les forces motrices de la ségrégation superficielle alors que les variations induites par la taille de la nanoparticule sont négligeables. Cependant, la taille joue un rôle indirect. En effet, le changement structural entre l'icosaèdre et le cuboctaèdre (ou le polyèdre de Wulff) au-delà d'une taille critique induit une variation notable de l'enthalpie de ségrégation pour les facettes (111).

3.1.2 Ségrégation et contrainte au coeur des nanoparticules bimétalliques

Si les nanoparticules bimétalliques sont beaucoup étudiées pour leurs propriétés de surface, la répartition des espèces chimiques dans leurs couches internes pose des questions d'intérêt fondamental et technologique. Du point de vue fondamental, il s'agit principalement d'établir comment les propriétés physico-chimiques au coeur de l'agrégat convergent vers celles du volume infini en fonction de la taille de la nanoparticule. Du point de vue technologique, une variation de la composition au coeur de la nanoparticule peut induire une transition structurale touchant l'ensemble de la nanoparticule et donc en modifier les propriétés de surface. Tout ceci a motivé l'extension de l'étude des forces motrices de ségrégation à la surface des nanoparticules (cf §3.1.1) au cas des couches internes. Ceci est spécialement intéressant pour la structure icosaoédrique, pour laquelle la compression des distances radiales conduit à une inhomogénéité de la contrainte au sein même de la nanoparticule [54, 55], inhomogénéité susceptible de se refléter dans la répartition des constituants.

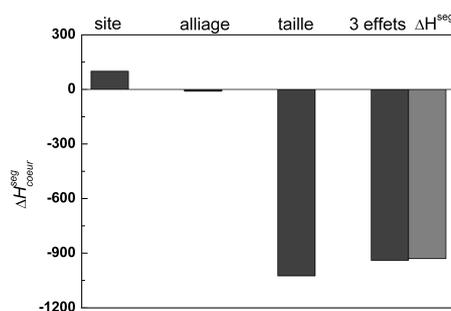


FIGURE 8: Décomposition de l'enthalpie de ségrégation selon ses trois composantes (en meV) pour le site de coeur et comparaison avec le calcul direct $\Delta H_p^{seg,imp}$ (en meV) dans la limite infiniment diluée en Cu pour un icosaèdre contenant 3871 atomes.

La figure 8 présente l'enthalpie de ségrégation évaluée pour le site central de Ico₁₀ (contenant 3871 atomes) dans la limite infiniment diluée en Cu, ainsi que sa décomposition selon les trois forces motrices de ségrégation. Comme précédemment, les couches intermédiaires ayant un comportement très proche d'un volume infini, nous avons conservé comme état de référence celui où l'atome de soluté est situé dans un volume infini du métal pur correspondant. La

valeur obtenue pour $\Delta H_{\text{cœur}}^{\text{seg,imp}}$, environ -950 meV, est considérable. Ainsi, la force motrice de ségrégation de Cu au cœur des icosaèdres de Ag(Cu) est plus importante que celle qui pilote la ségrégation de Ag à la surface des icosaèdres de Cu(Ag) (voir figure 3c). La figure 8 indique également que $\Delta H_{\text{cœur}}^{\text{seg,imp}}$ provient quasi-exclusivement de l'effet de taille, rappelant en cela la situation rencontrée pour les sites en compression des joints de grains dans ce système [42].

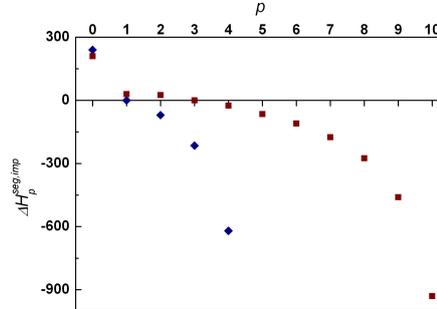


FIGURE 9: Comparaison des profils d'enthalpie de ségrégation (en meV) pour Ico_4 (symboles bleus) et Ico_{10} (symboles bruns) dans la limite infiniment diluée en Cu.

Si la force motrice de ségrégation au cœur est très importante, on peut se demander si elle affecte également un certain nombre de couches autour du site central, l'icosaèdre contenant 3871 atomes étant formé, rappelons-le, de 11 couches concentriques allant de $p = 0$ (couche de surface) à $p = 10$ (couche de cœur réduite au seul site central). Les figures 9 et 3d (symboles bruns) montre que $\Delta H_p^{\text{seg,imp}}$ atteint des valeurs significatives (supérieures à 100 meV en valeur absolue) pour les cinq couches centrales (de $p = 6$ à $p = 10$). Ceci est très différent du cas de la surface, pourtant également dominée par l'effet de taille, pour lequel seul le plan de surface est affecté par une enthalpie de ségrégation dans la limite infiniment diluée. Ainsi, Ico_{10} peut se décomposer en trois régions bien distinctes :

- la couche de surface, avec tendance à la ségrégation de l'argent ($\Delta H_{\text{surface}}^{\text{seg,imp}} > 0$ si l'on se réfère au cuivre comme dans la figure 9 ou $\Delta H_{\text{surface}}^{\text{seg,imp}} < 0$ si l'on se réfère à l'argent comme dans la figure 3c);
- les cinq couches de cœur (de $p = 6$ à $p = 10$), avec une tendance à la ségrégation du cuivre d'autant plus forte que la couche considérée est proche de l'atome central ;
- les cinq couches intermédiaires (de $p = 1$ à $p = 5$), qui jouent le rôle de volume et pour lesquelles les forces motrices de ségrégation sont pratiquement négligeables.

L'origine du profil des enthalpies de ségrégation au sein de la nanoparticule est à rechercher dans l'état de contrainte caractéristique des nanoparticules icosaédriques. Ainsi, les couches centrales sont en forte compression, comme en témoigne le profil des pressions locales montré figure 10a. Ce profil de pression est très similaire (au signe près) à celui des enthalpies de ségrégation de la figure 9. Plus précisément, la figure 10b indique l'existence d'une relation linéaire entre la contribution de l'effet de taille à l'enthalpie de ségrégation, Δh_p^{size} et la pression locale sur la couche p , étendant en cela le résultat obtenu précédemment pour les seuls sites de surface (cf figure 6).

L'effet de taille étant la contribution prépondérante à l'enthalpie de ségrégation (voir figure 8), sa dépendance linéaire avec la pression locale explique la similitude entre les profils de $\Delta H_p^{\text{seg,imp}}$ (figure 9) et de pression locale (figure 10a).

Afin d'étudier l'influence de la taille des nanoparticules sur la ségrégation en leur cœur, nous avons procédé à une étude similaire pour Ico_4 (constitué de 309 atomes répartis en 5 couches

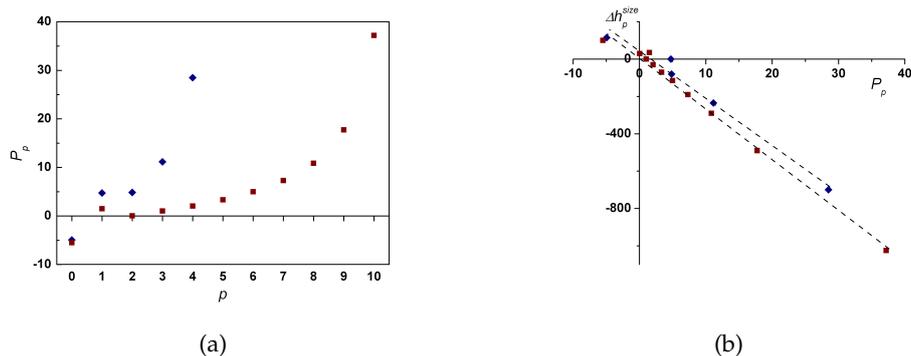


FIGURE 10: Pression locale (en GPa) pour les différentes couches p des nanoparticules d'argent icosaédriques Ico_4 (symboles bleus) et Ico_{10} (symboles buns) (a) et Δh_p^{size} (en meV) en fonction de la pression locale (en GPa) pour ces couches (b).

concentriques). La figure 9 (symboles bleus) conduit à un résultat majeur : contrairement aux sites de surfaces, pour lesquels les forces motrices de ségrégation sont indépendantes de la taille de la nanoparticule, il n'en est pas de même pour les sites de cœur, pour lesquels les forces motrices de ségrégation augmentent considérablement avec la taille de la nanoparticule. De plus, pour Ico_4 , la région intermédiaire dite « de volume » se réduit à la seule couche sub-superficielle ($p = 1$), les couches plus profondes étant affectées par la ségrégation de cœur (figure 9). Ces résultats sont parfaitement cohérents avec les profils de pression locale présentés figure 10a. Si la pression locale est indépendante de la taille de la nanoparticule en surface, celles des couches proches du cœur sont nettement plus fortes pour Ico_{10} que pour Ico_4 . On peut remarquer que la relation linéaire entre Δh_p^{size} et la pression locale demeure inchangée quelle que soit la taille de la nanoparticule (figure 10b).

Au §3.1.1, nous avons vu que la structure des nanoparticules (icosaèdre/cuboctaèdre) avait une influence sur la ségrégation superficielle et il est naturel de se poser cette question concernant la ségrégation au cœur. La corrélation observée entre $\Delta H_p^{seg,imp}$ et la pression locale dans le cas de l'icosaèdre fait pressentir le résultat pour le cuboctaèdre. En effet, celui-ci étant construit sur le réseau cfc, son cœur est libre de toute contrainte et l'enthalpie de ségrégation doit donc y être négligeable. C'est effectivement ce que montrent nos calculs, indiquant ainsi un très fort effet de la structure sur la ségrégation au cœur des nanoparticules.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de la compression présente au cœur des nanoparticules icosaédriques sur les enthalpies de ségrégation dans le cas de systèmes bimétalliques dont les constituants ont des rayons atomiques très différents, celle-ci entraînant un enrichissement préférentiel en l'élément le plus petit. De plus, la taille et la structure des nanoparticules ont une forte influence sur la ségrégation au cœur des nanoparticules, celle-ci étant inexistante pour des nanoparticules construites sur le réseau cfc.

3.2 À LA RÈGLE UNIVERSELLE

La décomposition de l'enthalpie de ségrégation en trois contributions élémentaires telle que proposée par F. Berthier *et al.* [39] (notée par la suite D_{BLT}) s'est révélée très fructueuse pour l'analyse des forces motrices de ségrégation, aussi bien en surfaces, denses et vicinales, qu'aux joints de grains et que dans le cas des nanoparticules, comme présenté au chapitre précédent,

pour le système Cu-Ag [32, 39, 42, 43] ainsi que pour différents alliages à faibles enthalpies de mélange [44]. Cependant, son emploi dans le cas des surfaces denses (100) et (111) du système Co-Pt a révélé un fort désaccord entre le calcul direct de $\Delta H_p^{seg,imp}$ et sa reconstitution à l'aide des trois effets, ce qui a motivé une étude (restreinte au cas d'une surface (001) d'un cristal cfc) afin d'une part d'en comprendre l'origine et d'autre part d'explicitier les couplages entre les différents effets [24], donnant lieu à une nouvelle décomposition notée D_{CTEM} par la suite (Coupled Three Effects Model). De plus, nous avons étendu cette règle aux enthalpies de permutation, $\Delta H_p^{perm,imp}$, définies comme le bilan énergétique relié au changement de nature chimique d'un atome de solvant en un atome de soluté sur le site p , l'enthalpie de ségrégation étant alors obtenue comme la différence des enthalpies de permutation entre la surface et le volume : $\Delta H_p^{seg,imp} = \Delta H_{surface}^{perm,imp} - \Delta H_{bulk}^{perm,imp}$. Tester la décomposition sur les enthalpies de permutation s'est alors révélé plus drastique que sur les enthalpies de ségrégation puisqu'une erreur systématique sur les enthalpies de permutation peut être éliminée du fait de la soustraction dans le calcul de l'enthalpie de ségrégation. L'enthalpie de permutation, dans la limite infiniment diluée en A, se met alors sous la forme :

$$\Delta H_p^{perm,imp} = \Delta h_p^{perm,coh} + \Delta h_p^{perm,alloy} + \Delta h_p^{perm,size}, \quad (3.1)$$

avec

$$\Delta h_p^{perm,coh} = H_p^A - H_p^B, \quad (3.2)$$

$$\Delta h_p^{perm,alloy} = - \sum_R Z_R^p V_R^p, \quad (3.3)$$

$$\Delta h_p^{perm,size} = H_p^{tot} [B (B^*)] - H^{tot} (B), \quad (3.4)$$

où H_p^i est l'énergie du site p dans le métal pur i , Z_R^p (resp. V_R^p) est le nombre de coordination (resp. l'interaction de paire effective) en R -ièmes voisins, $H_p^{tot} [B (B^*)]$ est l'énergie totale du système avec un atome de soluté B^* sur le site p (ne se différenciant de ceux de la matrice que par son rayon atomique) et $H^{tot} (B)$ est l'énergie totale du système pur en B.

Cette procédure étant inductive, une analyse plus détaillée est nécessaire afin de contrôler le domaine de validité de la décomposition. Parmi les principaux points à analyser, on peut citer tout d'abord le couplage potentiel entre les effets de taille et d'alliage. En effet, pour que la décomposition D_{BLT} soit valide, l'effet d'alliage, dû à d'éventuelles interactions de paire effectives non nulles pour le système matrice-soluté virtuel (*i.e.* B- B^*), ne devrait pas intervenir lorsqu'on introduit un atome de soluté virtuel lors du calcul de l'effet de taille. Si cet effet d'alliage induit s'est révélé être négligeable pour Cu-Ag, il n'en est peut-être pas de même pour d'autres systèmes. Des écarts importants entre le calcul direct de $\Delta H_p^{perm,imp}$ et la décomposition D_{BLT} peuvent aussi provenir de l'introduction d'une interaction à deux solutés, V_{AA} , à la fois dans l'effet de site ($Z_p \tau = Z_p (V_{AA} - V_{BB}) / 2$) et dans l'effet d'alliage ($-Z_p V = -Z_p (V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}) / 2$), alors qu'elle n'intervient pas dans l'enthalpie de permutation d'un atome de soluté A isolé ($Z_p (V_{AB} - V_{BB})$). Ceci peut donc être une source possible de désaccord entre le calcul à un soluté réalisé pour obtenir directement $\Delta H_p^{perm,imp}$ et les calculs à deux atomes de soluté réalisés pour obtenir V dans l'Éq. 3.3 ou évaluer l'énergie de site dans le métal pur A dans l'Éq. 3.2. Ceci est aussi valable pour les relaxations atomiques en présence d'un effet de taille puisque l'interaction des champs de déplacement de deux atomes de soluté qui intervient dans le calcul de V ne joue aucun rôle dans le calcul direct à un atome de soluté unique.

3.2.1 Comment coupler les trois effets

Les problèmes rencontrés en utilisant la décomposition D_{BLT} de l'enthalpie de permutation donnée par l'Éq. 3.1 proviennent essentiellement de l'hypothèse trop simplificatrice de découpler la contribution de l'effet d'alliage (Éq. 3.3) de celles des effets de site (Éq. 3.2) et de taille (Éq. 3.4). Pour les résoudre, il est donc nécessaire d'aller au-delà de cette simplification en adoptant une procédure qui permette de rendre compte correctement du couplage entre ces trois effets, celui-ci provenant d'une part du caractère à N-corps des potentiels interatomiques et d'autre part des relaxations atomiques.

Pour cela, nous avons défini le paramètre $\xi_{AB}^* = \xi_{AB} / \sqrt{\xi_{AA}\xi_{BB}}$, ξ_{AB} étant le paramètre de l'interaction mixte dans l'Éq. 2.9, qui permet au système AB de présenter soit une tendance à l'ordre ($\xi_{AB}^* \gg 1$) soit une tendance à la démixtion ($\xi_{AB}^* \ll 1$), pour un couple de métaux purs A et B donné (définis par leurs caractéristiques de cohésion et de différence de taille, *i.e.* par les valeurs numériques de $\Delta\xi/\xi = (\xi_{AA} - \xi_{BB})/\xi_{BB}$, effet de cohésion ou de site et $\Delta r/r = (r_{AA}^0 - r_{BB}^0)/r_{BB}^0$, effet de taille). La procédure consiste alors à adopter la décomposition de l'enthalpie de ségrégation suivante :

$$\Delta H_p^{\text{perm,imp}}(\xi_{AB}^*) = \Delta h_p^{\text{perm,coh}} + \Delta h_p^{\text{perm,alloy}}(\xi_{AB}^*) + \Delta h_p^{\text{perm,size}}, \quad (3.5)$$

dans laquelle seul le terme d'alliage dépend de ξ_{AB}^* . Ce terme d'alliage est modifié de deux manières différentes par rapport au précédent (Éq. 3.3) :

- (i) Une séparation est introduite entre les interactions de paire effectives à courte portée $V_R^p(\xi_{AB}^*)$, avec $R \leq R_0$ (qui varient fortement avec ξ_{AB}^* et qui, par conséquent, rendent compte de l'effet d'alliage) et celles à longue portée, avec $R > R_0$, qui sont indépendantes de ξ_{AB}^* et qui sont donc reliées aux seuls effets de site et de taille. Pour le terme d'alliage, la somme $\sum_R Z_R^p V_R^p$ est restreinte aux interactions de paire effectives à courte portée dépendantes de ξ_{AB}^* ($R \leq R_0$).
- (ii) Pour prendre en compte un éventuel couplage entre les trois effets, l'ensemble des dépendances de $\Delta H_p^{\text{perm,imp}}(\xi_{AB}^*)$ avec le paramètre d'alliage ξ_{AB}^* sont regroupées dans le terme d'alliage. Ceci introduit un coefficient de couplage $\alpha_p(\xi_{AB}^*)$ défini de la manière suivante :

$$\Delta h_p^{\text{perm,alloy}}(\xi_{AB}^*) = -[1 + \alpha_p(\xi_{AB}^*)] \sum_{R \leq R_0} Z_R^p V_R^p(\xi_{AB}^*). \quad (3.6)$$

En l'absence de couplage entre les trois effets, $\alpha_p(\xi_{AB}^*) = 0$ et l'équation 3.3 est rétablie.

On peut remarquer qu'une telle description nous permet de donner une définition rigoureuse des contributions de site et de taille pures à partir de la valeur de l'enthalpie de permutation qui correspond à un effet d'alliage nul. Plus précisément,

$$\Delta h_p^{\text{perm,coh}} + \Delta h_p^{\text{perm,size}} = \Delta H_p^{\text{perm,imp}}(\xi_{AB,p}^{*,0}), \quad (3.7)$$

où $\xi_{AB,p}^{*,0}$ est défini par

$$\sum_{R \leq R_0} Z_R^p V_R^p(\xi_{AB,p}^{*,0}) = 0. \quad (3.8)$$

Le point clé d'une telle procédure consiste alors à déterminer à la fois la borne R_0 pour les interactions de paire effectives d'alliage et leur coefficient de couplage avec les effets de site et de taille $\alpha_p(\xi_{AB}^*)$ et ceci pour un système A-B, défini par ses caractéristiques de cohésion $\Delta\xi/\xi$ et de différence de taille $\Delta r/r$.

3.2.2 Les différents couplages

Nous allons tout d'abord étudier séparément le couplage entre les effets d'alliage et de cohésion d'une part et entre les effets d'alliage et de taille d'autre part, avant de généraliser aux cas de Co-Pt et Cu-Ag, pour lesquels les trois effets interviennent simultanément. Dans tous les cas, nous commencerons par présenter les résultats obtenus pour le volume puis ceux obtenus pour la surface (100), ceci afin de pouvoir séparer de manière univoque les couplages entre les différents effets de l'influence des liaisons coupées. Pour définir des systèmes sans effets de taille ou de cohésion, nous procédons de la manière suivante :

- (i) *Sans effet de taille* : les deux métaux A et B sont représentés par des potentiels interatomiques conduisant au même paramètre d'équilibre. En pratique, on fixe $r_{AA}^0 = r_{BB}^0$ et on utilise les valeurs canoniques : $p_{AA} = p_{AB} = p_{BB} = 9$ et $q_{AA} = q_{AB} = q_{BB} = 3$ [59]. De plus, $\Delta\xi/\xi$ est compris entre -33% et $+33\%$ afin d'explorer l'intervalle d'énergies de cohésion caractéristique des métaux de transition. Plus précisément, $\xi_{BB} = 1,8$ eV pour le solvant (correspondant à une énergie de cohésion de $-4,2$ eV) alors que ξ_{AA} varie de $\xi_{AA} = 1,2$ eV (énergie de cohésion de $-2,8$ eV) à $\xi_{AA} = 2,4$ eV (énergie de cohésion de $-5,6$ eV). Les paramètres A_{ii} sont obtenus *via* l'équation d'équilibre [60] et $A_{AB} = \sqrt{A_{AA}A_{BB}}$.
- (ii) *Sans effet de site* : les deux métaux A et B sont représentés par le même potentiel interatomique, excepté les rayons atomiques. On attribue au soluté A : $\Delta r/r = \pm 5\%$, $\pm 10\%$ et $\pm 15\%$. Les paramètres qui sont communs aux deux métaux correspondent aux caractéristiques du cuivre [32] (à partir duquel cette étude a été initiée) et $A_{AB} = \sqrt{A_{AA}A_{BB}}$.

Nous calculons alors les interactions de paire effectives d'alliage et les enthalpies de permutation en fonction de ξ_{AB}^* pour l'ensemble des valeurs de $\Delta\xi/\xi$, ou de $\Delta r/r$.

3.2.2.1 Interactions de paire effectives d'alliage

Les interactions de paire effectives V_R^p sont obtenues comme décrit précédemment (cf §2.2.1.1, en considérant la variation d'énergie après relaxation des positions atomiques lorsque deux atomes de soluté, initialement isolés, sont placés en R-ièmes voisins. Trois types de V_R^p sont déterminées suivant que les deux atomes de soluté se situent tous les deux en volume ou à la surface, ou le premier en surface et le second dans un plan proche de la surface conduisant, respectivement, à V_R^{bulk} , $V_{R,\parallel}^{surf}$ et $V_{R,\perp}^{surf}$. Seuls les résultats obtenus pour les interactions en premiers voisins ($R = 1$) sont discutés, celles-ci étant prédominantes pour la structure cfc. Les variations de V_1^p en fonction de ξ_{AB}^* sont présentées en l'absence d'effet de taille (figure 11) et en l'absence d'effet de site (figure 12).

Dans le volume, les variations de V_1 avec ξ_{AB}^* sont pratiquement linéaires dans les deux situations, malgré le caractère à N-corps des potentiels interatomiques et malgré les relaxations qui diminuent fortement la valeur de V_1 dans le cas de l'effet de taille [61].

En l'absence d'effet de taille, pour une valeur donnée de ξ_{AB}^* , $|V_1|$ tend à augmenter lorsque le soluté est plus cohésif que la matrice et à diminuer dans le cas inverse (de part et d'autre du décalage de zéro de V_1 qui est légèrement dévié de la valeur $\xi_{AB}^* = 1$ pour $\Delta\xi/\xi \neq 0$) (figure 11). Dans ce cas, l'influence des relaxations est pratiquement négligeable et les interactions au-delà de V_2 sont quasiment nulles, V_2 étant déjà très petit comparé à V_1 ($V_2/V_1 \approx 0,1$).

En l'absence d'effet de site, pour une valeur donnée de $\Delta r/r$, l'effet de la différence de rayons atomiques augmente $|V_1|$ lorsque le soluté est plus gros que la matrice et le diminue dans le cas inverse (de part et d'autre du décalage de zéro de V_1 qui est légèrement dévié de la valeur $\xi_{AB}^* = 1$ pour $\Delta r/r \neq 0$, comme dans le cas $\Delta\xi/\xi \neq 0$) (figure 12).

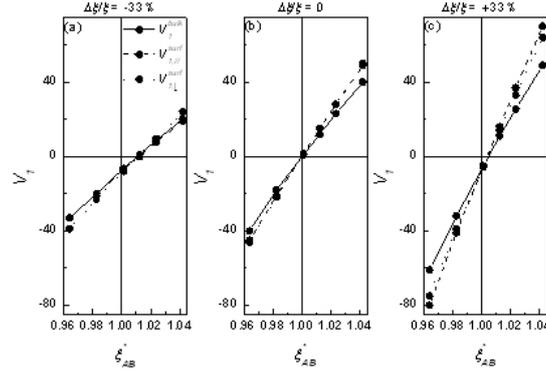


FIGURE 11: $V_{1,\parallel}^{\text{surf}}$ (ligne tiretée), $V_{1,\perp}^{\text{surf}}$ (ligne pointillée) et V_1^{bulk} (ligne continue) (en meV) en fonction de ξ_{AB}^* pour un effet de site pur avec $\Delta\xi/\xi = -33\%$ (a), 0% (b) et $+33\%$ (c).

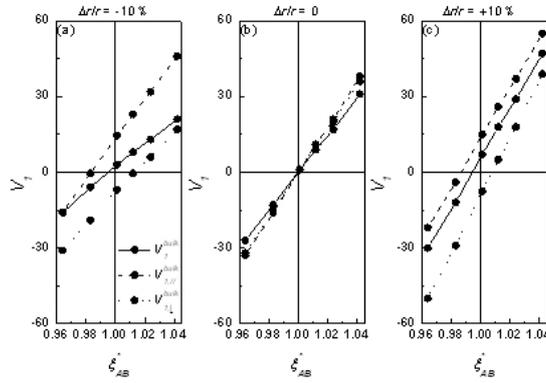


FIGURE 12: $V_{1,\parallel}^{\text{surf}}$ (ligne tiretée), $V_{1,\perp}^{\text{surf}}$ (ligne pointillée) et V_1^{bulk} (ligne continue) (en meV) en fonction de ξ_{AB}^* pour un effet de taille pur avec $\Delta r/r = -10\%$ (a), 0% (b) et $+10\%$ (c).

Quel que soit le cas considéré, seuls V_1 et V_2 (qui reste toujours inférieur à V_1 en valeur absolu, sauf pour les très faibles valeurs de V_1) dépendent de ξ_{AB}^* de manière significative. Ceci indique que la somme d'interactions qui intervient dans l'équation 3.3 pour déterminer $\Delta H_{\text{bulk}}^{\text{perm,alloy}}$ peut être restreinte à $R \leq R_0 = 2$. Pour $R \geq 3$, les (très faibles) interactions de paire effectives qui restent ne dépendent que de $\Delta\xi/\xi$ ou de $\Delta r/r$.

En surface, des calculs en liaisons fortes avec une description détaillée de la densité d'état électronique mais sans relaxations atomiques ont montré que les interactions de paire effectives étaient renforcées en surface, à la fois pour les interactions dans le plan de surface et pour celles entre un site du plan de surface et un site d'un plan sous-jacent [36, 37]. Ce résultat a été confirmé plus tard par des calculs *ab initio* [19, 57].

En l'absence à la fois d'effets de site et de taille ($\Delta\xi/\xi = \Delta r/r = 0$), les figures 11 et 12 montrent que $V_{1,\parallel}^{\text{surf}} \approx V_{1,\perp}^{\text{surf}} \approx 1,2V_1^{\text{bulk}}$, en accord avec les calculs mentionnés précédemment. Lorsque seules les énergies de cohésion diffèrent ($\Delta r/r = 0$), le facteur multiplicatif entre $V_{1,\parallel}^{\text{surf}} \approx V_{1,\perp}^{\text{surf}}$ et V_1^{bulk} est maintenu, mais augmente légèrement pour $\Delta\xi/\xi > 0$ (figure 11c) et diminue dans le cas inverse (figure 11a). Cependant, une différence de rayons atomiques entre les constituants modifie radicalement ce comportement. En fait, pour $\Delta r/r = +10\%$, le facteur multiplicatif entre V_1^{surf} et V_1^{bulk} est remplacé par un facteur additif. Plus précisément, $V_{1,\parallel}^{\text{surf}} - V_1^{\text{bulk}} \approx 8$ meV et $V_{1,\perp}^{\text{surf}} - V_1^{\text{bulk}} \approx -14$ meV (figure 12c). Pour $\Delta r/r = -10\%$, les résultats de la figure 12a montrent un comportement intermédiaire qui résulte simultanément d'un facteur multiplicatif et additif (positif pour $V_{1,\parallel}^{\text{surf}}$ et négatif pour $V_{1,\perp}^{\text{surf}}$), ce dernier devenant prédominant lorsque $|\Delta r/r|$ augmente.

Cette étude systématique en fonction de l'interaction mixte ξ_{AB} entre les constituants A et B de l'alliage a permis de révéler une propriété inattendue des interactions de paire effectives d'alliage. Une différence de taille entre les constituants conduit à des facteurs principalement additifs, les interactions superficielles intra-plan étant supérieures à celles de volume, tandis que les interactions inter-plan sont inférieures. Inversement, en l'absence d'effet de taille, nos calculs prédisent un facteur essentiellement multiplicatif entre interactions de surface et de volume, conduisant à un renforcement (en valeur absolue) de ces interactions à la surface, pratiquement identique pour les interactions intra- et inter-plan. Par ailleurs, cette étude a montré que seules les interactions entre premiers et seconds voisins dépendent fortement du paramètre d'interaction mixte ξ_{AB} , les interactions plus lointaines étant pilotées par la différence d'énergies de cohésion et de taille entre les constituants. Une comparaison des valeurs des interactions au-delà des seconds voisins entre calcul direct et calcul fondé sur l'élasticité (isotrope puis anisotrope) figure parmi les perspectives de ce travail [62].

3.2.2.2 Contributions de site et de taille

Les enthalpies de permutation ont aussi été calculées dans les deux cas (sans effet de taille et sans effet de site) pour les mêmes valeurs de $\Delta\xi/\xi$, et de $\Delta r/r$. Le principal résultat est qu'elles varient linéairement avec ξ_{AB}^* . À partir des interactions de paire effectives évaluées précédemment, il est possible d'obtenir la variation de la somme d'interactions intervenant dans la contribution à l'effet de taille, $-\sum_{R \leq 2} Z_R^p V_R^p$, en fonction de ξ_{AB}^* . De cette variation, elle aussi linéaire, on peut déterminer la valeur $\xi_{AB,p}^{*,0}$ pour laquelle cette somme s'annule, ce qui correspond à un effet d'alliage nul. La valeur de $\Delta H_p^{\text{perm}}(\xi_{AB,p}^{*,0})$ donne alors accès respectivement à :

- (i) *Sans effet de taille* : l'effet de site, $\Delta h_p^{\text{perm,coh}}$, qui se trouve être pratiquement identique à celui obtenu par la méthode D_{BLT} , i.e. à $H_p^A - H_p^B$, où H_p^i est l'énergie du site p dans le métal pur i (rappelons que cette égalité est stricte pour un modèle d'interactions de paire sur réseau). Comme ce résultat est valable à la fois en volume et à la surface, $\Delta h^{\text{seg,coh}} (= \Delta h_{\text{surf}}^{\text{perm,coh}} - \Delta h_{\text{bulk}}^{\text{perm,coh}})$ est égale à l'expression proposée précédemment pour la contribution de l'effet de site à l'enthalpie de ségrégation [32, 39, 42, 43], qui se réduit à la double différence entre les énergies des sites de surface et de volume pour les métaux purs A et B.
- (ii) *Sans effet de site* : l'effet de taille, $\Delta h_p^{\text{perm,size}}$, qui est représenté figure 13a pour un site de volume en fonction de $\Delta r/r$, avant et après relaxation ainsi que la valeur obtenue dans le cadre de l'élasticité linéaire (cf Éq. 2.5). Pour $|\Delta r/r| < 5\%$, l'élasticité linéaire donne une approximation satisfaisante de $\Delta h_{\text{bulk}}^{\text{perm,size}}$. Au-delà de 10%, la disymétrie tension-compression due à l'anharmonicité du potentiel conduit à des valeurs plus grandes lorsque l'atome de soluté est plus grand que celui de la matrice ($\Delta r/r > 0$) que dans le cas inverse pour une même valeur de $|\Delta r/r|$, ce qui ne pourrait pas être obtenu par le calcul en élasticité linéaire. De plus, les résultats de la figure 13a montrent le rôle crucial des relaxations atomiques dans l'évaluation de $\Delta h_{\text{bulk}}^{\text{perm,size}}$; en particulier, plus $|\Delta r/r|$ est grand, plus les relaxations diminuent la valeur de $\Delta h_{\text{bulk}}^{\text{perm,size}}$. La figure 13b regroupe les contributions de l'effet de taille aux enthalpies de permutation en volume et à la surface ainsi qu'à l'enthalpie de ségrégation. Comme indiqué par la contraction des distances interatomiques entre le plan de surface et le premier plan sous-jacent, les composantes parallèles du tenseur des contraintes du plan de surface sont en tension. Ceci conduit à un gain d'énergie dans l'enthalpie de permutation $\Delta h_{\text{surf}}^{\text{perm,size}} < 0$ lorsque le soluté

est plus gros que la matrice et à une perte dans le cas inverse. Une comparaison avec les valeurs de $\Delta h^{seg,size}$ obtenues par la méthode BLT [39] est également présentée figure 13b, mettant en évidence une déviation significative avec celles obtenues avec la méthode CTEM uniquement pour les fortes différences de rayons atomiques ($|\Delta r/r| > 10\%$). Dans ce cas, la méthode BLT sous-estime légèrement $|\Delta h^{seg,size}|$.

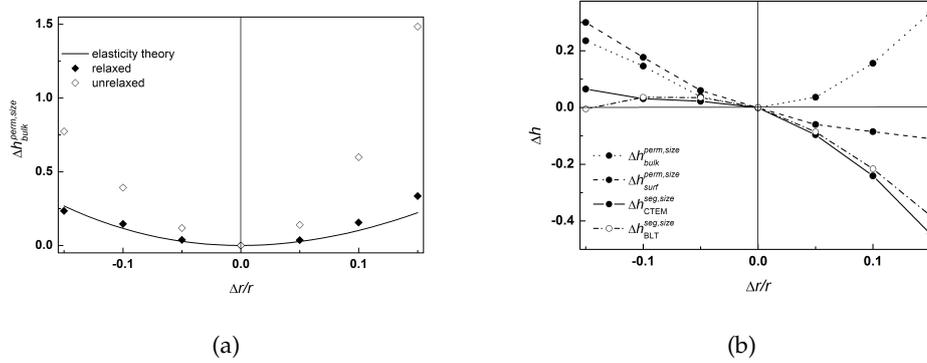


FIGURE 13: Contribution de l'effet de taille (en eV.at⁻¹) : (a) $\Delta h_{bulk}^{perm,size}$ sans (symboles vides) et avec (symboles pleins) relaxations des positions atomiques en fonction de $\Delta r/r$ ainsi que la valeur obtenue dans le cadre de l'élasticité linéaire (ligne continue). (b) $\Delta h_{surf}^{perm,size}$ (ligne tiretée), $\Delta h_{bulk}^{perm,size}$ (ligne pointillée), $\Delta h_{CTEM}^{seg,size}$ (ligne continue avec symboles pleins) et $\Delta h_{BLT}^{seg,size}$ (lignes continues avec symboles vides) en fonction de $\Delta r/r$.

Grâce à cette analyse, il est désormais possible d'expliquer la forte dissymétrie de la contribution $\Delta h^{seg,size}$ de l'enthalpie de ségrégation. En effet, pour $\Delta r/r > 0$, le gain d'énergie en surface et la perte en volume conduisent à un gain important pour l'enthalpie de ségrégation ($\Delta h^{seg,size} < 0$). Inversement, pour $\Delta r/r < 0$, la perte d'énergie est à peu près équivalente en surface et en volume, conduisant à des valeurs légèrement positives de $\Delta h^{seg,size}$. Deux commentaires sur des idées fréquemment rencontrées dans la littérature émergent alors de ces résultats. Premièrement, la dissymétrie de l'enthalpie de ségrégation en fonction de $\Delta r/r$ n'est pas uniquement due à l'anharmonicité du potentiel interatomique et à sa dissymétrie entre tension et compression. Comme vu précédemment, cet effet explique seulement la légère asymétrie de $\Delta h_{bulk}^{perm,size}$ alors que la dissymétrie de $\Delta h^{seg,size}$ provient principalement du renversement de signe de $\Delta h_{surf}^{perm,size}$ avec le signe de $\Delta r/r$, qui est dû aux contraintes de tension en surface. Deuxièmement, l'hypothèse de Mc Lean [33] initialement proposée pour la ségrégation intergranulaire puis étendue à la ségrégation superficielle par Wynblatt et Ku [23] est trop simpliste. Ces auteurs suggèrent que l'énergie élastique correspondant à un atome de soluté en volume (approximation élastique de $\Delta h_p^{perm,size}$, Éq. 2.5) est complètement relaxée en surface, conduisant à $\Delta h^{seg,size} = -\Delta h_{bulk}^{perm,size}$. La figure 13b montre clairement que cette approximation qui néglige le rôle de $\Delta h_{surf}^{perm,size}$ sous-estime fortement $|\Delta h_p^{perm,size}|$ pour $\Delta r/r > 0$ et surestime $|\Delta h_p^{perm,size}|$ pour $\Delta r/r < 0$, avec même une erreur de signe dans ce dernier cas.

3.2.2.3 Coefficient de couplage

Les comportements linéaires observés pour les enthalpies de permutation et pour la somme des interactions de paire effectives d'alliage ($-\sum_{R \leq 2} Z_R^p V_R^p$) en fonction de ξ_{AB}^* impliquent

que le coefficient de couplage α_p ne dépend pas de ξ_{AB}^* (voir Éqs. 3.5 et 3.6). Ceci est un résultat majeur, qui indique que le coefficient de couplage dépend uniquement des potentiels des métaux purs A et B . Une étude de la variation du coefficient de couplage d'une part entre les effets de site et d'alliage, $\alpha_p^{\text{coh,alloy}}$, en fonction de $\Delta\xi/\xi$ quand $\Delta r/r = 0$ et d'autre part entre les effets de taille et d'alliage, $\alpha_p^{\text{size,alloy}}$, en fonction de $\Delta r/r$ quand $\Delta\xi/\xi = 0$ est donc possible. La figure 14a montre l'évolution de $\alpha_p^{\text{coh,alloy}}$, à la fois en volume et en surface. Pour $\Delta\xi/\xi > 0$ (resp. $\Delta\xi/\xi < 0$) (soluté plus (resp. moins) cohésif que la matrice), $\alpha_p^{\text{coh,alloy}}$ est négatif (resp. positif) et pratiquement proportionnel à $\Delta\xi/\xi$. Il diminue (resp. augmente) la contribution de l'effet d'alliage (en valeur absolue) dans $\Delta H_{\text{bulk}}^{\text{perm,imp}}$ (pour $\Delta\xi/\xi = 33\%$, cette correction atteint 15%). Comme les relaxations atomiques n'affectent que très légèrement les valeurs de $\Delta H_{\text{bulk}}^{\text{perm,imp}}$ lorsque les rayons atomiques des deux éléments sont égaux, on peut en conclure que ce coefficient provient principalement du caractère à N-corps des potentiels interatomiques. En effet, pour des interactions de paire sur réseau rigide, $\alpha_p^{\text{coh,alloy}} = 0$ par définition.

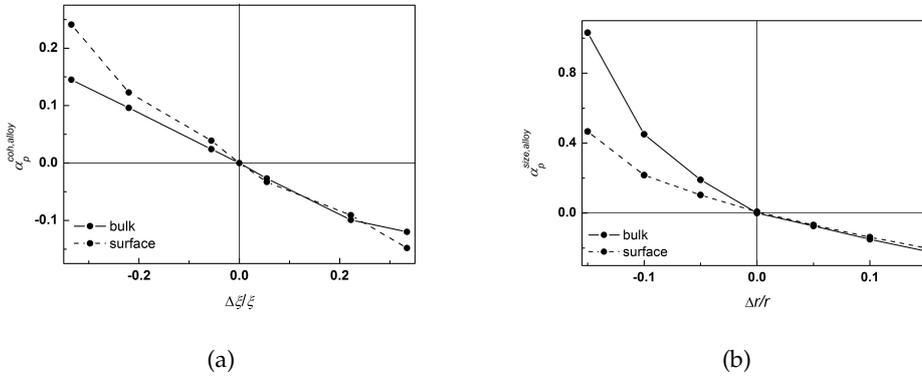


FIGURE 14: Coefficient de couplage pour (a) l'effet de site pur : $\alpha_p^{\text{coh,alloy}}$ en fonction de $\Delta\xi/\xi$ pour $p = \text{surface}$ (ligne tiretée) et $p = \text{bulk}$ (ligne continue) et pour (b) l'effet de taille pur : $\alpha_p^{\text{size,alloy}}$ en fonction de $\Delta r/r$ pour $p = \text{surface}$ (ligne tiretée) et $p = \text{volume}$ (ligne continue).

La Figure 14a présente aussi une comparaison entre la variation de $\alpha_{\text{surface}}^{\text{coh,alloy}}$ en fonction de $\Delta\xi/\xi$ et celle de $\alpha_{\text{bulk}}^{\text{coh,alloy}}$. Pour $\Delta\xi/\xi > 0$ (soluté plus cohésif que la matrice), $\alpha_{\text{surface}}^{\text{coh,alloy}}$ est pratiquement linéaire et $\alpha_{\text{surface}}^{\text{coh,alloy}} \approx \alpha_{\text{bulk}}^{\text{coh,alloy}}$. Pour $\Delta\xi/\xi < 0$ (soluté moins cohésif que la matrice), une contribution non linéaire apparaît aux grandes valeurs de $|\Delta\xi/\xi|$, conduisant à une augmentation de $\alpha_{\text{surface}}^{\text{coh,alloy}}$ comparée à la valeur de volume.

En l'absence d'effet de site, $\alpha_{\text{bulk}}^{\text{size,alloy}}$ représente le couplage entre les effets de taille et d'alliage, qui introduit principalement un écart entre les calculs à un atome de soluté (pour $\Delta H_{\text{bulk}}^{\text{perm,imp}}$) et ceux à deux atomes de soluté (*via* les interactions de paire effectives), en gardant toutefois à l'esprit que le caractère à N-corps des potentiels interatomiques est toujours présent. La figure 14b présente les variations de $\alpha_{\text{bulk}}^{\text{size,alloy}}$ en fonction de $\Delta r/r$. Pour $\Delta r/r \geq 0$ (soluté plus gros que la matrice), $\alpha_{\text{bulk}}^{\text{size,alloy}}$ est négatif et proportionnel à $\Delta r/r$, comme $\alpha_{\text{bulk}}^{\text{coh,alloy}}$ pour $\Delta\xi/\xi \geq 0$ (soluté plus cohésif que la matrice). Pour $\Delta r/r < 0$, $\alpha_{\text{bulk}}^{\text{size,alloy}}$ est positif mais varie plus fortement que dans le cas précédent, principalement du fait du rôle des relaxations atomiques. Typiquement, la valeur atteinte par $\alpha_{\text{bulk}}^{\text{size,alloy}}$ pour $\Delta r/r = -15\%$ double la contribution de l'effet d'alliage pour cette valeur de $\Delta r/r$.

La figure 14b compare aussi les variations de $\alpha_p^{\text{size,alloy}}$ en surface et en volume en fonction de $\Delta r/r$. Pour $\Delta r/r > 0$, $\alpha_p^{\text{size,alloy}}$ est pratiquement identique en surface et en volume alors

que pour $\Delta r/r < 0$, $\alpha_p^{size, alloy}$ en surface est environ deux fois plus petit qu'en volume dans l'intervalle de $\Delta r/r$ considéré pour cette étude.

Le calcul de la contribution de l'effet d'alliage aux enthalpies de permutation et de ségrégation dans les limites infiniment diluées se heurte à la difficulté suivante. Alors que le calcul de $\Delta H_p^{perm, imp}$ ne fait intervenir qu'un seul atome de soluté, celui de $\Delta h_p^{perm, alloy}$, via les interactions de paire effectives, repose sur des calculs à deux atomes de soluté. En particulier, l'interaction entre les champs de déplacements de ces deux impuretés intervient dans les interactions de paire effectives et non dans $\Delta H_p^{perm, imp}$, ce qui est particulièrement important en présence d'un effet de taille. Nous avons montré qu'il était possible de résoudre cette difficulté en introduisant *des coefficients de couplage entre les effets de taille, de cohésion et d'alliage, coefficients qui ne dépendent que des propriétés des métaux purs et non de l'interaction mixte* ξ_{AB} . Ceci nous a permis de dégager les principales caractéristiques de ces coefficients selon le signe de la différence des rayons atomiques des constituants d'une part et de leurs énergies de cohésion d'autre part. Le calcul direct de ces coefficients est une des perspectives ouvertes par ce travail.

3.2.3 Le modèle des trois effets couplés (CTEM) : application à Cu-Ag et à Co-Pt

Après avoir étudié séparément les couplages d'une part entre effets de site et d'alliage et d'autre part entre effets de taille et d'alliage, la même procédure est appliquée pour l'étude des forces motrices de la ségrégation à la surface (001) de deux systèmes particuliers (Co-Pt et Cu-Ag) pour lesquels les trois effets sont couplés. Co-Pt et Cu-Ag représentent des systèmes avec des caractéristiques très différentes : alors que la différence de rayons atomiques est similaire pour ces deux systèmes ($r_{Pt}^0/r_{Co}^0 \approx 1,11$ et $r_{Ag}^0/r_{Cu}^0 \approx 1,13$), l'élément le plus gros (Pt) est aussi le plus cohésif dans Co-Pt, contrairement à Cu-Ag pour lequel l'élément le plus gros (Ag) est le moins cohésif. De plus, le système Co-Pt présente une forte tendance à l'ordre alors que le système Cu-Ag est caractérisé par l'existence d'une large lacune de miscibilité.

Pour ces systèmes qui présentent simultanément des effets de site, d'alliage et de taille, nous mettons en œuvre la procédure CTEM décrite §3.2.1. Les interactions de paire effectives et les enthalpies de permutation sont évaluées en volume et en surface en fonction de ξ_{AB}^* , alors que les potentiels interatomiques pour les interactions Co-Co et Pt-Pt d'une part et Cu-Cu et Ag-Ag d'autre part sont fixés [24]. Comme précédemment, la comparaison des variations linéaires avec ξ_{AB}^* des quantités $\Delta H_p^{perm, imp}$ et $-\sum_{R \leq 2} Z_R^p V_R^p$ permet de définir le coefficient $\alpha_p^{3\text{effets}}$. Là-encore, ce coefficient est valable pour toutes les valeurs de ξ_{AB}^* et est indépendant des valeurs particulières de ξ_{AB}^* déterminées pour les systèmes Co-Pt et Cu-Ag, ce qui conduit à une définition sans équivoque des effets de site, d'alliage et de taille. Avec les interactions de paire effectives et le coefficient $\alpha_p^{3\text{effets}}$, la relation 3.5 se généralise pour obtenir le modèle des trois effets couplés (CTEM) :

$$\Delta H_p^{perm, imp} = \Delta h_p^{perm, coh} + \Delta h_p^{perm, alloy} + \Delta h_p^{perm, size}, \quad (3.9)$$

avec

$$\Delta h_p^{perm, alloy} = - \left(1 + \alpha_p^{3\text{effets}} \right) \sum_{R \leq 2} Z_R^p V_R^p. \quad (3.10)$$

De plus, les relations 3.7 et 3.8 peuvent être utilisées pour donner séparément les contributions de site et de taille :

$$\Delta h_p^{perm, coh} = H_p^A - H_p^B, \quad (3.11)$$

$$\Delta h_p^{\text{perm,size}} = \Delta H_p^{\text{perm,imp}} \left(\sum_{R \leq 2} Z_R^p V_R^p = 0 \right) - (H_p^A - H_p^B). \quad (3.12)$$

Cette décomposition de l'enthalpie de permutation peut naturellement s'étendre aux enthalpies de ségrégation.

3.2.3.1 Co-Pt (001)

À partir des valeurs de $\Delta\xi/\xi$ et de $\Delta r/r$ et du comportement général illustré §3.2.2, les systèmes Co(Pt) et Pt(Co) peuvent être vus comme représentatifs de cas hybrides dans lesquels la relation entre les interactions de paire effectives de surface et de volume résulte d'une combinaison d'un facteur multiplicatif (effet de site) et d'un facteur additif (effet de taille).

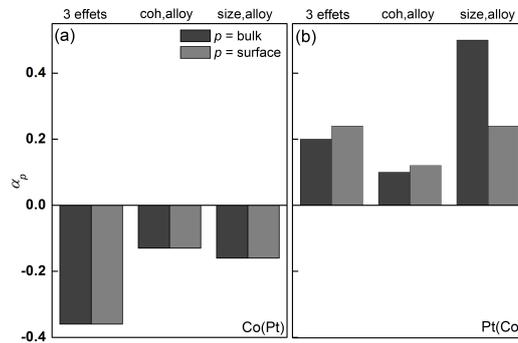


FIGURE 15: $\alpha_p^{\text{3effets}}$ (bulk et surface) et coefficients de couplage comme déterminé §3.2.3 entre les effets de site et d'alliage, $\alpha_p^{\text{perm,coh}}$ et entre les effets de taille et d'alliage $\alpha_p^{\text{perm,size}}$ pour (a) Co(Pt) et (b) Pt(Co).

Les valeurs obtenues pour $\alpha_p^{\text{3effets}}$ en surface et en volume à partir des variations de $\Delta H_p^{\text{perm,imp}}$ en fonction de ξ_{AB}^* sont présentées figure 15. Cette figure montre aussi les coefficients de couplage comme déterminés précédemment pour les deux couplages : site/alliage et taille/alliage. Comme l'élément le plus gros (Pt) est aussi le plus cohésif, $\alpha_p^{\text{perm,coh}}$ et $\alpha_p^{\text{perm,size}}$ ont le même signe, négatif pour Co(Pt) et positif pour Pt(Co). Ces signes sont confirmés par le calcul de $\alpha_p^{\text{3effets}}$ malgré le caractère non additif de ces constantes de couplage (figure 15).

En utilisant les formules 3.9-3.12, les trois composantes de l'enthalpie de permutation peuvent être déterminées, en surface et en volume, ce qui donne les enthalpies de ségrégation montrées figure 16. Le calcul direct de $\Delta H^{\text{seg,imp}}$ et sa reconstitution Σ à partir de ses trois composantes sont en parfait accord. Les écarts sont inférieurs à 15 meV pour des quantités qui résultent d'effets élémentaires compétitifs qui peuvent atteindre jusqu'à 300 meV. Les résultats obtenus à l'aide de la décomposition D_{BLT} sont également présentés et cela montre clairement que le fort désaccord observé pour Co(Pt) (point de départ de cette étude) provient quasi exclusivement de l'évaluation de la contribution de l'effet d'alliage, qui est très surestimée (de plus de 200 meV) par la décomposition D_{BLT} (figure 16a). La contribution de l'effet de taille est cependant très comparable entre les deux méthodes, comme cela avait déjà été mentionné (cf §3.2.2.2 et figure 13b).

L'évaluation de la contribution de l'effet d'alliage entre cette méthode et la décomposition D_{BLT} diffère selon la prise en compte des deux points suivants :

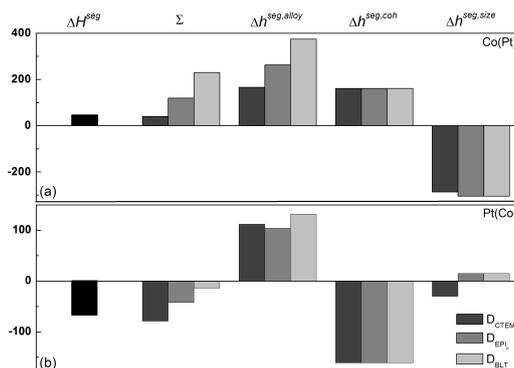


FIGURE 16: Comparaison entre le calcul direct, $\Delta h^{seg, imp}$, et sa reconstitution, Σ , de l'enthalpie de ségrégation pour (a) Co(Pt) et (b) Pt(Co) en utilisant les décompositions D_{BLT} et D_{CTEM} . Le rôle de la variation des interactions de paire effectives en surface est illustré par la décomposition D_{EPI_p} , qui indique la valeur de l'enthalpie de ségrégation lorsque seule la variation des interactions de paire effectives en surface est prise en compte, sans le coefficient de couplage. Toutes les enthalpies sont exprimées en meV.

- (i) la variation des interactions de paire effectives en surface ;
- (ii) le couplage entre les trois effets *via* $\alpha_p^{3effets}$.

La figure 16 souligne l'importance de chacun de ces points dans l'écart observé pour $\Delta h^{seg, alloy}$. Pour Co(Pt), le renforcement des interactions de paire effectives de surface (D_{EPI_p}) réduit $\Delta h^{seg, alloy}$ (d'environ 100 meV) et le couplage entre les trois effets conduit à une réduction supplémentaire (de 100 meV à nouveau). Pour Pt(Co), les interactions de paire effectives de volume et la valeur de $\Delta h^{seg, alloy}$ obtenue par la décomposition D_{BLT} sont environ trois fois plus faibles que pour Co(Pt). L'influence du renforcement des interactions de paire effectives en surface est très proche (en valeur relative) de celle observée pour Co(Pt). Cependant, le signe positif de $\alpha_p^{3effets}$ dans Pt(Co) conduit à une augmentation de $\Delta h^{seg, alloy}$ qui compense en partie l'effet précédent. Cette analyse montre que déterminer les forces motrices de ségrégation nécessite un soin particulier dans les systèmes à interactions de paire effectives de valeurs élevées.

3.2.3.2 Cu-Ag (001)

On considère désormais le système Cu-Ag pour lequel la décomposition BLT fonctionnait. Rappelons que ce système est caractérisé par une forte tendance à la démixtion, l'élément le plus gros (Ag) étant le moins cohésif. Les valeurs de $\Delta\xi/\xi$ et de $\Delta r/r$ font ainsi de ce système un représentant des systèmes à effet de taille pur. En plus de leurs positions dans le plan ($\Delta\xi/\xi, \Delta r/r$), les systèmes Co-Pt et Cu-Ag possèdent des valeurs de ξ_{AB}^* (qui pilote l'interaction mixte A-B) très différentes : pour Co-Pt, $\xi_{AB}^* (\approx 1,09)$ est comme attendu supérieur à la valeur correspondant à $V_1 = 0$ en volume ($\xi_{AB}^* \approx 1,04$), ce qui est cohérent avec la forte tendance à l'ordre de ce système alors que pour Cu-Ag, $\xi_{AB}^* (\approx 0,996)$ est très proche de la valeur qui annule V_1 dans le volume ($\xi_{AB}^* \approx 1,005$), ce qui confirme que l'existence d'une large lacune de miscibilité dans ce système est principalement liée à la différence de taille entre Cu et Ag.

Les valeurs de $\alpha_p^{3effets}$ pour le volume et la surface, ainsi que celles des coefficients de couplage entre effets pris deux à deux, sont présentées figure 17. Dans ce cas, comme l'élément le plus gros est aussi le moins cohésif, $\alpha_p^{perm, coh}$ et $\alpha_p^{perm, size}$ sont de signes opposés. La

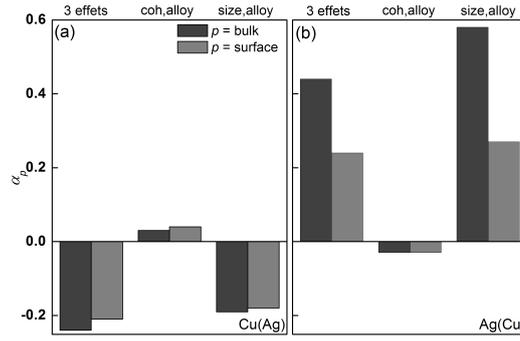


FIGURE 17: $\alpha_p^{3\text{effets}}$ (bulk et surface) et coefficients de couplage comme déterminé §3.2.2.3 entre les effets de site et d'alliage, $\alpha_p^{\text{perm,coh}}$ et entre les effets de taille et d'alliage $\alpha_p^{\text{perm,size}}$ pour (a) Cu(Ag) et (b) Ag(Cu).

figure 17 montre aussi que le couplage entre les effets de taille et d'alliage est prédominant puisque $\alpha_p^{3\text{effets}}$ est très proche de $\alpha_p^{\text{perm,size}}$.

La décomposition se révèle tout aussi valide que pour Co-Pt lorsqu'on compare le calcul direct de $\Delta H^{\text{seg,imp}}$ à sa reconstitution Σ à l'aide des trois effets élémentaires (figure 18). Les écarts sont inférieurs à 10 meV et la décomposition CTEM conduit à des résultats très similaires à ceux issus de la décomposition BLT. Afin de comprendre cette invariance relative des résultats entre les deux méthodes dans ce système, nous séparons les effets dus aux variations des interactions de paire effectives en surface de ceux dus au coefficient de couplage $\alpha_p^{3\text{effets}}$ dans $\Delta h^{\text{seg,alloy}}$, comme pour Co-Pt (figure 18).

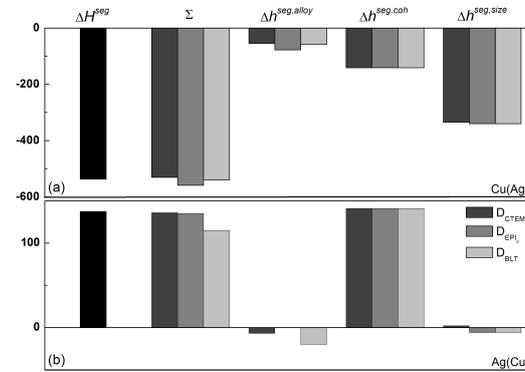


FIGURE 18: Comparaison entre le calcul direct, $\Delta H^{\text{seg,imp}}$, et sa reconstitution, Σ , de l'enthalpie de ségrégation pour (a) Cu(Ag) et (b) Ag(Cu) en utilisant les décompositions D_{BLT} et D_{CTEM} . Le rôle de la variation des interactions de paire effectives en surface est illustré par la décomposition D_{EPI_p} , qui indique la valeur de l'enthalpie de ségrégation lorsque seule la variation des interactions de paire effectives en surface est prise en compte, sans le coefficient de couplage. Toutes les enthalpies sont exprimées en meV.

Pour Cu(Ag), la variation des interactions de paire effectives en surface augmente légèrement $|\Delta h^{\text{seg,alloy}}|$, alors que la valeur négative de $\alpha_p^{3\text{effets}}$ a l'effet opposé. Ceci conduit à une estimation très similaire de $\Delta h^{\text{seg,alloy}}$ entre D_{BLT} et D_{CTEM} . Pour Ag(Cu), la variation des interactions de paire effectives en surface diminue légèrement $|\Delta h^{\text{seg,alloy}}|$, alors que la

valeur positive de $\alpha_p^{3\text{effets}}$ a l'effet opposé, conduisant là-encore à une très faible différence dans l'estimation de $\Delta h^{\text{seg,alloy}}$ entre D_{BLT} et D_{CTEM} .

La somme des contributions des effets de cohésion et de taille est estimée à partir de l'enthalpie de permutation pour la valeur de ξ_{AB} qui annule la contribution de l'effet d'alliage. Ayant vérifié que la contribution de l'effet de cohésion $\Delta h_p^{\text{perm,coh}}$ est bien égale à la différence des énergies de site entre les métaux purs A et B, on en déduit la contribution due à l'effet de taille $\Delta h_p^{\text{perm,size}}$ ainsi que $\Delta h_p^{\text{seg,size}}$. Nous avons ainsi montré que la dissymétrie de $\Delta h_p^{\text{seg,size}}$ en fonction du signe de $\Delta r/r$, *i.e.* $|\Delta h_p^{\text{seg,size}}|$ beaucoup plus important quand $\Delta r/r > 0$ (soluté plus gros que la matrice) que dans le cas inverse, provient essentiellement du caractère en tension de la surface et non de la dissymétrie tension/compression du potentiel interatomique, liée à son anharmonicité.

La prise en compte de la variation des interactions de paire effectives à la surface et du coefficient de couplage entre les trois effets élémentaires (site, taille et alliage) nous conduit à proposer une nouvelle décomposition des enthalpies de permutation et de ségrégation. Celle-ci nous permet de reproduire les enthalpies de ségrégation à mieux que 20 meV près, en particulier dans le cas de Co(Pt) pour lequel la décomposition précédente conduisait à une différence d'environ 200 meV. L'amélioration porte essentiellement sur la contribution de l'effet d'alliage $\Delta h_p^{\text{seg,alloy}}$. Une analyse détaillée permet de comprendre pourquoi cette amélioration est cruciale pour Co(Pt), alors qu'elle est pratiquement négligeable pour le système Cu-Ag. Cela provient du fait que la variation des interactions de paire effectives à la surface et la prise en compte du coefficient de couplage vont dans le même sens pour Co(Pt), alors que ce n'est pas le cas pour Cu-Ag.

L'analyse précédente sur la variation des interactions de paire effectives à la surface et sur le signe de $\alpha_p^{3\text{effets}}$ indique que les conditions requises pour que les deux effets aillent dans le même sens sont :

- $\alpha_p^{3\text{effets}} < 0$ et $|V^{\text{surf}}| > |V^{\text{bulk}}|$, diminuant $|\Delta h_p^{\text{seg,alloy}}|$. $\alpha_p^{3\text{effets}} < 0$ correspond à un soluté plus gros que la matrice (figure 14b) ou à un soluté plus cohésif que la matrice (figure 14a), alors que la hiérarchie $|V^{\text{surf}}| > |V^{\text{bulk}}|$ correspond à la situation la plus fréquemment observée (figures 11 et 12). Co(Pt) est représentatif de ce cas.
- $\alpha_p^{3\text{effets}} > 0$ et $|V^{\text{surf}}| < |V^{\text{bulk}}|$, ce qui entraîne une augmentation de $|\Delta h_p^{\text{seg,alloy}}|$. $\alpha_p^{3\text{effets}} > 0$ correspond à un soluté plus petit que la matrice (figure 14b), ou en l'absence d'effet de taille, à un soluté moins cohésif que la matrice (figure 14a), alors que l'inégalité $|V^{\text{surf}}| < |V^{\text{bulk}}|$ peut être rencontrée quand l'effet de taille domine pour des plages restreintes de valeurs de ξ_{AB} (figures 12). Cette dernière condition réduit fortement le nombre de systèmes relevant de ce cas.

AU-DELÀ DE LA LIMITE INFINIMENT DILUÉE : UNE PREMIÈRE VISION SUR RÉSEAU RIGIDE

L'étude de la ségrégation interfaciale dans la limite infiniment diluée d'un alliage A_cB_{1-c} conduit à une compréhension fine des moteurs pilotant ce phénomène, *i. e.* des rôles respectifs des effets de site, d'alliage et de taille ainsi que de leurs couplages. Cela permet donc de comprendre et/ou de prédire la présence préférentielle aux interfaces d'un des éléments de l'alliage considéré, voire une séquence d'enrichissement comme dans le cas des nanoparticules. Afin d'aller au-delà de la limite infiniment diluée et de déterminer le profil de concentration d'équilibre, il est nécessaire de minimiser l'énergie libre du système. Comme nous l'avons vu dans la partie (2), plusieurs manières de décrire l'énergie interne du système sont alors à notre disposition, *i. e.* un Hamiltonien simple d'Ising avec interactions de paire limitées aux premiers voisins, un Hamiltonien d'Ising effectif déduit de l'approximation au second moment des Liaisons Fortes ou enfin directement des potentiels interatomiques à N-corps. Par l'intermédiaire de simulations Monte Carlo avec relaxations, cette dernière description permet alors de s'affranchir de l'approximation de réseau rigide, qui peut sembler trop sévère lorsque les rayons atomiques des constituants de l'alliage sont très différents. Cependant, dû au caractère numérique de cette approche, ces calculs ne sont pas adaptés pour dégager des tendances générales dans le comportement lié à la ségrégation interfaciale. En revanche, outre leur capacité à extraire les forces motrices de ségrégation, les approches sur réseau permettent des études plus génériques en fonction de paramètres physiques tels que la concentration de volume ou la température.

Dans cette partie, la priorité est donnée à la compréhension fine des comportements observés. Pour ce faire, nous avons choisi de coupler des méthodes analytiques (étude des états de base, approximation de champ moyen) à des simulations Monte Carlo avec pour modèle énergétique un Hamiltonien simple d'Ising. Par ailleurs, dans un souci d'homogénéité, nous présentons principalement les résultats obtenus récemment durant la thèse de F. Lequien [63] sur la ségrégation dans les nanoparticules bimétalliques, le cas des surfaces et des joints de grains *via* une illustration de l'approche mixte champ moyen sur réseau « relaxé » / simulations Monte Carlo étant réservé pour la partie suivante (5).

Si l'étude expérimentale des conséquences de la ségrégation dans les nanoparticules s'arrête souvent au stade de l'observation, certes spectaculaire, de structure dite « cœur-coquille » où la surface est pure en l'un des constituants et le reste de la nanoparticule est pur en l'autre élément [52], la modélisation peut atteindre un niveau de description plus fin. En particulier, 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 la nanoparticule, une question soulevée par les nanoalliages est le devenir des transitions de phase de volume et de surface des alliages infinis ou semi-infinis lorsqu'on considère des objets de taille finie. Précisons de plus que la spécificité des nanoparticules ne repose pas uniquement sur leur taille finie, mais également sur le fait qu'elles imposent la coexistence d'objets, soit équivalents (par exemple les facettes d'orientation équivalente), soit inéquivalents (par exemple les facettes (001) et les facettes (111) pour les agrégats construits sur le réseau cfc comme le cuboctaèdre ou le polyèdre de

monoatomiques le long de la direction [001]. La direction des marches étant peu dense, nous avons de plus considéré des interactions de paire non nulles entre seconds voisins. Cependant, afin de réduire au minimum le nombre de paramètres, toutes ces interactions sont prises égales entre elles et ont la même valeur qu'en volume.

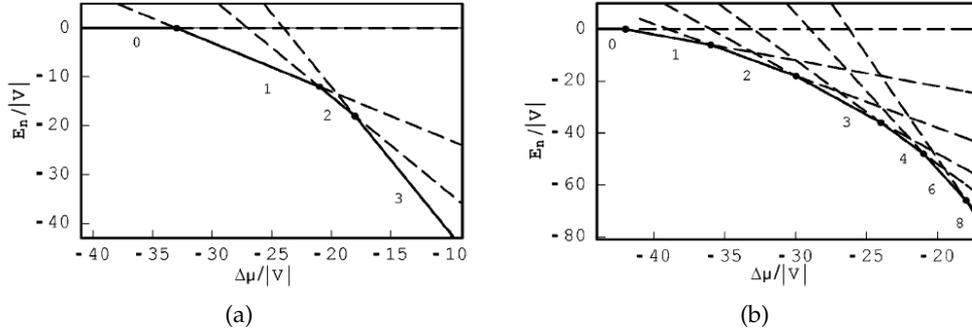


FIGURE 19: États de base normalisés pour les surfaces (001) (a) et (310) (b) dans un modèle de liaisons coupées avec $\tau/V = -4$. Les lignes continues (respectivement tiretées) indiquent les états stables (respectivement métastables), le nombre n de plans purs en l'élément ségrégeant étant indiqué sur chaque droite $E_n(\Delta\mu)$.

La figure 19 présente les droites $E_n(\Delta\mu)/|V|$ pour les deux surfaces, pour une valeur donnée de τ/V caractéristique du système Cu-Ag. Si la surface (001) est caractérisée par une séquence de transitions monocouches : $0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$ (Fig. 19a), la surface (310) est caractérisée par l'existence d'une séquence de transitions multicouches $4 \rightarrow 6 \rightarrow 8$, chacune affectant simultanément deux plans (Fig. 19b). Pour un jeu de paramètres énergétiques donné (τ, V) , ceci montre clairement que le simple changement dans les nombres de coordination intra- et interplan entre les surfaces (001) et (310) suffit à expliquer l'existence de transitions multicouches pour les interfaces ouvertes.

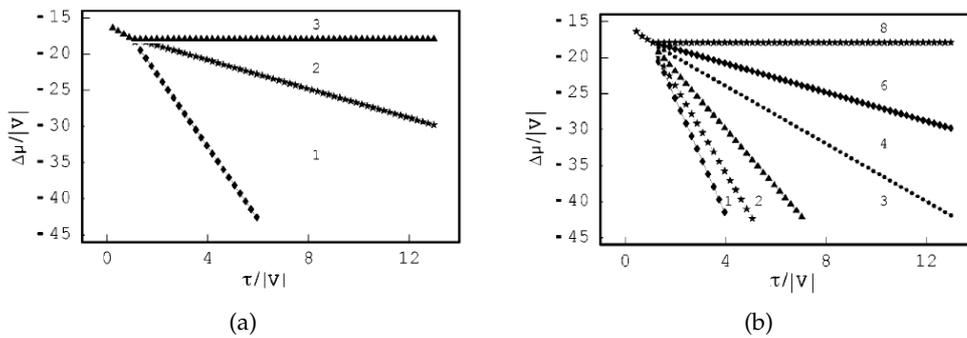


FIGURE 20: Diagrammes de phase complets des états de base dans un modèle de liaisons coupées pour les surfaces (001) (a) et (310) (b). Ils représentent la localisation des transitions monocouche ou multicouche en $\Delta\mu/|V|$ en fonction du paramètre énergétique $\tau/|V|$. Les chiffres associés aux régions délimitées par les lignes de transition correspondent aux nombres de plans purs en l'élément ségrégeant.

Ce résultat peut se généraliser en comparant les diagrammes de phase complets des surfaces (001) et (310) établis à partir des états de base, *i. e.* la différence de potentiels chimiques normalisée $(\Delta\mu/|V|)$ en fonction du paramètre $\tau/|V|$ (Fig. 20). Pour $\tau/|V| > 1$, ce qui correspond au régime de mouillage en terme d'adsorption [45], la surface (001) est caractérisée par une

succession de transitions plan par plan (Fig. 20a), alors que la surface (310) présente une succession de transitions multicouches $4 \rightarrow 6 \rightarrow 8$ (Fig. 20b). Ceci indique que la distinction entre transitions monocouches pour les surfaces denses, comme la surface (001) et transitions multicouches pour les surfaces ouvertes, comme la surface (310), ne dépend pas des quantités énergétiques (τ, V) , mais est due uniquement aux paramètres cristallographiques.

Il est cependant à noter que cet effet de l'orientation cristallographique de l'interface doit être modulé par l'influence de la variation des interactions de paire près des interfaces dans le cadre d'un Hamiltonien d'Ising effectif. Ainsi, pour la surface (310), les états de base obtenus en tenant compte de ces variations font apparaître une transition multicouche $2 \rightarrow 5$ en lieu et place de la succession de transitions $4 \rightarrow 6 \rightarrow 8$ mentionnée ci-dessus pour un Hamiltonien d'Ising simplifié [42].

4.1.2 Des surfaces infinies aux nanoparticules en passant par la chaîne linéaire

Pour un système à tendance à la démixtion comme Cu-Ag, la surface d'un cristal infini est le lieu d'un phénomène de mouillage à l'état solide. Liée à la ségrégation superficielle d'Ag, une phase superficielle riche en argent progresse vers le volume de la solution solide riche en cuivre à l'approche de la transition démixtion/désordre [65]. Pour des nanoparticules construites sur le réseau cfc comme le cuboctaèdre, la compétition potentielle entre mouillage et transition collective de cœur se pose alors, due au caractère fini de ces objets. Par ailleurs, nous avons vu dans la partie précédente que les nanoparticules icosaédriques sont le lieu d'une caractéristique supplémentaire. En effet, en raison de la compression qui règne en leur cœur, celui-ci devient favorable à la ségrégation de l'élément le plus petit, *i. e.* Cu (*cf* §3.1.1.2). On peut alors s'attendre à observer une différence de comportement entre les deux formes de nanoparticules.

Afin d'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 tout d'abord étudié la chaîne linéaire en comparant les résultats obtenus pour une chaîne semi-infinie à ceux obtenus pour des chaînes finies, dans le cadre d'un modèle d'Ising avec interactions de paire limitées aux premiers voisins. L'influence de la forme de la nanoparticule a ensuite été étudiée en deux temps : d'une part en comparant les résultats obtenus avec ou sans introduction d'une enthalpie de ségrégation favorable au cuivre sur le site central d'une chaîne finie et d'autre part en appliquant la même approche à une nanoparticule formée de 11 couches concentriques.

La figure 21a présente les états de base d'une chaîne semi-infinie, dans un cas où $\tau/|V| > 1$ et pour laquelle seul le site d'extrémité possède une enthalpie de permutation différente des autres sites. On peut distinguer trois états de base : 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 $\Delta\mu_{c,2}^\infty = 2\tau = \Delta\mu_c^\infty$, $\Delta\mu_c^\infty$ correspondant à la valeur de la différence de potentiels chimiques de transition démixtion/désordre de la chaîne infinie dans l'approximation de champ moyen. À la seconde transition, toutes les configurations de type « biphasé » sont dégénérées et ont pour énergie $-\tau + V$. À température non nulle, si l'activation thermique est suffisante pour permettre de différencier les configurations « biphasées » au voisinage de $\Delta\mu_c^\infty$, alors un éventail d'états successifs plus stables que l'état pur argent apparaîtra, éventail caractéristique d'un phénomène de mouillage (*cf* §4.2.1).

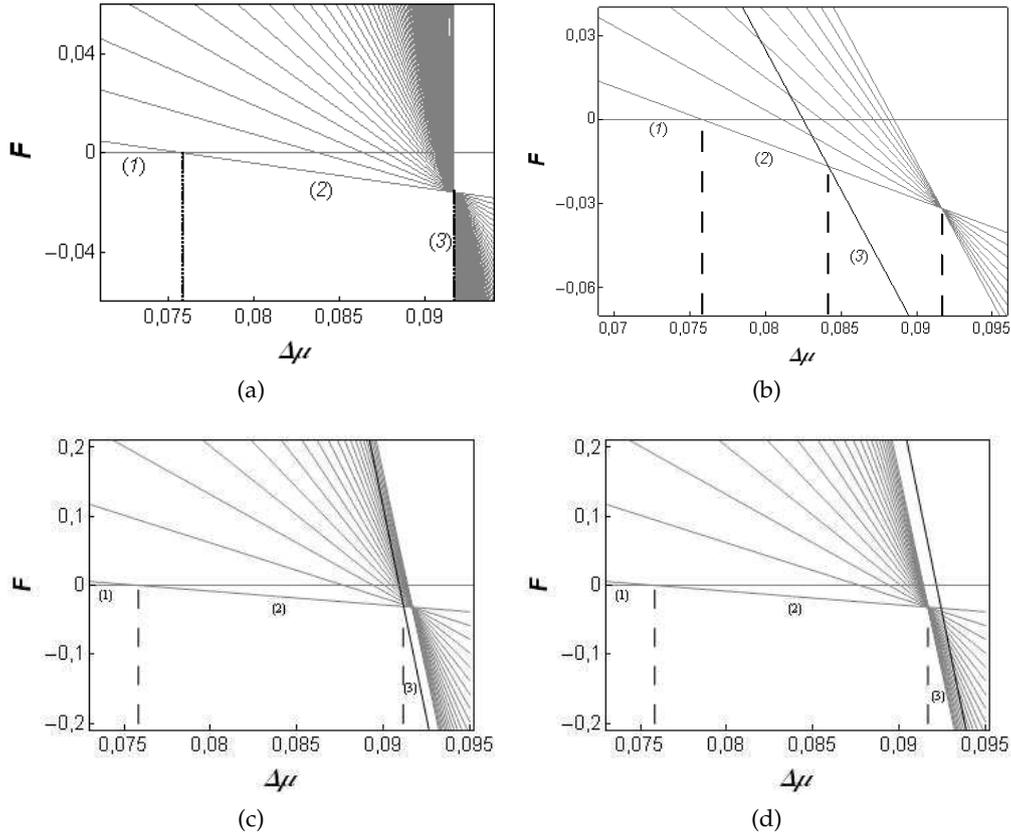


FIGURE 21: États de base pour une chaîne linéaire semi-infinie (a), une chaîne finie de 10 sites (b), une chaîne finie de 61 sites à cœur non modifié (c) et à cœur modifié (d). Chaque droite représente l'énergie d'une configuration « biphasée » et les chiffres indiquent la nature de la configuration la plus stable (voir texte). La droite noire représente l'état pur argent. Les énergies sont en eV.

Les figures 21b et c présentent les énergies des configurations les plus pertinentes pour deux tailles de chaîne en fonction de $\Delta\mu$. De façon similaire à la chaîne semi-infinie, les chaînes finies montrent 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 $\Delta\mu_{c,2}^N = 2\tau + 2V/(N-2) < \Delta\mu_{c,2}^\infty$. Les droites relatives aux configurations constituées de deux sous-chaînes d'argent attachées aux extrémités, séparées par une sous-chaîne de cuivre, demeurent sécantes en $\Delta\mu_c^\infty$. Cependant, la droite relative à la configuration pure argent se détache de ce faisceau de droites pour devenir l'état fondamental pour des valeurs de $\Delta\mu$ inférieures 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 lorsque la chaîne devient pure en argent et le gain d'énergie associé à cet évènement est directement responsable de la différence entre $\Delta\mu_{c,2}^N$ et $\Delta\mu_c^\infty$. Cette différence tend vers 0 lorsque N (taille de la chaîne) tend vers l'infini, ce qui est cohérent avec les résultats de la chaîne semi-infinie. À température non nulle, on peut donc s'attendre à ce que le phénomène de mouillage soit fortement influencé du fait que la chaîne finie devienne pure en argent avant le point de croisement de toutes les configurations « biphasées », voire qu'il disparaisse totalement pour les systèmes de tailles très réduites.

Ce gain d'énergie lié à la disparition des interfaces mouillantes Ag(Cu) / phase de cœur Cu(Ag), disparition propre aux milieux finis, peut être mis en compétition avec la présence d'un site défavorable à la présence de l'argent au cœur de la nanoparticule, comme dans les nanoparticules icosaédriques. Afin de formaliser cet argument, nous avons tout d'abord étudié le comportement d'une chaîne linéaire finie avec introduction d'une enthalpie de ségrégation favorable au cuivre sur le site central de la chaîne. Par souci de simplicité, nous considérons pour celle-ci une valeur opposée à l'enthalpie de ségrégation des sites d'extrémité, soit $\tau - V$. 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 lorsqu'on compare les deux cas (voir Fig. 21c et d). Pour la chaîne modifiée, l'état relatif à la configuration pure argent est nettement décalé vers les valeurs plus élevées en $\Delta\mu$, en particulier au-delà du point de concours des droites liées aux états « biphasés ». Si les deux premiers états de base sont identiques à ceux de la chaîne non modifiée, l'état (3) correspond désormais à une chaîne pure en argent avec un site central pur en cuivre. 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. 21a), à l'exception toutefois de l'état pur argent mais qui intervient au-delà de $\Delta\mu_c^\infty$.

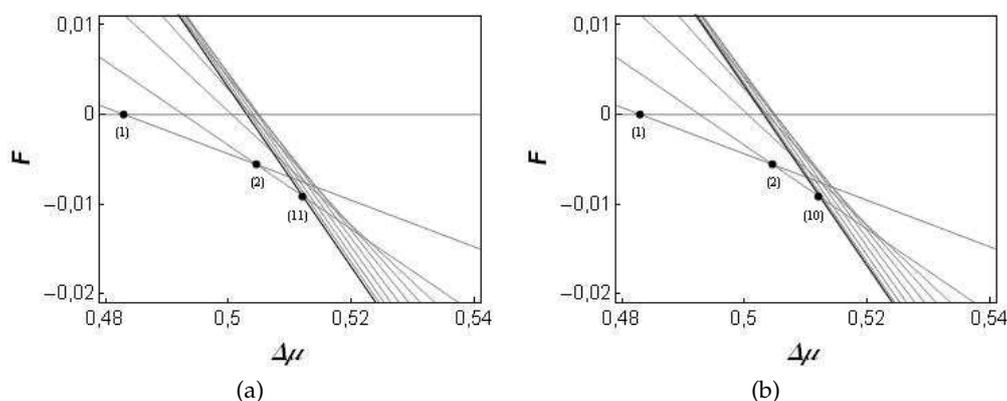


FIGURE 22: États de base pour le cuboctaèdre standard (a) et à cœur modifié (b). (1) (resp. (2)) : état pur Cu avec 1 (resp. 2) couche(s) superficielle(s) pure(s) Ag; (10) : état pur Ag avec site central pur Cu, (11) : état pur Ag. La droite noire représente l'état pur Ag. Les énergies sont en eV.

La même approche sur réseau, appliquée à un cuboctaèdre constitué de 11 couches concentriques dans lequel le site central est affublé ou non d'une enthalpie de ségrégation favorable au cuivre, conduit à une différence substantielle. Contrairement au cas de la chaîne, les droites liées aux configurations « biphasées » (couches périphériques pures en argent et couches centrales pures en cuivre) ne sont plus concourantes en un même point. Le décalage de l'état pur argent vers les plus hautes valeurs de $\Delta\mu$ pour la nanoparticule modifiée se révèle du coup secondaire, le mouillage étant masqué soit par la transition collective $2 \rightarrow 11$ pour la nanoparticule standard (Fig. 22a), soit par la transition collective $2 \rightarrow 10$ pour la nanoparticule modifiée (Fig. 22b). L'absence de mouillage pour l'icosaèdre est confirmée par des études à température non nulle [63].

La différence de comportement entre la chaîne linéaire et la nanoparticule est d'origine géométrique. Pour la nanoparticule, l'aire de l'interface phase mouillante / phase de cœur diminue lorsque l'interface se déplace vers le cœur, alors qu'elle reste constante pour la chaîne linéaire. De ce point de vue, les couches minces d'alliage possèdent la même caractéristique géo-

métrique que la chaîne linéaire. L'aire interfaciale constante favorise l'apparition du mouillage, comme semblent le confirmer des études expérimentales récentes [66].

L'étude des états de base, même si elle est limitée à $T = 0K$, permet de dégager des tendances générales liées à l'influence de certains paramètres sur la ségrégation. Concernant les interfaces, cela a permis de mettre en évidence et de comprendre le rôle de l'orientation cristallographique sur l'existence de transitions de phase multicouches. Celles-ci sont directement induites par la coordination inter-plan et donc prédites pour les interfaces ouvertes. Des études à température non nulle ont permis de confirmer l'existence de telles transitions [42]. Concernant les nanoparticules ou, plus généralement, les systèmes finis, cela a permis de mettre en évidence plusieurs facteurs pouvant influencer sur le mouillage initié à la surface, du fait de la ségrégation d'un des deux éléments. Si le caractère fini de ces nanoobjets prévoit une disparition du mouillage, lié au gain d'énergie lors de la suppression des interfaces phase mouillante / phase de cœur, celui-ci peut réapparaître dans le cas où le site central est défavorable à l'élément ségrégeant en surface. Cependant, cette condition n'est valable que dans le cas des interfaces planes. En effet, dans les nanoparticules, la diminution de l'aire de l'interface phase mouillante / phase de cœur lorsque celle-ci se déplace vers le cœur entraîne l'apparition d'une transition collective de toutes les couches internes qui masque le phénomène de mouillage, quelle que soit la géométrie de la nanoparticule [63].

4.2 AU-DELÀ DES ÉTATS DE BASE : LE CAS DE LA CHAÎNE LINÉAIRE

Dans ce chapitre, nous commençons par préciser les conditions d'apparition du mouillage dans les milieux semi-infinis (surface d'alliage, chaîne linéaire semi-infinie) avant de considérer le cas des milieux finis, en détaillant le comportement à $T \neq 0 K$ de ces différents objet dans l'approximation de champ moyen d'un modèle d'Ising avec interactions de paire limitées aux premiers voisins.

4.2.1 Amortissement de la ségrégation superficielle et mouillage

Une technique particulièrement utile pour entreprendre ce genre d'étude est celle des portraits de phase qui permet d'illustrer les profils de concentration à partir de la surface et l'influence des phénomènes d'ordre ou de démixtion de volume sur ces profils [45, 67]. Cette méthode s'appuie sur l'équation générale donnant le profil de concentration dans l'approximation de champs moyen pour un modèle d'Ising avec interactions de paire limitées aux premiers voisins [17] :

$$c_{p+1} = \frac{k_B T}{2VZ^\perp} \ln \left(\frac{c}{1-c} \frac{1-c_p}{c_p} \right) + \frac{Z}{Z^\perp} c - c_{p-1} - \frac{Z^\parallel}{Z^\perp} c_p, \quad (4.2)$$

où c_p est la concentration sur le plan p ($p = 0$ pour la surface). Nous rappelons que Z^\parallel et Z^\perp sont respectivement les nombres de coordination dans les plans parallèles à la surface et entre plans adjacents, $Z = Z^\parallel + 2Z^\perp$ étant le nombre de coordination total. En linéarisant cette équation par rapport à $\delta c_p = c_p - c$, on obtient la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \delta c_{p+1} \\ \delta c_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta c_p \\ \delta c_{p+1} \end{pmatrix} \text{ avec } A = - \left(\frac{k_B T}{2VZ^\perp c(1-c)} + \frac{Z^\parallel}{Z^\perp} \right). \quad (4.3)$$

En considérant uniquement les alliages à tendance à la démixtion ($V < 0$), pour $T > T_{spi} = -2c(1-c)ZV/k_B$ (T_{spi} est la température de décomposition spinodale), les valeurs propres

de la matrice de l'équation 4.3 sont réelles et de produit égal à 1 [45, 67]. Les portraits de phase sont alors les trajectoires $(c_{p+1}, c_p) = f(c_p, c_{p-1})$ obtenues par itération de l'équation 4.2. À partir du bi-point (c, c) , qui est un point fixe de la transformation, on peut définir les trajectoires rentrantes et sortantes, respectivement attachées aux valeurs propres inférieure à 1 (λ_1) et supérieure à 1 (λ_2), symétriques l'une de l'autre par rapport à la première bissectrice [45, 67]. Le profil d'équilibre doit vérifier l'équation générale de la trajectoire rentrante et l'équation particulière de la condition aux limites :

$$c_1 = \frac{1}{2VZ^\perp} \left[k_B T \ln \left(\frac{1-c_0}{c_0} \frac{c}{1-c} \right) + Z^\perp (\tau - V) - 2VZ^\parallel c_0 + 2ZVc \right]. \quad (4.4)$$

Afin de faire le lien avec l'étude des états de base réalisée précédemment, nous illustrons l'emploi des portraits de phase dans le cas de la géométrie simple d'une chaîne linéaire semi-infinie correspondant à $Z^\parallel = 0$ et $Z^\perp = 1$. La figure 23a présente un portrait de phase avec les trajectoires rentrante (rouge) et sortante (bleue), ainsi que l'équation particulière de la condition aux limites (verte), pour $T = 300$ K (soit $T/T_c = 0,87$, où $T_c = -ZV/2k_B$ est la température critique de démixtion/désordre de volume en champ moyen). La trajectoire correspond au profil de concentration d'équilibre montré figure 23b, l'atténuation du profil suivant une loi exponentielle : $\delta c_p = \delta c_0 \exp(-p/\xi)$ (cf Fig. 23c). Cette expression peut être obtenue à l'aide de l'équation 4.3 qui permet de relier la longueur d'amortissement ξ à λ_1 via $\xi = -1/\ln \lambda_1$.

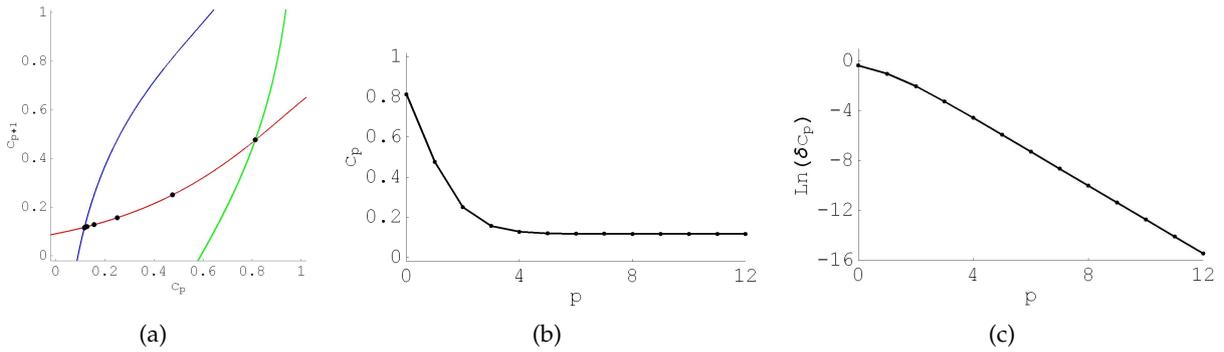


FIGURE 23: Portrait de phase (a), profil de concentration (b) et atténuation exponentielle $\ln \delta c_p = f(p)$ (c) pour $c = 0,59c_\alpha$ ($c \approx 0,12$) à $T = 300$ K, c_α étant la limite de solubilité de l'état riche en B. Sur le portrait de phase, outre les trajectoires rentrante (en rouge) et sortante (en bleu) et l'équation aux limites (en vert), apparaissent les points correspondant au profil d'équilibre.

Lorsque c se rapproche de la limite de solubilité c_α , le portrait de phase évolue considérablement, les trajectoires étant attirées par la présence d'un second point fixe correspondant à la concentration volumique métastable c'_β , qui devient égale à c_β (limite de solubilité de la phase riche en A) lorsque $c = c_\beta$ strictement. Au portrait de phase de la figure 24a correspond le profil de concentration de la figure 24b, qui montre l'apparition de la phase mouillante (de concentration pratiquement égale à c_β) s'étendant sur environ sept sites à partir de l'extrémité de la chaîne (les deux premiers sites étant de plus affectés par une ségrégation par rapport à c_β), suivie d'une interface β/α puis du volume à une concentration proche de c_α .

À l'aide du portrait de phase de la figure 24a, la condition d'apparition du mouillage s'obtient alors aisément : il faut et il suffit que la condition aux limites (courbe verte) intersecte la trajectoire rentrante (courbe rouge) à droite du point fixe (c_β, c_β) lorsque $c = c_\alpha$. Cela conduit à l'inégalité suivante : $\tau/|V| > 2c_\beta - 1$, avec les conséquences suivantes :

- il y a toujours mouillage pour $\tau/|V| > 1$;

- pour $0 < \tau/|V| < 1$, il y a mouillage uniquement entre T_w et T_c , la température de mouillage T_w étant donnée par

$$\frac{T_w}{T_c} = 2 \frac{\frac{\tau}{|V|}}{\ln \left(\frac{1 + \frac{\tau}{|V|}}{1 - \frac{\tau}{|V|}} \right)} \quad (\text{cf Fig. 25}).$$

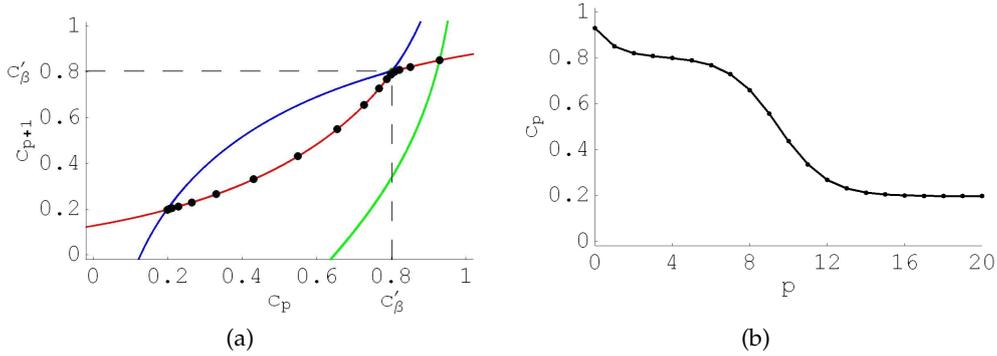


FIGURE 24: Portrait de phase (a) et profil de concentration (b) illustrant le mouillage pour $c = 0,9995c_\alpha$ ($c \approx 0,20$) à $T = 300$ K.

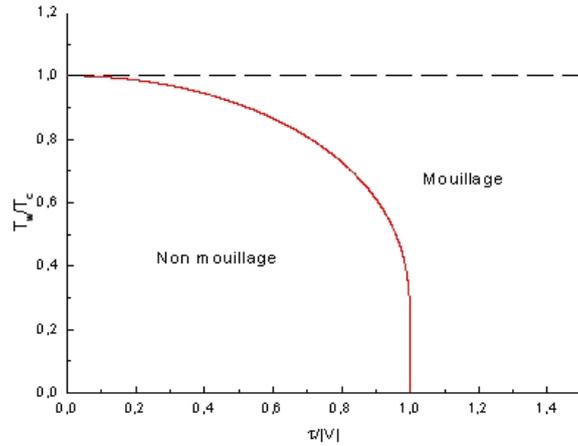


FIGURE 25: Évolution du rapport T_w/T_c en fonction de $\tau/|V|$, où T_w est la température de mouillage et T_c la température critique de démixtion/désordre.

L'extension de la phase mouillante se fait alors par déplacement de l'interface β/α vers le cœur de la chaîne lorsque $c \rightarrow c_\alpha$, comme en témoignent les montées successives des concentrations des sites p de plus en plus éloignés de l'extrémité de la chaîne en fonction de $-\ln(c_\alpha - c)$ (Fig. 26a). On montre alors que l'épaisseur e de la couche mouillante (définie comme le nombre de sites de concentration supérieure à 0,5) diverge de façon logarithmique en fonction de $(c_\alpha - c)$:

$$e = \frac{\ln(c_\alpha - c)}{\ln \lambda_1} + \text{Cste} = -\xi \ln \left(\frac{c_\alpha - c}{c_\alpha - c_0} \right), \quad (4.5)$$

cette relation étant très bien vérifiée par les résultats de la figure 26a (cf Fig. 26b). On obtient finalement une expression similaire en remplaçant c et c_α par leurs expressions respectives en fonction de $\Delta\mu$ et $\Delta\mu_c^\infty$:

$$e = -\xi \ln \left(\frac{\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu}{k_B T} \right) + \xi \ln \left[(c_\alpha - c_0) \left(\frac{4V}{k_B T} + \frac{1}{c_\alpha - c_\alpha^2} \right) \right]. \quad (4.6)$$

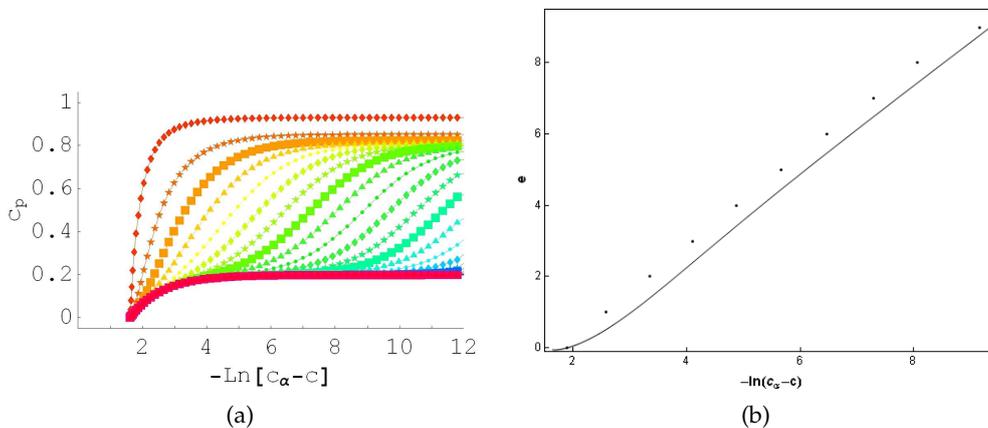


FIGURE 26: Isothermes de ségrégation (a) et épaisseur e de la couche mouillante (b) en fonction de $-\ln(c_\alpha - c)$ à $T = 300$ K. En (a), chaque courbe représente la concentration d'un site, l'isotherme étant d'autant plus décalée vers la droite que le site est éloigné de l'extrémité de la chaîne. En (b), l'épaisseur e issue des résultats numériques montrés en (a) (points) est comparée à celle déduite de la relation 4.5 (trait continu).

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-plans, *i. e.* du terme proportionnel à Z^\parallel dans les équations 4.2-4.4, qui est susceptible de conduire à des montées successives discontinues, et non plus continues, des concentrations en fonction de $\ln(c_\alpha - c)$ pour des températures inférieures à la température de transition démixtion/désordre à 2D [65]. Par ailleurs, la loi de divergence logarithmique de l'épaisseur indique que la couche mouillante n'atteint une dizaine de sites que pour des concentrations extrêmement proches de la limite de solubilité. Nous verrons que cela a des conséquences importantes dans l'étude des milieux finis.

4.2.2 Effet de bord ou effet de cœur ? De l'évolution du mouillage dans les systèmes finis

Par l'intermédiaire d'une comparaison entre les états de base d'une chaîne linéaire semi-infinie et d'une chaîne linéaire finie, nous avons vu au §4.1.2 que le principal effet du caractère fini de l'objet était un décalage de la transition de l'état pur cuivre avec sites d'extrémités en argent vers l'état pur argent à des valeurs de $\Delta\mu$ inférieures à celle de la chaîne linéaire semi-infinie : $\Delta\mu_{c,2}^N = 2\tau + 2V/(N-2) < \Delta\mu_c^\infty$. Ce décalage s'explique alors par le gain d'énergie associé à la disparition des interfaces phase mouillante / phase de cœur. Quelles sont les conséquences de cet écart entre $\Delta\mu_{c,2}^N$ et $\Delta\mu_c^\infty$ à température non nulle ?

Afin de répondre à cette question, nous avons tracé les isothermes de ségrégation à $T = 300$ K pour les chaînes linéaires de 10 et 20 sites, ainsi que pour la chaîne linéaire semi-infinie (cf Fig. 27). Alors que la chaîne linéaire semi-infinie est le lieu d'un phénomène de mouillage, comme décrit au paragraphe précédent, les chaînes linéaires finies font l'objet d'une transition

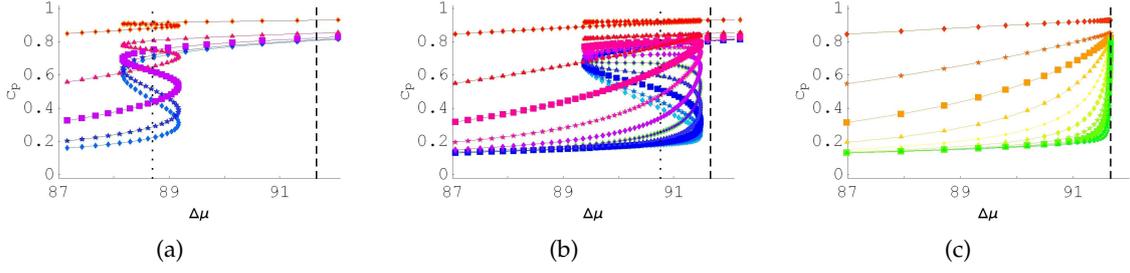


FIGURE 27: Isothermes $c_p = f(\Delta\mu)$ pour les chaînes de 10 (a) et 20 (b) sites ainsi que pour la chaîne semi-infinie (c) à $T = 300$ K. Plus les sites sont éloignés des extrémités, plus les isothermes correspondantes sont décalées vers le bas. Seules les isothermes des dix premiers sites sont représentés pour la chaîne semi-infinie. La valeur critique $\Delta\mu_c^N(300 \text{ K})$ est indiquée par les tiretés, alors que les pointillés correspondent à $\Delta\mu_c^\infty$. $\Delta\mu$ est exprimé en meV.

de phase à $\Delta\mu_c^N(T)$ (cf Figs. 27a et b). Cette transition a lieu entre un état où seuls les tout premiers sites près des extrémités sont enrichis en argent, la concentration des autres sites étant proche de c_α , et un état où toutes les concentrations sont proches de c_β , la surface étant là encore enrichie en argent. Ces deux états sont le prolongement à température non nulle des états de base situés de part et d'autre de $\Delta\mu_{c,2}^N$. Ainsi, pour les chaînes linéaires finies, le mouillage n'apparaît pas en raison de la présence de cette transition, que nous appellerons « transition de cœur » du fait qu'elle trouve son origine dans l'existence d'un cœur fini. $\Delta\mu_c^N(T)$ vérifie les comportements asymptotiques suivants :

- $\Delta\mu_c^N(T) \rightarrow \Delta\mu_{c,2}^N$ lorsque $T \rightarrow 0$, ce qui établit la cohérence avec les états de base ;
- $\Delta\mu_c^N(T) \rightarrow \Delta\mu_c^\infty$ lorsque $N \rightarrow \infty$, ce qui établit la cohérence avec l'étude de la chaîne semi-infinie.

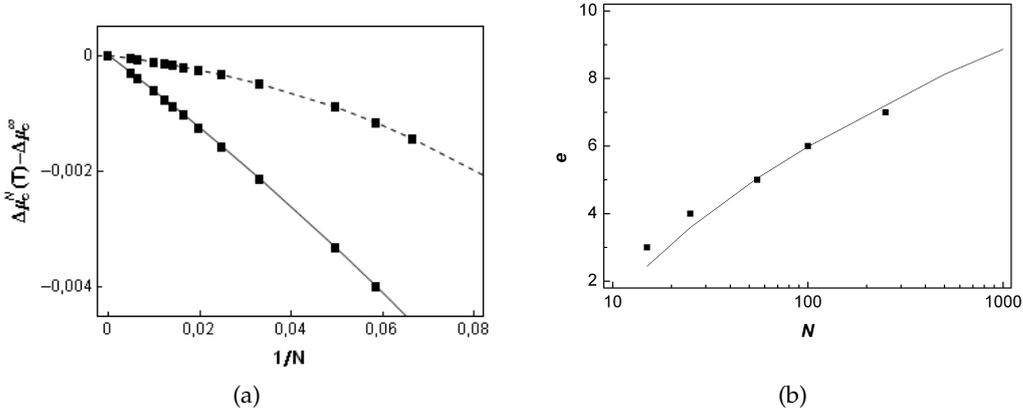


FIGURE 28: Évolution de $\Delta\mu_c^N(T) - \Delta\mu_c^\infty$ (en eV) en fonction de $1/N$ à $T = 0$ (ligne continue) et 300 K (pointillés) (a) ; épaisseur maximum de la couche mouillante e (exprimée en nombre de sites) en fonction de N en échelle logarithmique (b). En (b), l'épaisseur e issue des résultats numériques (points) est comparée à celle déduite de la relation analytique 4.7 (trait continu).

De façon similaire à $\Delta\mu_{c,2}^N$, $\Delta\mu_c^N(T)$ varie en $1/N$, le coefficient de proportionnalité diminuant (en valeur absolue) avec la température (cf Fig. 28a). L'absence ou non de mouillage dans une chaîne linéaire finie est régie par la compétition entre l'apparition de la transition de cœur à $\Delta\mu_c^N(T)$ et l'épaisseur maximum atteinte par le régime de mouillage donnée par la relation 4.6.

Ceci implique que l'épaisseur de la phase mouillante à la transition de cœur $\Delta\mu_c^N(T)$ est de la forme :

$$e = \xi \ln(N) + \xi \ln \left[(c_0 - c_\alpha) \left(2 + \frac{k_B T}{2V(c_\alpha - c_\alpha^2)} \right) \right] \text{ avec } N > 2, \quad (4.7)$$

expression pleinement vérifiée par les résultats présentés figure 28b et qui illustre le résultat essentiel de cette étude : *dans un milieu fini, l'avancée de la phase mouillante en fonction de $\Delta\mu$ est arrêtée par l'existence d'une transition de cœur propre aux milieux finis, et cela bien avant que le mouillage soit significatif*. Ainsi, pour une chaîne de 1000 sites, la zone mouillante ne touche que les 9 premiers sites.

Pour résumer, le phénomène de mouillage est caractérisé par la transformation d'une interface initiale (ici l'extrémité de la chaîne linéaire) en deux interfaces (l'extrémité de la chaîne linéaire d'une part et l'interface entre la solution solide superficielle A(B) et la solution solide volumique B(A) d'autre part). Dans l'approximation de champ moyen et à l'aide de la technique des portraits de phase, l'étude de la chaîne semi-infinie nous a permis d'établir un critère d'apparition du mouillage en fonction des paramètres énergétiques τ et V et de la température. Dans le cas du système Cu-Ag, $\tau/|V| > 1$ et donc les conditions de mouillage sont toujours vérifiées pour toute température inférieure à T_c^∞ . Cette étude permet aussi de prévoir l'épaisseur de la couche mouillante en fonction des paramètres énergétiques du système et de la température. La loi de mouillage ainsi obtenue 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 ξ qui caractérise le profil d'équilibre de ségrégation.

En étudiant la chaîne linéaire finie, nous avons montré que celle-ci présente un début de mouillage stoppé par une transition de phase initiée au cœur de la chaîne. Le gain d'énergie provoqué par la disparition des interfaces phase mouillante / phase de cœur est à l'origine de ce caractère très limité de l'extension de la phase mouillante dans les chaînes finies. La variation en $\ln N$ de l'épaisseur de la couche mouillante montre qu'il faut des tailles de chaîne très importantes (de l'ordre de 10^3 atomes, ce qui aurait pour équivalent des tailles de nanoparticules de l'ordre de 10^9 atomes) pour que la zone mouillante atteigne une épaisseur significative (de l'ordre d'une dizaine de sites).

4.3 SÉGRÉGATION, MOUILLAGE ET TRANSITION DE CŒUR DANS LES NANOPARTICULES

Une première étude a consisté à étudier la ségrégation superficielle dans le système Cu-Ag pour un cuboctaèdre de 3871 atomes, à l'aide d'un Hamiltonien d'Ising avec interactions de paire limitées aux premiers voisins et traité dans l'approximation de champ moyen [68], le tout afin de comparer l'influence du caractère fini des facettes de la coquille de la nanoparticule en regard du comportement des surfaces infinies équivalentes. Nous ne rappelons ici que les principales conclusions :

- À haute température, la ségrégation sur les différents sites de la coquille est très similaire à la ségrégation des surfaces infinies équivalentes, la séquence d'enrichissement étant pilotée par le nombre de liaisons coupées, comme nous l'avons déjà vu dans la limite infiniment diluée (cf §3.1.1.1). De plus, comme les pentes des isothermes en $\Delta\mu_c^p$ (p = sommet, arête, facette (001) ou facettes (111)) sont proportionnelles au nombre de coordination intra-plan, $\Delta\mu_c^p$ étant la différence de potentiels chimiques correspondant à la transition démixtion/désordre (*i. e.* à $c_p = 0,5$) pour chaque orientation cristallographique, ceci

conduit à une inversion de la hiérarchie de la ségrégation entre les facettes (001) et (111) en fonction de $\Delta\mu$ (ou de la concentration).

- À basse température, le formalisme de champ moyen prévoit une succession de transitions de phase du premier ordre bien distinctes pour les surfaces infinies équivalentes avec des valeurs de $\Delta\mu_c^p$ croissantes lorsqu'on considère les orientations dans l'ordre (110), (001) puis (111). Pour la nanoparticule, il existe également trois transitions de phase distinctes mais les positions relatives des isothermes des deux types de facettes sont inversées. Ce comportement est lié au couplage entre les facettes et les arêtes, plus important pour les facettes (111) que pour les facettes (001), celui-ci dépendant naturellement de la taille et de la forme de la nanoparticule. Ainsi, pour des cuboctaèdres plus grands ou d'autres géométries pour lesquelles le rapport des aires $F(001)/F(111)$ est plus petit que pour le cuboctaèdre, comme l'octaèdre tronqué (ou polyèdre de Wulff), cette inversion ne devrait pas avoir lieu.

Comme nous l'avons déjà énoncé, si l'approximation de champ moyen à un site permet une approche analytique de la ségrégation, elle ne prend pas en compte l'ordre local [35]. Par ailleurs, par raison de simplicité, nous avons considéré que tous les sites d'un même type (sommets, arêtes, facettes (001) et (111)) étaient équivalents, négligeant en cela les effets de bord qui peuvent être importants dans les objets finis que sont les nanoparticules. Pour pallier ces inconvénients, nous avons entrepris une étude complète par simulations Monte Carlo du cuboctaèdre de 3871 atomes dans le système Cu-Ag, toujours avec pour modèle énergétique un Hamiltonien d'Ising avec interactions de paire limitées aux premiers voisins [63, 69]. Celle-ci a permis de formaliser la compétition entre ségrégation superficielle, mouillage et équilibre dynamique de cœur, équivalent de la transition de cœur décrite dans le chapitre précédent (cf §4.2.2) dans les nanoparticules de quelques milliers d'atomes, en rapprochant les résultats issus des simulations Monte Carlo des conclusions obtenues suite à l'étude de la chaîne linéaire finie (cf §4.2). Ce chapitre en résume les principaux résultats.

4.3.1 Ségrégation superficielle dans les nanoparticules bimétalliques

La figure 29a présente les isothermes de ségrégation obtenues à $T = 300$ K pour chaque type de sites de la coquille. Pour les valeurs de $\Delta\mu$ considérées ici, seule la coquille s'enrichit en argent, le cœur de la nanoparticule demeurant pratiquement pur en cuivre. Une comparaison entre les simulations Monte Carlo et les résultats obtenus dans l'approximation de champ moyen montre que les positions relatives des isothermes sont en accord [70]. Cependant, si l'étude en champ moyen prévoit une succession de transitions de phase du premier ordre pour les arêtes et les facettes, les simulations Monte Carlo conduisent à des isothermes continues et réversibles pour tous les types de sites. De plus, 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.

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. Afin de voir s'il existe un profil de concentration mouillant à partir des arêtes, nous montrons en insert de la figure 29b la concentration d'équilibre pour chaque site de la surface de la nanoparticule pour $\Delta\mu = 475,2$ meV (pour cette valeur de $\Delta\mu$, les sommets, arêtes et facettes (111) sont purs en argent, alors que $c_{F(001)} = 0,48$), cette figure révélant une inhomogénéité importante au sein des facettes (001). En analysant la facette comme un emboîtement de couronnes carrées concentriques (l'atome central puis des couronnes 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.

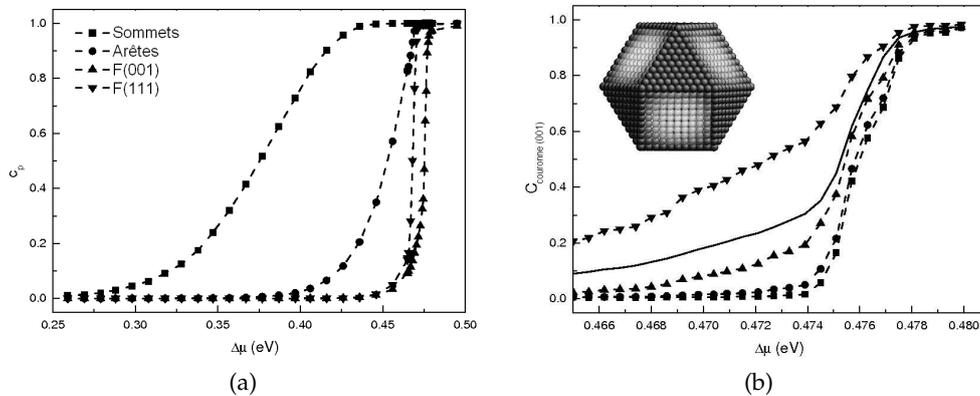


FIGURE 29: Isothermes de ségrégation obtenues par simulations Monte Carlo à $T = 300$ K. Les concentrations des différents types de sites de la surface sont données en fonction de $\Delta\mu$ (a). Isothermes de ségrégations pour les différentes couronnes carrées concentriques des facettes (001) (b) : les 9 sites centraux (■), la couronne de 16 sites (●), la couronne de 24 sites (▲) et la couronne de 32 sites (▼). L'isotherme pour la facette est donnée par la ligne continue. L'insert présente les concentrations d'équilibre pour chaque site à $\Delta\mu = 474$ meV. Les niveaux de gris varient de blanc ($c_p = 0$, pur cuivre) à noir ($c_p = 1$), pur argent).

La figure 29b détaille la variation des concentrations des couronnes carrées concentriques pour les facettes (001) en fonction de $\Delta\mu$, ainsi que la concentration moyenne de ces facettes (pour ce faire, nous avons regroupé l'atome central avec la première couronne de 8 atomes). Cette figure met en évidence l'existence de trois régimes dans l'isotherme de ségrégation pour les facettes (001) :

- Dans le premier régime (pour $\Delta\mu \leq 474$ meV), les concentrations des deux couronnes extérieures augmentent régulièrement, alors que celles des couronnes centrales restent pratiquement nulles. Ceci conduit à l'hétérogénéité de la facette montrée dans l'insert de la figure 29b.
- Dans le deuxième régime ($474 < \Delta\mu \leq 477$ meV), les concentrations de toutes les couronnes augmentent très rapidement et simultanément. Ce dernier point permet d'exclure un phénomène de mouillage à partir des couronnes extérieures analogue à celui observé dans le premier régime. C'est ce deuxième régime qui est responsable de la pente très raide de l'isotherme relative à $c_{F(001)}$.
- Enfin, dans le troisième régime ($\Delta\mu > 477$ meV), les isothermes arrivent à saturation ; les facettes (001) sont homogènes et pures en argent.

On peut noter que le comportement des facettes (111) est totalement similaire à celui des facettes (001). Remarquons enfin 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'équilibre d'une facette à l'autre comme en témoigne l'insert de la figure 29b.

Afin de détailler la nature du régime 2 pour les facettes (001), qui, rappelons-le, se situe 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 [70], nous

montrons figure 30 deux configurations instantanées de la surface de la nanoparticule pour $\Delta\mu = 475,2$ meV. Au sein d'une même configuration instantanée, les facettes (001) 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. Par ailleurs, d'une configuration instantanée à une autre, une même facette voit sa concentration varier très fortement, passant là encore d'une configuration pratiquement pure en argent à une configuration typique du régime 1. Ainsi, chaque facette est le siège d'un équilibre dynamique individuel entre ces deux états.

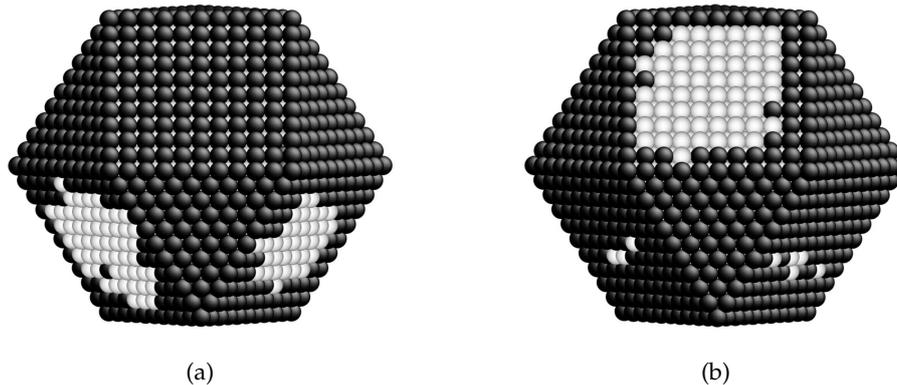


FIGURE 30: Deux configurations instantanées obtenues par simulations Monte Carlo à $T = 300$ K et $\Delta\mu = 475,2$ meV dans le régime 2 (en blanc, les atomes de cuivre et en noir, ceux d'argent).

Cette bistabilité, qui caractérise le régime 2, se traduit par des densités d'états configurationnels (DEC) bimodales (cf Fig. 31). Ces DEC sont définies comme le nombre de fois où la concentration des 9 sites centraux d'une facette donnée est comprise entre c et $c + dc$ pendant une simulation Monte Carlo, une normalisation étant imposée à 1. Ainsi, dans les régimes 1 et 3, ces DEC sont monomodales alors qu'elles deviennent bimodales dans le régime 2. Par conséquent, la variation très raide de l'isotherme dans le régime 2 correspond à un peuplement croissant de l'état riche en argent et à un dépeuplement de l'état riche en cuivre. Pour finir, on peut remarquer que :

- les concentrations caractérisant ces deux états ($c \approx 0,01$ et $c \approx 0,97$) sont pratiquement constantes durant tout le régime 2, comme ce serait le cas pour les limites de solubilité dans un système infini biphasé ;
- l'équilibre dynamique disparaît à haute température, de manière analogue au système semi-infini correspondant pour une température élevée, supérieure à la température de transition de phase du premier ordre de démixtion/désordre, les DEC devenant alors monomodales sur l'ensemble de la plage en $\Delta\mu$ explorée.

L'étude par simulation Monte Carlo de la ségrégation à la surface des nanoparticules montre que les isothermes des facettes (001) et (111) ne présentent pas de saut en concentration, comme ce qui est obtenu dans l'approximation de champ moyen. Il existe 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 disparaît à plus haute température, ce qui permet de définir une température critique malgré la continuité des isothermes.

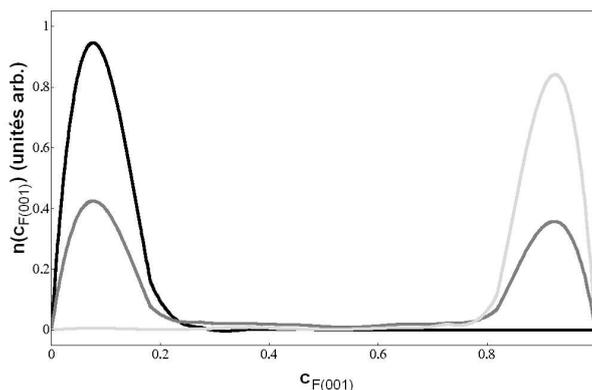


FIGURE 31: DEC pour le cœur d'une facette (001) donnée (l'atome central et ses 8 premiers voisins) obtenues par simulations Monte Carlo à $T = 300$ K pour $\Delta\mu = 473$ meV (régime 1, gris foncé), $\Delta\mu = 475,2$ meV (régime 2, gris) et $\Delta\mu = 480$ meV (régime 3, gris clair). Par souci de clareté, nous avons uniquement représenté l'enveloppe des histogrammes.

4.3.2 De la coquille vers le cœur des nanoparticules

Dans ce paragraphe, nous présentons le comportement des couches internes sur tout l'intervalle de concentrations nominales en argent. Comme pour le comportement des facettes, caractérisé par une compétition entre un mouillage à partir des arêtes et un équilibre dynamique du centre des facettes, ceci va nous permettre d'étudier le comportement de la nanoparticule dans son ensemble et donc une éventuelle compétition entre un mouillage à partir des couches externes (enrichies en argent du fait de la ségrégation superficielle) et un équilibre dynamique de cœur dans les nanoalliages bimétalliques. Nous présentons ici uniquement les résultats obtenus à « basse » température, *i. e.* inférieure à la température critique de transition démixtion/désordre du volume infini mais supérieure à celle des surfaces infinies. Pour une telle température, on s'attend à étudier l'évolution de la ségrégation superficielle qui affecte la surface de la nanoparticule à l'approche de l'équivalent d'une limite de solubilité de volume, ce dernier point faisant l'objet de précision par la suite.

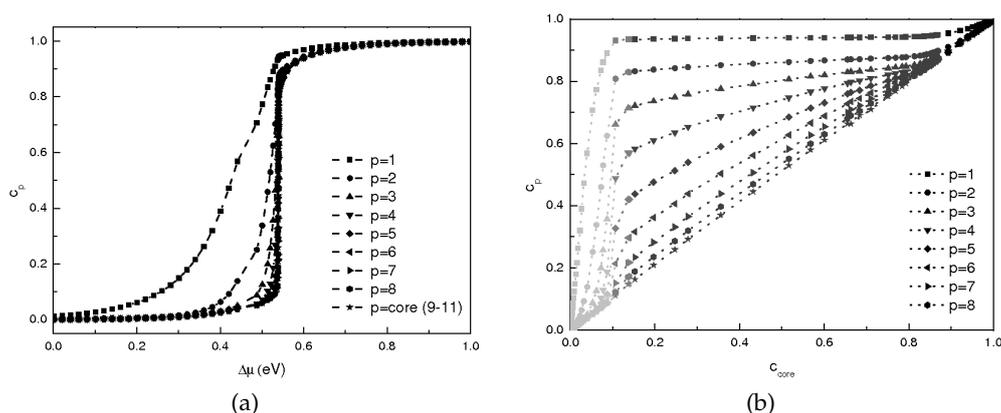


FIGURE 32: Isothermes des couches concentriques, $c_p = f(\Delta\mu)$ (a) et $c_p = f(c_{\text{cœur}})$ (b), obtenues par simulations Monte Carlo à $T = 0,88T_{c,\text{bulk}}^\infty$. Les niveaux de gris indiquent les domaines d'existence de chaque régime du comportement de la nanoparticule en fonction de $\Delta\mu$ (ou de manière similaire $c_{\text{cœur}}$), du régime I (le plus clair) au régime IV (le plus foncé).

La figure 32a montre les isothermes des différentes couches de la nanoparticule ainsi que celle du cœur, constitué de l'atome central et des deux premières couches internes (soit 55 atomes), en fonction de $\Delta\mu$ à $T = 1500 \text{ K}$ ($= 0,88T_{c,\text{bulk}}^\infty$). Leurs principales caractéristiques sont les suivantes :

- Elles sont raides et, contrairement à des températures plus élevées [63, 69], les écarts entre les différentes couches sont plus importants, du moins jusqu'à la couche 4.
- Excepté pour l'isotherme de surface, toutes les autres présentent une partie relativement verticale située à la même valeur de $\Delta\mu$ ($\approx 540 \text{ meV}$), légèrement en dessous de la valeur critique d'un volume infini ($= 552 \text{ meV}$). Pour les couches centrales, cette partie est comprise entre $c_{\text{central}} = 0,15$ et $c_{\text{central}} = 0,85$. Pour les couches intermédiaires (typiquement de c_6 à c_2), la limite inférieure augmente progressivement de 0,15 à 0,8 plus les couches sont proches de la surface, alors que la limite supérieure varie faiblement de 0,85 à 0,9.
- Juste avant cette partie relativement verticale des isothermes, il existe un intervalle en $\Delta\mu$ (s'étendant de 520 à 540 meV) dans lequel certaines concentrations varient fortement. Ceci concerne principalement les couches 3 et 4, cet effet étant encore visible pour les couches 2, 5 et 6.

Si nous regardons maintenant l'évolution de la concentration des différentes couches de la nanoparticule en fonction de la concentration de cœur (cf Fig. 32b), nous pouvons séparer le comportement de la nanoparticule en quatre régimes.

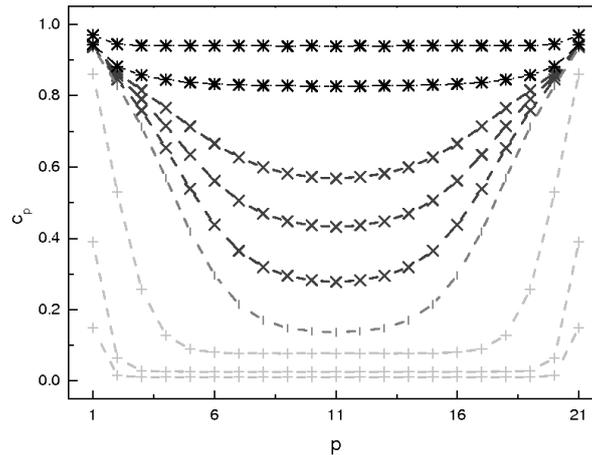


FIGURE 33: Profils de concentration, $c_p = f(p)$, obtenus par simulations Monte Carlo pour différents $\Delta\mu$ à $T = 0,88T_{c,\text{bulk}}^\infty$. Pour faire le lien avec les profils de concentration des chaînes finies [63], les profils sont montrés le long d'un diamètre de la nanoparticule : $p = 1$ et $p = 21$ correspondent à la couche de surface, $p = 2$ et $p = 20$ à la première couche sous-jacente et ainsi de suite jusqu'à $p = 11$, qui correspond au site central. Les niveaux de gris sont relatifs au régime du comportement de la nanoparticule en fonction de $\Delta\mu$ (ou de manière similaire $c_{\text{cœur}}$), du régime I (le plus clair) au régime IV (le plus foncé).

4.3.2.1 Régime I : $\Delta\mu < 520 \text{ meV}$ ou $c_{\text{cœur}} < 0,10$

Il s'agit d'un régime de ségrégation superficielle standard. L'enrichissement de la surface en argent augmente régulièrement lorsque $\Delta\mu$ augmente et celui-ci affecte principalement les trois premières couches. Les profils de concentration relatifs à ce régime (cf Fig. 33) présentent encore une décroissance exponentielle mais avec une très faible valeur de la longueur d'amortissement,

définie par $\xi = -[\ln(\delta c_p / \delta c_{p-1})]^{-1}$, avec $\delta c_p = c_p - c_{\text{cœur}}$ et exprimée en unité de distance intercouche.

4.3.2.2 Régime II : $520 \text{ meV} < \Delta\mu < 537 \text{ meV}$ ou $0,10 < c_{\text{cœur}} < 0,15$

Il existe une forte variation pour c_3 et c_4 , ainsi que pour c_2 , c_5 et c_6 . Ceci induit une modification importante dans les profils de concentration (cf Fig. 33) qui développent une partie concave sur les quatre premières couches. Plus précisément, l'atténuation exponentielle du profil de concentration n'est recouverte que dans la région de cœur, celle proche de la surface étant sujette à la croissance d'une phase riche en argent qui est métastable dans le volume. Ce comportement est typique d'un régime de prémouillage puisqu'il existe un plateau en concentration riche en cuivre dans la région du cœur mais pas d'équivalent riche en argent proche de la surface de la nanoparticule. Rappelons que ceci conduit à un mouillage complet à partir de la surface dans un cristal semi-infini lorsque $\Delta\mu \rightarrow \Delta\mu_{c,\text{bulk}}^\infty$ [45].

4.3.2.3 Régime III : $537 \text{ meV} < \Delta\mu < 542 \text{ meV}$ ou $0,15 < c_{\text{cœur}} < 0,85$

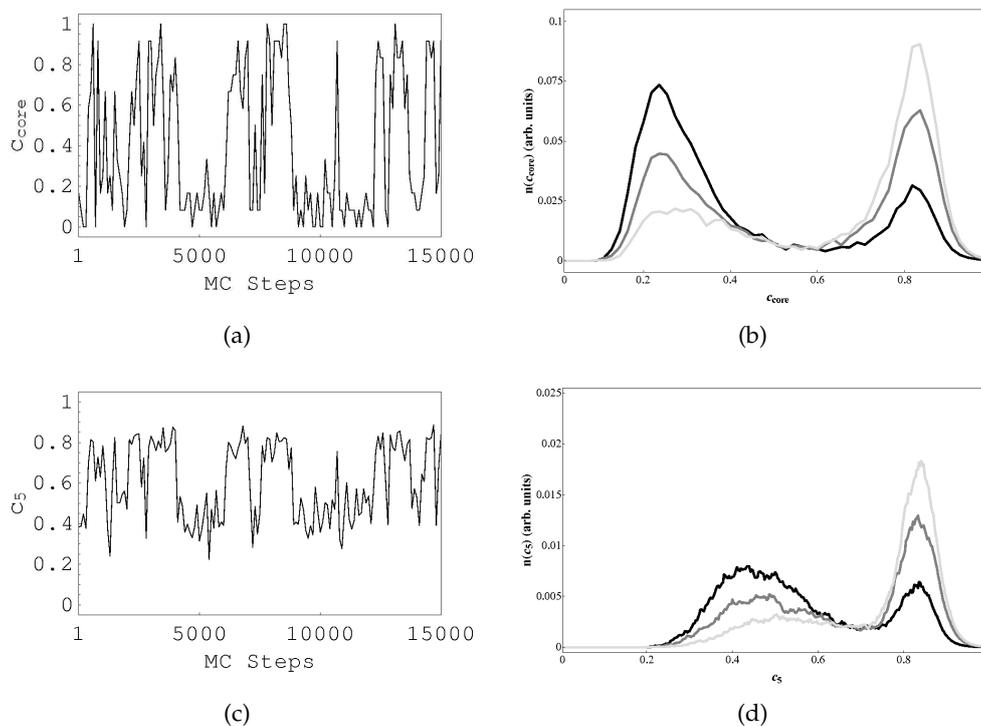


FIGURE 34: Fluctuation de concentration pour le cœur (55 sites des couches $p = 9$ à $p = 11$) (a) et pour une couche interne ($p = 5$) (c) en fonction du nombre de pas Monte Carlo pour $\Delta\mu = 539,6 \text{ meV}$ à $T = 0,88T_{c,\text{bulk}}^\infty$. DEC pour le cœur (b) et pour une couche interne ($p = 5$) (d) pour différents $\Delta\mu$ situés dans le régime III; $\Delta\mu = 539,4 \text{ meV}$ (gris foncé), $\Delta\mu = 539,6 \text{ meV}$ (gris) et $\Delta\mu = 539,8 \text{ meV}$ (gris clair) à $T = 0,88T_{c,\text{bulk}}^\infty$. Par souci de clareté, nous avons représenté uniquement l'enveloppe des histogrammes.

La composition chimique de la nanoparticule change radicalement d'un état où seules les toutes premières couches proches de la surface sont riches en argent à un état où la nanoparticule est pratiquement pure en argent. 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 à cette température ($c_\alpha = 0,13$ et $c_\beta = 0,87$). Comme pour les facettes (cf §4.3.1), il est alors tentant d'attribuer la raideur des isothermes des couches centrales de la nanoparticule 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.

La figure 34a montre la variation de la concentration de cœur en fonction du nombre de pas Monte Carlo pour $\Delta\mu = 539,6$ meV. La présence d'un équilibre dynamique est clairement visible, la concentration de cœur oscillant entre un état riche en cuivre ($c = 0,15$) et un état riche en argent ($c = 0,85$). Si on s'intéresse maintenant à la variation de concentration pour les autres couches internes, par exemple la couche 5 montrée figure 34c, on peut voir qu'un équilibre dynamique affecte également ces couches. Plus précisément, les basculements de concentration entre les couches sont parfaitement corrélés, montrant qu'il s'agit d'un comportement collectif de toutes les couches constituant la nanoparticule. Comme pour les facettes, la DEC du cœur est bimodale (cf Fig. 34b). De plus, lorsque $\Delta\mu$ augmente durant ce régime, la pondération entre les deux états évolue, l'état riche en argent se peuplant au détriment de l'état riche en cuivre, alors que les concentrations en argent relatives à ces deux états demeurent pratiquement constantes sur l'ensemble de l'intervalle en $\Delta\mu$. Cette caractéristique est analogue à celle de la lacune de miscibilité dans un volume infini, les concentrations dans ce domaine étant une somme pondérée des deux limites de solubilité (règle dite du bras de levier).

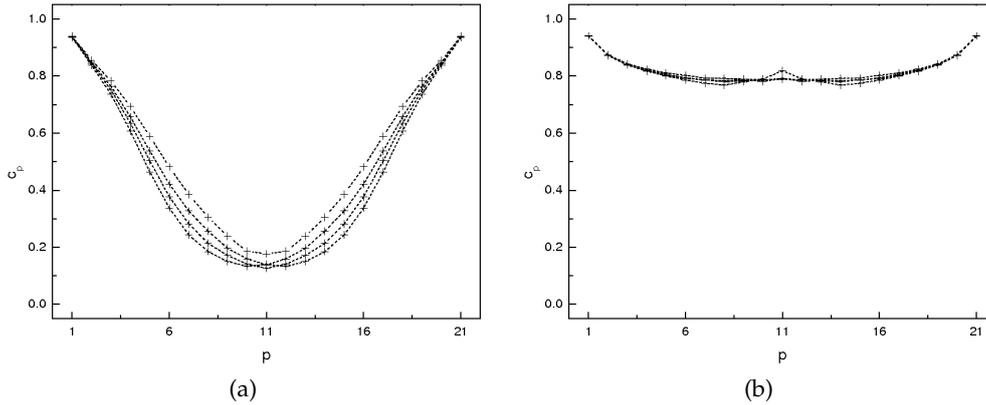


FIGURE 35: Profils de concentration, $c_p = f(p)$, pour l'état riche en cuivre (a) et pour l'état riche en argent (b) pour différents $\Delta\mu$ situés dans le régime III à $T = 0,88T_{c,bulk}^\infty$; de bas en haut : $\Delta\mu = 539,4$ meV, $\Delta\mu = 539,6$ meV, $\Delta\mu = 539,8$ meV et $\Delta\mu = 540$ meV. Pour l'état riche en argent, les différents profils sont pratiquement identiques puisque cet état varie très légèrement en fonction de $\Delta\mu$.

La comparaison entre les évolutions des DEC du cœur et de la couche 5 pour les trois mêmes valeurs de $\Delta\mu$ met en évidence une différence de comportement importante entre la région du cœur et celle des couches intermédiaires (cf Fig. 34b et 34d). En effet, alors que la concentration en argent des deux modes est pratiquement constante dans la région de cœur, le mode basse concentration de la couche 5 se déplace vers les concentrations plus élevées lorsque $\Delta\mu$ augmente. Puisque le profil de concentration est une somme pondérée d'un profil riche en cuivre et d'un autre riche en argent, la concentration sur chaque couche affectée par l'équilibre dynamique peut s'écrire

$$c_p(\Delta\mu) = [1 - \alpha(\Delta\mu)] c_p^{bas} + \alpha(\Delta\mu) c_p^{haut}, \quad (4.8)$$

où c_p^{bas} et c_p^{haut} sont respectivement les concentrations des états riche en cuivre et riche en argent pour la couche p . En utilisant le critère $c_{\text{cœur}} < 0,5$ ($c_{\text{cœur}} > 0,5$) pour définir l'état riche en cuivre (riche en argent), on peut obtenir l'évolution du poids entre les deux états à l'aide du paramètre $\alpha(\Delta\mu) = N^{\text{config}}(c_{\text{cœur}} > 0,5) / N^{\text{config}}$, où N^{config} est le nombre total de configurations d'une simulation Monte Carlo pour un $\Delta\mu$ donné et $N^{\text{config}}(c_{\text{cœur}} > 0,5)$ est le nombre de configurations correspondant à $c_{\text{cœur}} > 0,5$ durant la même simulation. Nous avons montré d'une part que ce poids permet de définir très précisément l'intervalle, très étroit, d'existence de l'équilibre dynamique et d'autre part qu'il varie pratiquement linéairement sur cet intervalle [63]. La figure 35 montre les profils de concentration résultant de la séparation définie précédemment et ceux-ci confirment pleinement le comportement déduit de l'analyse des DEC : le profil de concentration de l'état riche en argent varie très peu en fonction de $\Delta\mu$ contrairement à celui de l'état riche en cuivre qui est affecté par un prémouillage, particulièrement pour les couches 4 à 8. Ainsi, pour être étendue aux nanoparticules, la règle dite du bras de levier doit être modifiée pour intégrer la dépendance en $\Delta\mu$ de c_p^{bas} dans la relation 4.8, *i. e.* $c_p^{\text{bas}} \rightarrow c_p^{\text{bas}}(\Delta\mu)$.

4.3.2.4 Régime IV : $\Delta\mu > 542 \text{ meV}$ ou $c_{\text{cœur}} > 0,85$

De manière analogue au régime I, il s'agit là encore d'un régime standard de ségrégation superficielle, mais avec un cœur riche en argent, rendant le phénomène beaucoup moins prononcé que dans le régime I. Les profils de concentration sont à nouveau convexes (*cf* Fig. 33).

De manière analogue aux facettes de la surface de la nanoparticule, le cœur est lui aussi le lieu d'un équilibre dynamique. Cependant, contrairement à celui des facettes, celui-ci est collectif, l'amplitude de l'oscillation de concentration étant d'autant plus marquée que la couche est proche du cœur. Nous pouvons en résumer les caractéristiques de la manière suivante :

- les DEC de chaque couche sont bimodales ;
- l'état riche en argent évolue très peu en fonction de $\Delta\mu$, 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) ;
- au contraire, l'état riche en cuivre évolue significativement avec $\Delta\mu$, évolution liée au régime de prémouillage précédant l'apparition de l'équilibre dynamique et qui demeure actif pour l'état riche en cuivre pendant le régime d'équilibre dynamique.

4.3.3 De la nanoparticule vers les milieux semi-infinis

Puisque cette étude met en évidence une absence de mouillage pour la nanoparticule considérée ici, la question se pose de savoir comment le comportement du système semi-infini est recouvert, *i. e.* la croissance à partir de la surface d'une couche mouillante dont l'épaisseur diverge à l'approche de la limite de solubilité (*cf* §4.2.1). L'étude de la chaîne linéaire a mis en évidence l'importance de la différence $\delta\Delta\mu_c = \Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu_c^N$ dans la compétition entre mouillage et transition de phase du premier ordre (ou équilibre dynamique) du cœur (*cf* §4.2.2), $\delta\Delta\mu_c = \Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu_c^N$ variant linéairement avec l'inverse de la longueur N de la chaîne à $T = 0$ K et déviant légèrement de cette linéarité à température finie.

Ayant redéfini le cœur de la nanoparticule comme étant le site central et ses 12 premiers voisins, nous avons donc calculé $\delta\Delta\mu_c = \Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu_c^{\text{N}^{\text{at}}}$ en fonction de la taille de la nanoparticule

(constituée de N_{at} atomes) pour deux températures ($T = 0,88T_{\text{c,bulk}}^{\infty}$ et $T = 0,65T_{\text{c,bulk}}^{\infty}$). Les résultats sont présentés figure 36a et plusieurs commentaires peuvent être faits :

- $\delta\Delta\mu_{\text{c}} = \Delta\mu_{\text{c}}^{\infty} - \Delta\mu_{\text{c}}^{N_{\text{at}}}$ est positif, conduisant à $c_{\alpha}^{N_{\text{at}}} < c_{\alpha}^{\infty}$ et $c_{\beta}^{N_{\text{at}}} < c_{\beta}^{\infty}$, $c_{\alpha}^{N_{\text{at}}}$ et $c_{\beta}^{N_{\text{at}}}$ étant les limites de solubilité de cœur d'une nanoparticule constituée de N_{at} atomes ;
- $\delta\Delta\mu_{\text{c}} = \Delta\mu_{\text{c}}^{\infty} - \Delta\mu_{\text{c}}^{N_{\text{at}}}$ décroît rapidement pour les faibles valeurs de N_{at} ($N_{\text{at}} < 2000$) pour tendre asymptotiquement vers 0 pour les plus grandes valeurs de N_{at} ;
- $\delta\Delta\mu_{\text{c}} = \Delta\mu_{\text{c}}^{\infty} - \Delta\mu_{\text{c}}^{N_{\text{at}}}$ est d'autant plus grand que la température est basse et que la taille de la nanoparticule est petite.

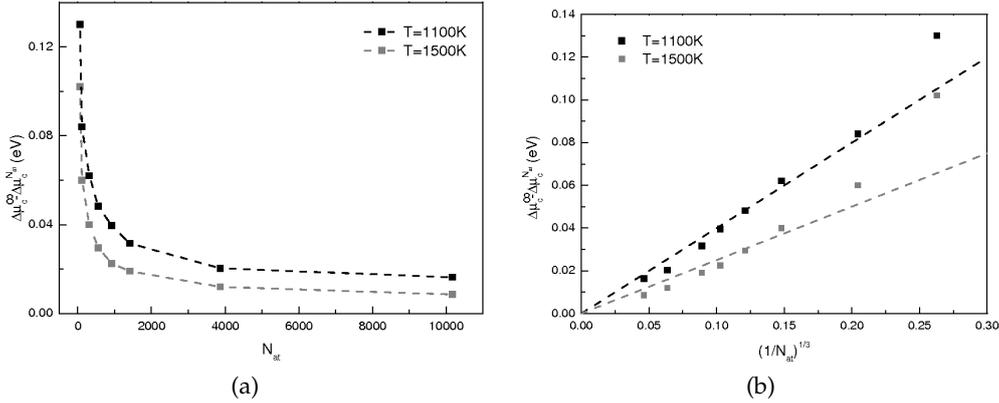


FIGURE 36: Dépendance de $\Delta\mu_{\text{c}}^{\infty} - \Delta\mu_{\text{c}}^{N_{\text{at}}}$ avec la taille de la nanoparticule, exprimée en nombre d'atomes, N_{at} , à $T = 0,65T_{\text{c,bulk}}^{\infty}$ et $T = 0,88T_{\text{c,bulk}}^{\infty}$ (a); $\Delta\mu_{\text{c}}^{\infty} - \Delta\mu_{\text{c}}^{N_{\text{at}}}$ en fonction de $N_{\text{at}}^{-1/3}$ aux mêmes températures (b). Les lignes pointillées sont uniquement un guide pour les yeux.

Afin de tirer avantage de l'étude de la chaîne linéaire dans l'approximation de champ moyen, nous avons examiné la variation de $\delta\Delta\mu_{\text{c}} = \Delta\mu_{\text{c}}^{\infty} - \Delta\mu_{\text{c}}^{N_{\text{at}}}$ avec l'inverse du diamètre de la nanoparticule $N_{\text{at}}^{-1/3}$. La figure 36b montre que $\delta\Delta\mu_{\text{c}} = \Delta\mu_{\text{c}}^{\infty} - \Delta\mu_{\text{c}}^{N_{\text{at}}}$ est grossièrement proportionnel à $N_{\text{at}}^{-1/3}$, excepté pour la plus petite taille ($N_{\text{at}} = 55$), pour laquelle les sites de cœur ont des liaisons en premiers voisins avec des sites de surface et sont donc directement influencés par la ségrégation superficielle. Cependant, en introduisant maintenant $\Delta\mu_{\text{c}}^{\infty} - \Delta\mu_{\text{c}}^{N_{\text{at}}} = aN_{\text{at}}^{-1/3}$ (cf Fig. 36b) dans l'équation 4.6, on obtient l'expression qualitative suivante pour l'épaisseur maximum de la couche mouillante :

$$e_{\text{max}} = \frac{\xi}{3} \ln N_{\text{at}}. \quad (4.9)$$

Cette relation montre que l'épaisseur de la couche mouillante augmente très lentement par rapport à la taille de la nanoparticule. En effet, augmenter N_{at} d'un facteur 10^5 revient à augmenter e_{max} de seulement trois couches. Ainsi, l'équation 4.9 permet de rendre compatible la prédiction d'un mouillage incomplet pour les nanoparticules et l'observation d'un mouillage complet pour un volume semi-infini au sein d'un même modèle énergétique. Lorsque $N_{\text{at}} \rightarrow \infty$, l'épaisseur de la couche mouillante tend vers l'infini mais la convergence en $\ln N_{\text{at}}^{1/3}$ est très lente, interdisant donc d'obtenir un film mouillant de grande épaisseur dans des nanoparticules constituées de quelques milliers à quelques millions d'atomes (soit des diamètres de quelques dizaines à quelques centaines de nm).

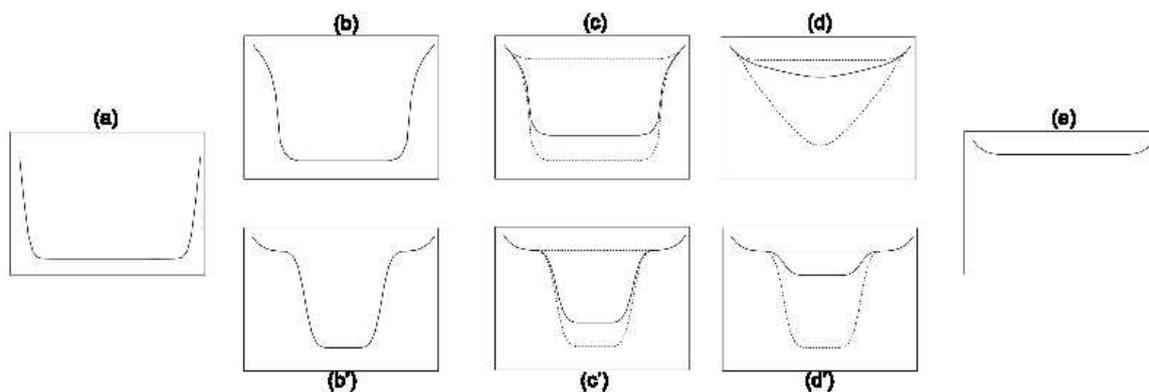


FIGURE 37: Évolution schématique du profil de concentration lorsque $\Delta\mu$ croît pour $T < T_{c,bulk}^{\infty}$. Profil de ségrégation standard (a), régime de pré-mouillage (b) puis de mouillage partiel pour les nanoparticules de taille suffisante (b'), régime d'équilibre dynamique avec évolution de l'état pré-mouillant (petites nanoparticules) (c, d) ou sans évolution de l'état avec mouillage partiel (c', d') puis de nouveau profil de ségrégation standard.

Pour résumer cette étude consacrée à la compétition entre ségrégation superficielle, mouillage et transition de cœur dans les nanoparticules bimétalliques, nous présentons figure 37 un schéma de l'évolution du profil de concentration en fonction de $\Delta\mu$ pour $T < T_{c,bulk}^{\infty}$. Pour $\Delta\mu$ croissant, on distingue :

- Le régime de ségrégation standard, qui peut être forte quand l'élément ségrégeant est minoritaire (cf Fig. 37a).
- Le régime de pré-mouillage, avec apparition d'une partie concave dans le profil de concentration mais sans apparition d'un palier riche en l'élément ségrégeant (cf Fig. 37b). Pour des nanoparticules de très grande taille, ce régime peut être suivi d'un régime de mouillage partiel avec apparition d'un tel palier (cf Fig. 37b').
- Le régime d'équilibre dynamique affectant l'ensemble des couches internes, équivalent de la transition de phase liée à la lacune de miscibilité pour un cristal infini. Pour les nanoparticules de taille suffisamment petite pour qu'il n'y ait pas de palier de mouillage, l'état pauvre en l'élément ségrégeant évolue dans la plage de l'équilibre dynamique en fonction de $\Delta\mu$, alors que l'état riche en l'élément ségrégeant reste pratiquement constant (cf Fig. 37c et d). Pour les nanoparticules de plus grandes tailles, il est raisonnable de penser que l'état pauvre en l'élément ségrégeant, correspondant à un profil de mouillage partiel, n'évolue que très faiblement dans la plage de l'équilibre dynamique (cf Fig. 37c' et d').
- Le régime de ségrégation standard mais faible, quand l'élément ségrégeant est majoritaire (cf Fig. 37e).

LA SÉGRÉGATION DANS TOUS SES ÉTATS : PRISE EN COMPTE DES RELAXATIONS

L'étude de la ségrégation interfaciale dans une approche sur réseau rigide comme celle développée dans la partie (4) permet de dégager un grand nombre de comportements génériques liés à ce phénomène, comme entre autre l'existence de transitions de phases multicouches pour les interfaces d'orientations cristallographiques ouvertes ou encore la limitation du phénomène de mouillage à partir de la coquille des nanoparticules due au gain d'énergie libre associé à l'annihilation de l'interface phase mouillante / phase de cœur, et ce en fonction d'un nombre très restreint de paramètres énergétiques, *i. e.* la différence des énergies de cohésion des deux métaux considérés et l'interaction de paire d'alliage, identique quelle que soit la coordinence. Cependant, comme nous l'avons déjà décrit dans la partie (2), ce type d'approche souffre de deux limitations majeures : d'une part, en toute rigueur la liaison métallique ne peut pas être décrite à l'aide d'interactions de paire [38] et d'autre part l'approximation de réseau rigide est sans doute trop sévère lorsque les rayons atomiques des constituants de l'alliage sont très différents, d'autre part.

La première limitation peut être levée en considérant un Hamiltonien d'Ising effectif traité dans le cadre des Liaisons Fortes [35, 36], qui peut tenir compte simplement des effets de relaxation dus à la différence de taille entre les deux constituants dans sa version approchée au second moment de la densité d'état électronique, en évaluant les grandeurs énergétiques du Hamiltonien *via* un potentiel interatomique à N-corps. Ainsi, dans la partie (3), nous avons vu que la prise en compte simultanée de la variation de coordinence des sites d'interface et des relaxations conduisait à une modification des interactions de paire effectives d'alliage aux interfaces par rapport à celles de volume (3.2.2.1). Une différence de taille entre les constituants conduit à des facteurs principalement additifs, les interactions superficielles intra-plan étant supérieures à celles de volume, tandis que les interactions inter-plan sont inférieures. Inversement, en l'absence d'effet de taille, nos calculs prédisent un facteur essentiellement multiplicatif entre interactions de surface et de volume, conduisant à un renforcement (en valeur absolue) de ces interactions à la surface, pratiquement identique pour les interactions intra- et inter-plan. Par ailleurs, seules les interactions entre premiers et seconds voisins dépendent fortement du paramètre d'interaction mixte du potentiel interatomique, les interactions plus lointaines étant pilotées par la différence d'énergies de cohésion et de taille entre les constituants.

Si le modèle d'Ising en Liaisons Fortes permet de tenir compte des effets de relaxation dus à la différence de taille entre les constituants de l'alliage de manière effective, il ne permet cependant pas de lever entièrement la limitation due à l'approximation de réseau rigide. En effet, des phénomènes de précipitation incohérente ou de reconstructions aux interfaces dues à l'enrichissement en l'un des constituants ne peuvent évidemment pas être pris en compte dans ce genre de modélisation. Pour aller au-delà, il n'existe pas d'autres choix que de procéder à des simulations numériques utilisant des potentiels interatomiques réalistes, tels que ceux issus de l'approximation au second moment des Liaisons Fortes. Cependant, dû à leur caractère purement numérique, ces simulations seules ne permettent pas une compréhension fine des phénomènes observés.

Tout au long de cette partie, nous allons illustrer la richesse de coupler des simulations Monte Carlo avec relaxations à une modélisation partant du Hamiltonien d'Ising effectif, traité

en champ moyen ou de manière exacte, dans l'approximation au second moment des Liaisons Fortes, le point clé de cette approche réside dans le fait que les paramètres énergétiques du modèle sont obtenus, après relaxation, à l'aide des mêmes potentiels interatomiques que ceux utilisés dans les simulations Monte Carlo. Dans un premier chapitre, nous verrons comment cette approche mixte a permis de mettre en évidence le rôle crucial de l'entropie vibrationnelle pour la ségrégation intergranulaire. Dans un deuxième chapitre, nous illustrerons l'influence de la prise en compte des relaxations sur les transitions de phase déduites de l'étude des états de base sur réseau rigide (cf 4.1) ainsi que sur le phénomène de mouillage. Enfin, dans un troisième et dernier chapitre, nous présenterons un des principaux résultats que nous avons obtenus pour les nanoparticules bimétalliques.

5.1 UNE QUATRIÈME FORCE MOTRICE DE LA SÉGRÉGATION INTERGRANULAIRE

L'empilement A-B-A-B des plans (001) le long de l'axe de flexion d'un joint de grains $\Sigma = 5(310) \langle 001 \rangle$ est représenté figure 38, ainsi que la numérotation des plans atomiques parallèlement à l'orientation (310) du joint de grains. Notons que le plan du joint a une densité atomique double par rapport à un plan (310) de volume par condensation de deux plans atomiques (310). Ainsi, pour ce plan, nous distinguons les sites 0 et 0'. Pour des raisons stériques évidentes, le premier site est plus favorable à la ségrégation de l'argent, de plus grand rayon atomique que les atomes de cuivre formant la matrice.

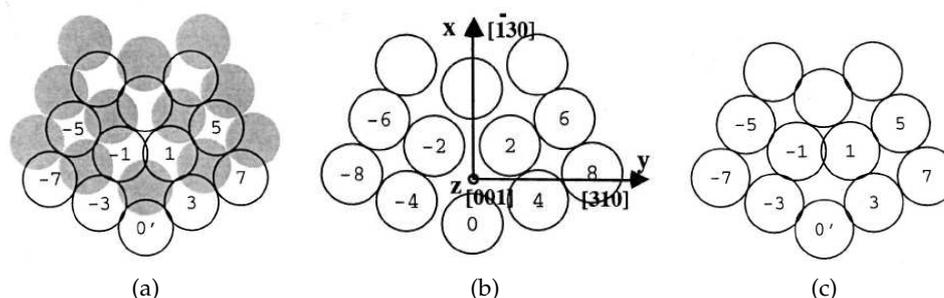


FIGURE 38: Structure du joint de grains de flexion $\Sigma = 5(310) \langle 001 \rangle$ après relaxation (a). Les deux types de plan (001) le long de l'axe de flexion sont représentés en (b) et (c).

Des simulations Monte Carlo avec relaxations, réalisées dans l'ensemble pseudo-grand canonique à $T = 600$ K et $T = 900$ K dans le domaine de la solution solide Cu(Ag), montrent que la ségrégation de l'argent est très importante sur les sites 0 et qu'elle décroît lorsque la température augmente : typiquement, le facteur d'enrichissement c_0/c est d'environ 5000 à 600 K et 50 à 900 K [22]. Par ailleurs, l'étude des profils de concentration perpendiculairement au plan de l'interface montre que seuls cinq plans de part et d'autre du joint de grains sont affectés par la ségrégation de l'argent, phénomène d'autant plus marqué à $T = 900$ K, et que ce profil n'est pas monotone pour les premiers plans près du plan de l'interface, les plans ± 2 étant plus enrichis que les plans ± 1 .

Le calcul des enthalpies de ségrégation dans la limite infiniment diluée en Ag (tableau 2), $\Delta H_p^{seg,imp}$ pour les différents plans affectés proches de l'interface montre que la hiérarchie des enthalpies de ségrégation

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

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

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

ce résultat provenant de l'effet direct de la cristallographie particulière des sites de la région proche du joint de grains et non pas du couplage entre les plans par l'intermédiaire des interactions de paire effectives intervenant dans ΔH_p^{seg} (cf Éq. (2.12)). En effet, une estimation de cet effet d'alliage à l'aide des concentrations issues des simulations Monte Carlo et des interactions de paire effectives évaluées dans la limite infiniment diluée en Ag conduit à un maximum de 35 meV (en valeur absolue) et donc négligeable, comparé aux valeurs de $\Delta H_p^{seg,imp}$, pour les principaux sites constituant le motif du joint de grains. Ainsi, les enthalpies de ségrégation sont pratiquement indépendantes des concentrations locales et volumique, du moins dans l'intervalle exploré par les simulations Monte Carlo et on peut donc extraire les enthalpies libres de ségrégation de ces mêmes simulations [22].

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

TABLE 2: Comparaison entre l'enthalpie libre de ségrégation, $\Delta G_p^{seg,imp}$, issue des simulations Monte Carlo à $T = 600$ K et $T = 900$ K en utilisant l'équation (2.11) et l'enthalpie de ségrégation, $\Delta H_p^{seg,imp}$, obtenue dans la limite infiniment diluée en argent à $T = 0$ K par dynamique moléculaire trempée. Toutes ces grandeurs sont exprimées en meV.

Dans le tableau 2, les enthalpies libres de ségrégation issues des simulations Monte Carlo pour chaque température sont comparées aux enthalpies de ségrégation obtenues dans la limite infiniment diluée, précédemment évaluées à $T = 0$ K. L'accord entre ces quantités est excellent (les différences étant inférieures à 30 meV), sauf pour le site de type 0 où le désaccord est de 130 meV à $T = 600$ K et atteint même 245 meV à $T = 900$ K! Après avoir vérifié par des calculs dans la limite infiniment diluée en Ag à $T = 300$ K et $T = 600$ K que $\Delta H_0^{seg,imp}$ varie peu avec la température (< 40 meV), nous pouvons en conclure que la variation de $\Delta G_0^{seg,imp}$ avec T est due au terme entropique et plus particulièrement à l'entropie vibrationnelle de ségrégation, du fait de l'approche utilisée pour décrire le système. Ainsi, l'analyse des simulations Monte Carlo *via* un modèle d'Ising effectif permet de déduire une valeur de ΔS_0^{seg} égale à $-2,5k_B$ à $T = 600$ K et $-3,2k_B$ à $T = 900$ K.

Nous avons donc entrepris un calcul direct de l'entropie vibrationnelle de ségrégation, ΔS_p^{seg} , sur les différents sites p du joint de grains. Par définition, ΔS_p^{seg} est le bilan d'entropie de vibration lorsqu'un atome d'argent, initialement en volume, est échangé avec un atome de cuivre du plan p , l'entropie de vibration étant donnée par [71] :

$$S_p = k_B \int_0^{\nu_{max}} \left[\frac{h\nu}{2k_B T} \coth \left(\frac{h\nu}{2k_B T} \right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{h\nu}{2k_B T} \right) \right) \right] n_p(\nu) d\nu, \quad (5.1)$$

où h est la constante de Planck et $n_p(\nu)$ la densité d'état locale de vibration sur un site du plan p . Pour calculer celle-ci, nous avons utilisé la méthode de récursion (MR) qui est une méthode locale dans l'espace direct, permettant ainsi de mieux tester l'influence des couronnes successives de voisins sur l'entropie vibrationnelle et en particulier l'influence des corrélations vibrationnelles entre atomes [72]. Par ailleurs, nous avons également utilisé le modèle d'Einstein (ME) [73], dont la principale limitation est de négliger toute corrélation

vibrationnelle entre atomes, pour en préciser sa validité. De plus, le joint de grains étant caractérisé par de fortes distorsions des distances interatomiques, on peut s'attendre à des effets anharmoniques importants. Nous avons donc utilisé successivement l'approximation harmonique (HA) puis l'approximation quasi-harmonique inhomogène (QHI), dans laquelle les positions atomiques à température finie sont les positions moyennes obtenues par simulation Monte Carlo à cette température. Naturellement, ceci n'est valable qu'en l'absence de diffusion, voire de positions atomiques bistables ; nous avons vérifié que ces conditions sont bien remplies dans les simulations Monte Carlo à $T = 600$ K. Enfin, les constantes de force, nécessaires au calcul des densités d'état, sont obtenues à partir du potentiel interatomique à N-corps utilisé dans les simulations Monte Carlo. Pour des raisons de taille-mémoire, il a été nécessaire de tronquer leur portée. Tous les calculs présentés ici ont été réalisés en ne considérant que les constantes de force entre premiers et seconds voisins. Nous avons vérifié que la prise en compte des constantes de force entre troisièmes voisins ne changeait pas les résultats [22].

	ME-HA	ME-QHI	MR-HA	MR-QHI
$\Delta S_{0,site}$	-0,23	-0,12	-0,53	-0,80
$\sum_R \Delta S_{0,R}$	+0,36	-0,09	-0,65	-1,66
ΔS_0^{seg}	+0,13	-0,21	-1,17	-2,46

TABLE 3: Entropie vibrationnelle de ségrégation sur le site 0, ΔS_0^{seg} , calculée dans l'approximation harmonique (HA) et quasi-harmonique inhomogène (QHI). Les entropies, exprimées en k_B , sont calculées à $T = 600$ K dans le modèle d'Einstein (ME) et par la méthode de récursion (MR). Le terme de site, $\Delta S_{0,site}$, et la contribution des couches de voisins, $\sum_R \Delta S_{0,R}$, sont également indiqués, voir Éq. (5.2).

Les résultats essentiels, obtenus à $T = 600$ K, sont rassemblés dans le tableau 3. Nous constatons que le modèle d'Einstein ne permet pas de reproduire la valeur de $-2,5k_B$ obtenue à partir des simulations Monte Carlo pour ΔS_0^{seg} . Il conduit même à un mauvais signe de ΔS_0^{seg} dans l'approximation harmonique, ce qui permet de douter de la validité de son usage, pourtant fort répandu pour la modélisation de la ségrégation intergranulaire [74, 75]! La méthode de récursion conduit bien à des valeurs négatives pour ΔS_0^{seg} , certes trop faibles dans l'approximation harmonique, mais en excellent accord avec les simulations Monte Carlo dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique inhomogène (QHI).

Nous avons alors cherché à détailler l'origine des écarts d'une part entre modèle d'Einstein et méthode de récursion d'une part et d'autre part entre approximation harmonique et quasi-harmonique inhomogène. Pour cela, nous décomposons ΔS_0^{seg} en la somme d'un terme dit « de site », $\Delta S_{0,site}$, et des contributions des couronnes successives de voisins, $\Delta S_{0,R}$:

$$\Delta S_0^{seg} = \Delta S_{0,site} + \sum_R \Delta S_{0,R}, \quad (5.2)$$

avec

$$\Delta S_{0,site} = \delta S_{0,site} - \delta S_{vol,site} \quad (5.3)$$

et

$$\Delta S_{0,R} = \delta S_{0,R} - \delta S_{vol,R}. \quad (5.4)$$

Dans l'équation (5.3), $\delta S_{0,site}$ (resp. $\delta S_{vol,site}$) est la différence d'entropie vibrationnelle sur le site 0 (resp. sur un site de volume) quand il est occupé initialement par un atome de

cuivre puis par un atome d'argent. Dans l'équation (5.4), $\delta S_{0,R}$ (resp. $\delta S_{vol,R}$) est la différence d'entropie vibrationnelle sur la R ème couronne de voisins du site 0 (resp. d'un site de volume) quand l'atome de cuivre sur ce site est remplacé par un atome d'argent.

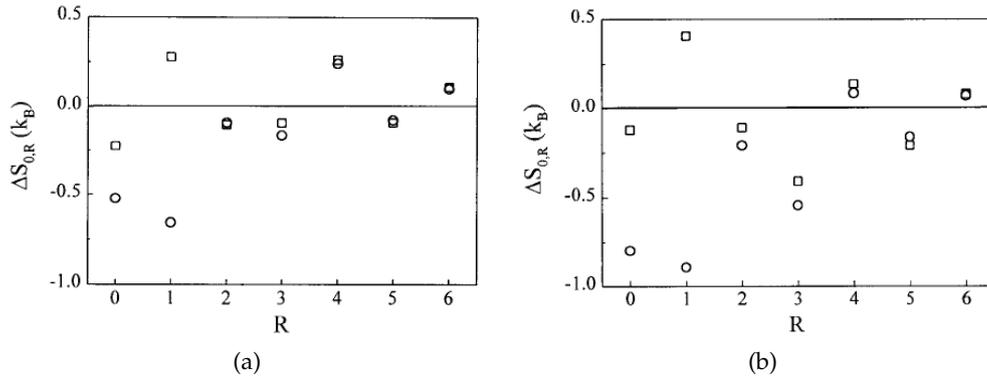


FIGURE 39: Contribution de la R ème couche de voisins, $\Delta S_{0,R}$, à l'entropie vibrationnelle de ségrégation sur le site 0 : $\Delta S_{0,R}$ en fonction de R . Le terme de site correspond à $R = 0$. Les valeurs de $\Delta S_{0,R}$ sont obtenues à $T = 600$ K dans l'approximation harmonique (a) et quasi-harmonique inhomogène (b) en utilisant le modèle d'Einstein (\square) ou la méthode de récursion (\circ).

Ces différentes contributions, calculées dans le modèle d'Einstein et par la méthode de récursion, sont montrées dans l'approximation harmonique (figure 39a) et dans l'approximation quasi-harmonique inhomogène (figure 39b), voir également tableau 3. Il est remarquable que l'écart entre le modèle d'Einstein et la méthode de récursion se concentre sur la contribution du site lui-même et de sa couronne de premiers voisins. Ceci suggère une extension de la méthode harmonique locale [74, 75] : il suffit d'évaluer précisément (*i.e.* par la méthode de récursion) l'entropie sur le site considéré et sur ses premiers voisins et d'utiliser le modèle d'Einstein pour les voisins plus éloignés pour obtenir une valeur très satisfaisante de l'entropie vibrationnelle de ségrégation tout en conservant une rapidité de calcul acceptable.

L'influence de l'anharmonicité, dans le cadre de la méthode de récursion, est de rendre plus négative chaque contribution, cet effet étant nettement plus marqué pour la contribution du site lui-même, ainsi que celle des premiers et troisièmes voisins (voir figure 39), sans qu'il y ait des raisons évidentes à cela.

Pour résumer, ces résultats sont importants à plus d'un titre :

- Ils valident pleinement l'usage du modèle d'Ising effectif pour l'étude de la ségrégation intergranulaire [22]. Notons que c'est son emploi, couplé aux simulations Monte Carlo, qui a permis de soupçonner l'importance du terme d'entropie vibrationnelle dans la ségrégation intergranulaire.
- Ils mettent clairement en évidence, pour la première fois, l'importance de ce terme qui ne pourra donc plus être négligé dans les études ultérieures. En effet, pour le site le plus favorable à la ségrégation de l'argent, cette contribution diminue l'enthalpie libre de ségrégation de 25% à $T = 600$ K et de 50% à $T = 900$ K par rapport à la valeur obtenue à $T = 0$ K.

- Ils montrent l'importance des corrélations vibrationnelles dans l'estimation du terme entropique. En particulier, ils infirment la validité du modèle d'Einstein pour calculer des entropies vibrationnelles de ségrégation intergranulaire. Cependant, au vu de la forte localisation de la différence entre le modèle d'Einstein et la méthode de récursion, il est envisageable de développer une méthode hybride utilisant la méthode de récursion pour le site considéré et ses premiers voisins et le modèle d'Einstein pour les voisins plus éloignés.
- Ils montrent également l'importance des phénomènes anharmoniques pour une estimation correcte de l'entropie vibrationnelle.

5.2 DU MOUILLAGE AVEC TRANSITION DE PHASE STRUCTURALE DANS LES INTERFACES PLANES...

Des études effectuées à partir d'un Hamiltonien d'Ising Effectif sur réseau rigide [42] ont montré une différence de comportement importante entre les isothermes de ségrégation de la surface plane (001) et celles de la surface vicinale (310). Ainsi, lorsque la concentration volumique en argent augmente (ou, de façon équivalente, lorsque la différence de potentiels chimiques $\Delta\mu = \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cu}}$ augmente), on observe pour la surface (001) une succession de transitions de type monocouche, au cours desquelles un plan initialement riche en cuivre devient riche en argent. Cela se manifeste par une succession de sauts sur la somme des concentrations des premiers plans superficiels, N^{eq} . Les plans étant quasiment purs en cuivre ou en argent, N^{eq} indique le nombre de plans d'argent se trouvant proches de la surface et le caractère monocouche des transitions se traduit par des sauts d'une unité de N^{eq} (voir les cercles sur la figure 40a). Ceci diffère notablement du comportement de la surface (310), pour laquelle on observe un saut affectant simultanément plusieurs plans. Ainsi, N^{eq} passe de 2 à 5 pour $\Delta\mu = 0,43$ eV (voir les carrés sur la figure 40a). Cette transition multicouche est également observée pour l'isotherme de ségrégation du joint de grains de flexion $\Sigma = 5(310) < 001 >$ obtenue dans le même formalisme sur réseau [22, 42]. Rappelons que ce caractère multicouche est directement induit par la coordination inter-plan des interfaces considérées, comme cela peut être déduit de l'analyse des états de base dans le cadre d'un Hamiltonien simple d'Ising (cf §4.1.1). Se pose alors naturellement la question de l'influence des relaxations atomiques sur les caractéristiques de ces isothermes.

Des études réalisées par simulations Monte Carlo avec relaxations des positions atomiques ont montré que la succession de transitions monocouches est conservée pour la surface (001) [76]. En raison du désaccord de maille entre Ag et Cu, les plans purs en argent ne conservent pas l'orientation (001) mais se réorientent pour former des plans à structure hexagonale de type (111), conduisant à une reconstruction $c(10 \times 2)$ [76] (cf figure 41a). Pour la surface (310), la figure 40b indique que l'isotherme obtenue avec prise en compte des relaxations n'est pratiquement pas modifiée pour les faibles valeurs de $\Delta\mu$, *i.e.* pour les faibles concentrations d'argent, par rapport à celle obtenue sur réseau rigide. Il en va tout autrement à l'approche de la transition multicouche prédite par le formalisme sur réseau. La prise en compte des relaxations conduit à la disparition de cette transition. L'enrichissement en argent augmente progressivement pour saturer à une valeur correspondant à environ trois plans. Là encore, en raison de la différence des rayons atomiques, un simple accollement des plans (310) de cuivre et d'argent n'est pas possible. En calculant les fonctions de distribution radiale pour les atomes d'argent, nous avons pu mettre en évidence une perte de l'ordre cristallin des plans d'argent, *i.e.* une amorphisation de ces plans qui apparaît vers $\Delta\mu = 0,43$ eV, valeur de $\Delta\mu$ correspondant précisément à la transition multicouche prédite par l'approche sur réseau [77]

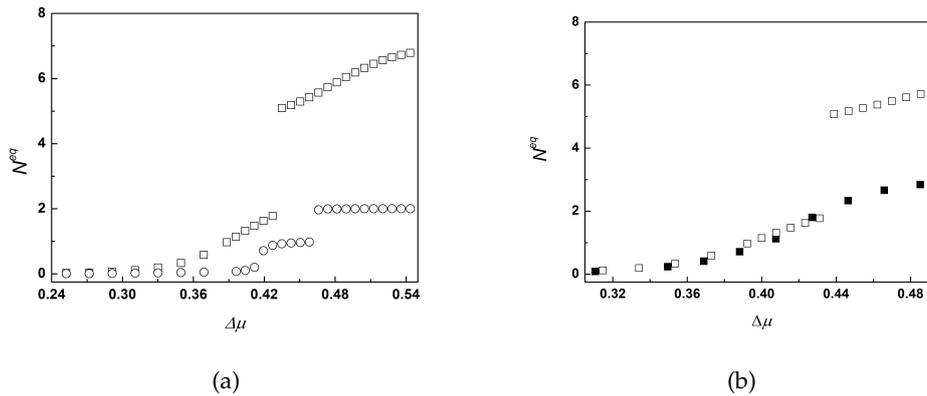


FIGURE 40: (a) Isothermes de ségrégation obtenues par simulations Monte Carlo sur réseau rigide à $T = 450$ K pour la surface (001) (○) et la surface (310) (□). (b) Isothermes de ségrégation pour la surface (310) obtenues par simulations Monte Carlo avec relaxations à $T = 450$ K (■) comparées à celles obtenues sur réseau rigide (□). Dans les deux cas, la somme des concentrations en argent des premiers plans superficiels, N^{e_q} , est représentée en fonction de $\Delta\mu$ (en eV).

(cf figure 41b). Ainsi, les contraintes provenant du désaccord de maille entre Cu et Ag limitent l'aspect multicouche de la ségrégation pour la surface vicinale (310) et leur relaxation partielle conduit à l'amorphisation des couches ségrégées d'argent, les plans de cuivre sous-jacents demeurant parfaitement ordonnés [77].

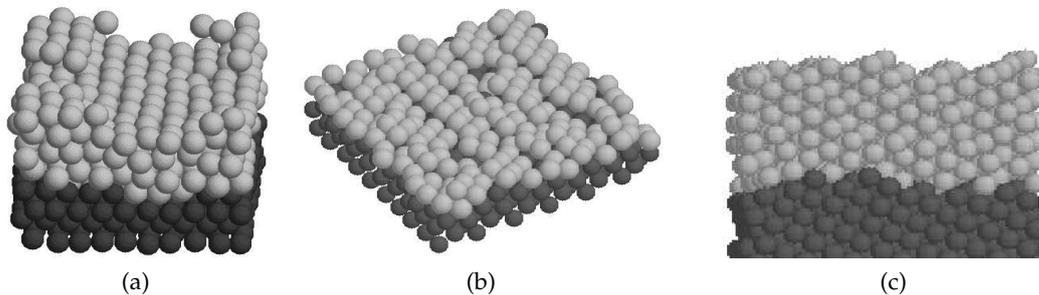


FIGURE 41: Configurations instantanées obtenues par simulations Monte Carlo : (a) à $T = 600$ K et $\Delta\mu = 0,525$ eV pour les 6 premiers plans parallèles à une surface (001) ; (b) à $T = 450$ K et $\Delta\mu = 0,485$ eV pour les 20 premiers plans parallèles à une surface (310) ; (c) à $T = 450$ K et $\Delta\mu = 0,495$ eV pour $N^{e_q} \approx 20$ dans le cas d'une surface (310). Les atomes d'argent sont représentés en clair, alors que les atomes de cuivre sont en foncé.

En se rapprochant davantage de la limite de solubilité volumique, *i.e.* pour $\Delta\mu > 0,493$ eV, on observe un comportement très spectaculaire : un deuxième état d'équilibre apparaît, caractérisé par un nombre de plans superficiels d'argent beaucoup plus important (≥ 20), voir figure 42a. Du fait de la taille limitée de la boîte de simulation constituée d'un empilement de 180 plans (310) limité par deux surfaces (ou, autrement dit, du caractère fini du système étudié, cf §4.2.2), l'épaisseur d'équilibre e de cette couche d'argent ségrégée ne peut être déterminée que sur une plage très étroite de valeurs de $\Delta\mu$. Ainsi, pour $\Delta\mu > 0,525$ eV, le système bascule dans son ensemble, la boîte de simulation se transformant alors en une couche pure en argent. Ceci est néanmoins suffisant pour montrer que e croît très rapidement avec $\Delta\mu$, voir figure 42a.

Ce régime est un régime de mouillage (*cf* §4.2.1), la couche d'argent mouille la surface de la solution solide Cu(Ag), son épaisseur devant diverger quand la concentration volumique tend vers la limite de solubilité, *i.e.* quand $\Delta\mu$ tend vers $\Delta\mu_c^\infty$.

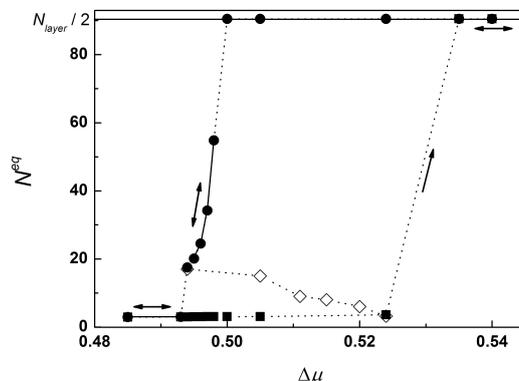


FIGURE 42: Isothermes de ségrégation d'équilibre pour la surface (310) obtenues par simulations Monte Carlo avec relaxations à $T = 450$ K dans le régime de mouillage. La somme des concentrations en argent des premiers plans superficiels est représentée pour les deux états d'équilibre : état mouillant (○) et état amorphe (□). Rappelons que le nombre de plans de la couche mouillante d'argent est limité par la demi-épaisseur de la boîte. La variation de l'épaisseur critique e_c avec $\Delta\mu$ est également représentée (◇). Pour une couche d'argent d'épaisseur initiale e inférieure à e_c , la simulation conduit à l'état amorphe correspondant à $N^{eq} = 3$, pour une épaisseur initiale supérieure à e_c , l'état final obtenu est l'état mouillant avec $N^{eq} > 17$.

La figure 42 indique qu'il y a coexistence des deux états d'équilibre sur toute une plage de $\Delta\mu$: $0,494 \text{ eV} < \Delta\mu < 0,524 \text{ eV}$. De plus, cela montre que la surface ne passe pas continûment de l'état amorphe saturé à 3 plans d'argent à l'état mouillant dont l'épaisseur minimale est de 17 plans : il n'y a pas de solution correspondant à $3 < N^{eq} < 17$. Le passage d'un état à l'autre se fait *via* une transition de phase du premier ordre, qui nécessite la présence d'un germe critique constitué ici par une couche d'argent d'une certaine épaisseur. Pour déterminer cette épaisseur critique e_c , nous avons introduit des couches d'argent de différentes épaisseurs dans les configurations initiales des simulations MC. L'épaisseur critique correspond alors à celle séparant les couches qui croissent de celles qui décroissent (figure 42). En fonction de $\Delta\mu$, e_c diminue, passant de 17 plans au début du domaine d'existence de ce régime de mouillage ($\Delta\mu = 0,494 \text{ eV}$) à 3 plans pour la valeur de $\Delta\mu$ correspondant à la disparition de la configuration amorphe dont l'épaisseur sature précisément à 3 plans ($\Delta\mu = 0,524 \text{ eV}$), voir figure 42.

On peut alors se demander quelle est la structure de cette couche mouillante d'argent. Les fonctions de distribution radiale indiquent que le réseau cristallin de l'argent est parfaitement recouvert sur toute l'épaisseur de la couche, y compris les premières couches de l'interface Ag / Cu(Ag) [77] (voir figure 41c). Il y a donc recristallisation de ces dernières par rapport à l'état amorphe observé lors du régime de ségrégation précédemment décrit, dans lequel l'enrichissement superficiel sature à trois plans d'argent. Cette recristallisation s'accompagne d'une réorientation de l'argent par rapport au cuivre, les relations d'épitaxie étant les suivantes : $(310)_{\text{Cu}} \parallel (\bar{1}21)_{\text{Ag}}$ pour le plan d'accolement et $[001]_{\text{Cu}} \parallel [01\bar{2}]_{\text{Ag}}$, $[\bar{1}30]_{\text{Cu}} \parallel [521]_{\text{Ag}}$ pour les directions dans ce plan [77]. On peut noter que l'orientation $(\bar{1}21)$ des plans d'argent est une orientation vicinale de (111) et non de (001) comme l'est la surface (310). Ceci est à rapprocher

du comportement de la surface plane (001), pour laquelle nous avons vu que les plans d'argent adoptent l'orientation (111) conduisant ainsi à une maille $c(10 \times 2)$ vis-à-vis du réseau de cuivre [76]. Il serait alors intéressant d'étudier le concept de surfaces vicinales magiques [78], qui prédit une augmentation de la stabilité des surfaces vicinales pour lesquelles la taille des terrasses (001) est un multiple de la maille $c(10 \times 2)$.

Ce comportement de mouillage avec modification structurale et existence de germe critique est très similaire à celui que nous avons également mis en évidence pour le joint de grains de flexion $\Sigma = 5(310) < 001 >$ [30]. Dans les deux cas, le régime de mouillage s'initie à une concentration volumique beaucoup plus éloignée de la limite de solubilité volumique que pour la surface plane (001). De plus, la croissance de la couche mouillante avec $\Delta\mu$ est nettement plus rapide que pour la surface plane, ce qui devrait rendre le phénomène plus facilement observable expérimentalement. Ainsi, de manière analogue à l'existence de transitions de phase à caractère multicouche, l'orientation cristallographique de l'interface (vicinale ou dense) semble plus importante que sa nature (surface ou joint de grains).

Ces études peuvent se résumer de la manière suivante :

- La prise en compte des relaxations atomiques conserve le caractère monocouche ou multicouche des transitions de phase obtenu par l'étude des états de base, ce caractère étant lié à la coordination inter-plan des interfaces considérées et non à leur nature. Cependant, en raison du fort désaccord paramétrique entre l'argent et le cuivre, ces transitions sont accompagnées de changements structuraux. Pour la surface plane (001), la ségrégation de l'argent conduit à l'apparition d'une surstructure $c(10 \times 2)$, dans laquelle les atomes d'argent adoptent un environnement hexagonal. Pour la surface ouverte (310), si la transition de phase multicouche observée dans l'approche sur réseau n'est pas strictement reproduite, l'amorphisation des tout premiers plans proches de la surface, précisément à la valeur de $\Delta\mu$ correspondant à la transition de phase multicouche prédite par l'approche sur réseau, est caractéristique d'un comportement collectif. En effet, cette amorphisation est simplement un moyen de relaxer partiellement les contraintes provenant du caractère multicouche de la ségrégation dans ce système à fort effet de taille.
- À l'approche de la limite de solubilité de volume, les comportements des interfaces denses et ouvertes sont très différents. Pour la surface (001), la ségrégation entraîne une succession de transitions monocouches conduisant à une croissance « inverse » $(001)_{Cu} \rightarrow (111)_{Ag}$ alors que pour la surface (310), il existe trois stades de ségrégation distincts. De plus, le mouillage de la surface (310) nécessite d'une part l'existence d'un germe critique, dont l'épaisseur décroît à l'approche de la limite de solubilité, et d'autre part ce régime s'initie bien avant la limite de solubilité de volume.
- Dans l'approche sur réseau développée dans la partie précédente, nous avons vu que la répulsion entre les deux interfaces délimitant la couche mouillante, due à la longueur d'atténuation des profils de ségrégation, conduit à une divergence logarithmique de l'épaisseur de la couche mouillante lorsque $\Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu \rightarrow 0$ (cf §4.2.1). En tenant compte des relaxations, les interactions entre la surface et l'interface Ag/Cu sont probablement dominées par l'élasticité et deviennent plus importantes que celles provenant de l'interaction des profils de concentration. Ceci est cohérent avec la croissance plus rapide de l'épaisseur de la couche mouillante avec $\Delta\mu$, du moins dans le cas de la surface (310).

5.3 AU COMPORTEMENT EXOTIQUE DES NANOALLIAGES

Les études menées pour un cuboctaèdre de quelques milliers d'atomes dans le système Cu-Ag *via* l'approche sur réseau rigide (*cf* partie 4) ont montré l'existence d'un équilibre dynamique pour les facettes (001) et (111), en lieu et place des transitions de phase du premier ordre affectant les surfaces infinies équivalentes. Ainsi, au cours de cet équilibre dynamique (obtenu dans l'ensemble pseudo-grand canonique), les facettes oscillent entre deux états, l'un riche en cuivre et l'autre riche en argent, ces oscillations étant décorréélées entre elles. Cependant, la prise en compte de la différence de taille entre le cuivre et l'argent *via* des simulations Monte Carlo avec relaxations conduit à l'apparition de surstructures de surface [79, 80]. De manière analogue à l'étude de l'influence des relaxations sur le mouillage superficiel, il est alors légitime de se poser la question du couplage entre ségrégation superficielle et reconstructions de surface dépendantes de l'orientation des différentes facettes de la couche externes des nanoparticules, et ceci tant d'un point de vue fondamental que du point de vue des applications potentielles. Ceci fait l'objet principal des études que nous menons depuis ces deux dernières années et nous présentons dans ce chapitre un des résultats majeurs que nous avons obtenus [81].

Pour accéder à un premier élément de réponse à la question posée précédemment, nous avons choisi d'étudier l'octaèdre tronqué (TO₄₀₅), ou polyèdre de Wulff, de 405 atomes dont la structure s'appuie sur le réseau cfc et dont la surface possède 6 facettes (100) et 8 facettes (111) (figure 43). Pour cette taille, l'octaèdre tronqué est plus stable que l'icosaèdre pour l'argent, alors que les stabilités relatives sont inversées pour le cuivre. Cependant, la valeur de 405 atomes correspond à un « nombre magique » de la structure TO, *i.e.* telle que toutes les couches soient complètes, ce qui n'est pas le cas des autres structures pouvant entrer en compétition à ces faibles tailles (icosaèdre ou décaèdre, le cuboctaèdre étant généralement métastable) [55]. On peut de plus penser que la taille critique correspondant à l'inversion de stabilité pour le nanoalliage est intermédiaire entre celles des nanoparticules monométalliques de cuivre et d'argent, d'où le choix du TO₄₀₅.

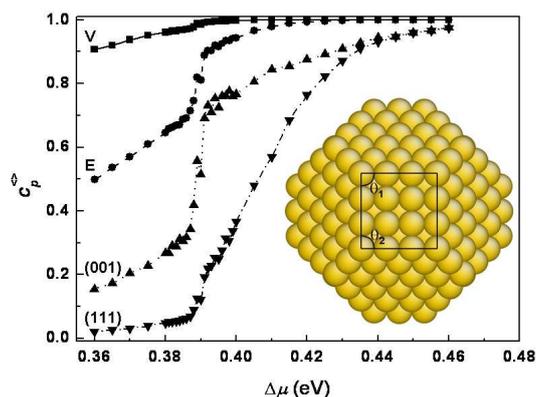


FIGURE 43: Isothermes de ségrégation à $T = 300$ K, $c_p^{< >} = f(\Delta\mu)$, pour les différents sites de la couche externe d'un octaèdre tronqué de 405 atomes : sommets (V), arêtes (E), facettes (001) et (111). L'insert présente la structure de l'octaèdre tronqué de 405 atomes avec le couple d'angles (θ_1, θ_2) sur les facettes (001) afin de suivre les changements structuraux.

La figure 43 montre les isothermes pour les différents types de site de la couche externe du TO₄₀₅ obtenues à $T = 300$ K en augmentant et en diminuant $\Delta\mu$. Notons que pour les valeurs

de $\Delta\mu$ considérées ici, seule la couche externe s'enrichit en argent, les couches sous-jacentes demeurant pures en cuivre. De manière similaire au comportement de la couche externe du cuboctaèdre dans l'approche sur réseau (cf §4.3.1), ces isothermes sont continues et réversibles mais ont des variations très raides pour $0,385 \text{ eV} \leq \Delta\mu \leq 0,395 \text{ eV}$, plus particulièrement l'isotherme des facettes (001). Afin de détailler ce comportement, l'évolution de la concentration des 6 facettes (001) est représentée en fonction du nombre de macropas MC sur la figure 44a pour $\Delta\mu = 0,39 \text{ eV}$, ce qui correspond à $c_{(001)F}^{\langle \rangle} \approx 0,5$. Là encore, un équilibre dynamique affecte la couche externe de la nanoparticule, les facettes (001) oscillant entre un état riche en cuivre ($c_{(001)F}^{\langle \rangle} \approx 0,3$) et un état riche en argent ($c_{(001)F}^{\langle \rangle} \approx 0,7$). On peut alors se demander si les 6 facettes (001) basculent collectivement d'un état vers l'autre (équilibre dynamique collectif) ou si elles oscillent entre les deux états de manière décorrélée, comme dans le cas du cuboctaèdre dans l'approche sur réseau (cf §4.3.1). La figure 44b montre que l'évolution de la concentration d'une unique facette (001) est entièrement corrélée à l'évolution de la concentration moyennée sur les 6 facettes (001), bien que celles-ci ne soient pas adjacentes dans la structure TO.

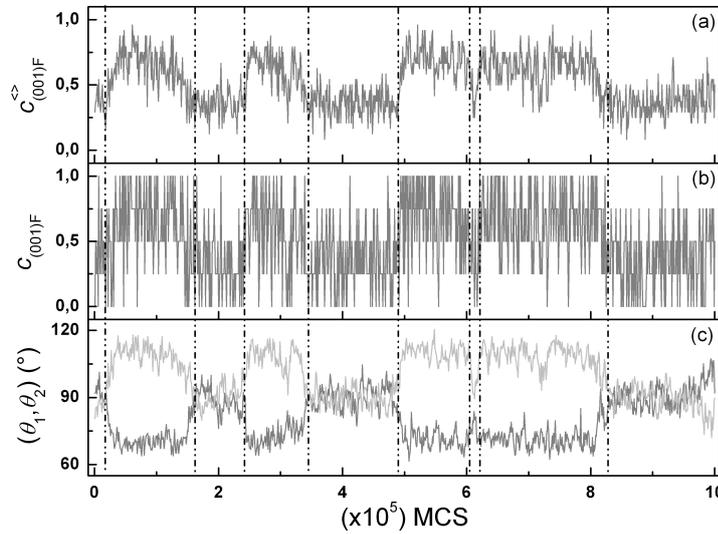


FIGURE 44: Évolutions de la concentration des 6 facettes (001) (a), de la concentration d'une seule facette (001) (b) et du couple d'angles (θ_1, θ_2) d'une facette (001) (c) en fonction du nombre de macropas MC, obtenues à $T = 300 \text{ K}$ pour $\Delta\mu = 0,39 \text{ eV}$. Les lignes pointillées verticales indiquent les basculements des facettes d'un état vers l'autre.

Cet équilibre dynamique affectant la concentration des 6 facettes (001) est accompagné d'un équilibre dynamique affectant la structure de la couche externe du TO_{405} , durant lequel les facettes (001) basculent d'une forme carrée à une forme losange, ce qui peut être caractérisé par le couple d'angles (θ_1, θ_2) (voir figures 43 et 45) : $(90^\circ, 90^\circ)$ pour la forme carrée et $(70^\circ, 110^\circ)$ pour la forme losange. La figure 44 montre alors qu'il existe à nouveau une corrélation parfaite entre les basculements de $c_{(001)F}^{\langle \rangle}$ et ceux de (θ_1, θ_2) . Outre la variation des angles, l'équilibre dynamique structural affecte aussi la coordination locale des facettes (001) (de 4 à 6 pour le nombre de coordination intra-facette par atome de facette) ainsi que la longueur des arêtes délimitant les facettes (001) (de $7,9 \text{ \AA}$ à $8,15 \text{ \AA}$). En fait, cette augmentation de la longueur des arêtes est caractéristique d'un changement de structure global de la nanoparticule, qui est à l'origine du caractère collectif de l'équilibre dynamique observé pour les facettes (001). Il est important de noter que (θ_1, θ_2) varie continûment avec $\Delta\mu$ en tant que superposition de deux états, leurs poids relatifs variant continûment avec $\Delta\mu$, et non comme une déformation continue de la forme carrée vers la forme losange. Ceci est analogue à la variation continue

de $c_{(001)F}^{<>}$ avec $\Delta\mu$ obtenue comme une superposition d'un état riche en cuivre et d'un autre riche en argent. Ceci implique une conséquence importante lorsqu'on considère désormais une possible mise en évidence expérimentale d'un tel phénomène : pour une concentration nominale allant de 0,2 à 0,28, on peut s'attendre à une distribution bimodale pour une population de nanoparticules, à la fois pour la concentration et pour la structure de la couche externe, ce qui devrait pouvoir se distinguer expérimentalement [82].

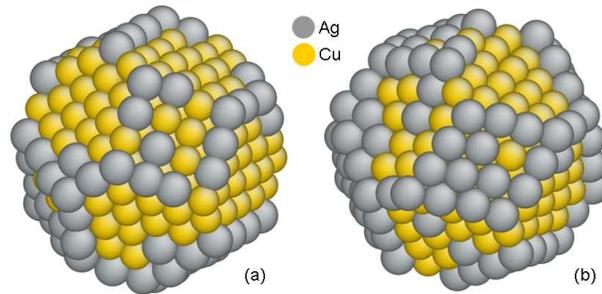


FIGURE 45: Configurations instantanées obtenues par simulations MC à $T = 300$ K pour $\Delta\mu = 0,39$ eV montrant l'état caractérisé par une faible concentration en argent et des facettes (001) de forme carrée (a) et celui caractérisé par une forte concentration en argent et des facettes (001) de forme losange (b).

Ce changement structural ressemble fort à celui affectant la surface (001) infinie (*cf* §5.2). Ainsi, pour des nanoparticules TO de plus grandes tailles avec des facettes (001) commensurables avec la surstructure $c(10 \times 2)$, on peut s'attendre à trouver des tailles « magiques », en analogie avec l'existence de surfaces vicinales « magiques » vis-à-vis des mailles de reconstruction de surface [83]. Au-delà de cette similitude, deux autres caractéristiques communes peuvent être relevées :

- Pour la surface (001), la structure (1×1) devient instable pour une concentration critique proche de 0,3, qui est de plus pratiquement athermique. Pour le TO_{405} , la concentration de l'état riche en cuivre ($\approx 0,3$) est également quasiment constante pour $125 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$. Cette concentration critique de surface a été obtenue par différentes approches [84, 85], mais sa rationalisation en termes de désaccord paramétrique et de constantes élastiques des deux constituants reste à élaborer.
- Les interactions de paire effectives (*cf* §2.2.1.1), évaluées pour la surface infinie (ou les facettes) dans la limite infiniment diluée en argent, ne permettent pas d'expliquer la transition de phase du premier ordre observée pour la surface infinie (ou l'équilibre dynamique pour les facettes). En effet, l'interaction de paire effective entre sites premiers voisins est environ égale à -1 meV pour les facettes (001) et devient même légèrement positive pour la surface (001) (≈ 5 meV). L'équilibre dynamique observé pour les facettes (001) est donc initié par le changement structural et non pas par une tendance à la démixtion comme pour une transition de phase de type Fowler-Guggenheim [17]. Ceci est cohérent avec le caractère athermique de la concentration critique au-delà de laquelle l'équilibre dynamique apparaît, ainsi qu'avec le comportement collectif des facettes (001).

Alors que l'instabilité structurale est liée un enrichissement critique en argent dû à la différence de taille entre l'argent et le cuivre, on peut se demander ce qui pilote la forte variation de concentration des facettes (001) pendant ce changement structural. Nous avons donc calculé les enthalpies de permutation d'un atome de cuivre en un atome d'argent pour les deux structures des facettes (001) à $T = 0$ K. Ce calcul conduit à un gain en enthalpie de permutation d'environ 50 meV dans la forme losange, permettant alors d'expliquer la

variation de concentration entre les deux structures simplement à l'aide d'une isotherme de type Langmuir [17] (*i. e.* un modèle de solution idéale). Ce résultat indique que le changement structural induit lui-même le changement de concentration et donc que les interactions de paire effectives ne participent en rien à l'établissement de l'équilibre dynamique. De ce point de vue, l'équilibre dynamique individuel observé pour la couche externe du cuboctaèdre dans l'approche sur réseau est uniquement piloté par les interactions de paire et devrait évoluer vers un équilibre dynamique collectif avec changement structural en tenant compte des relaxations.

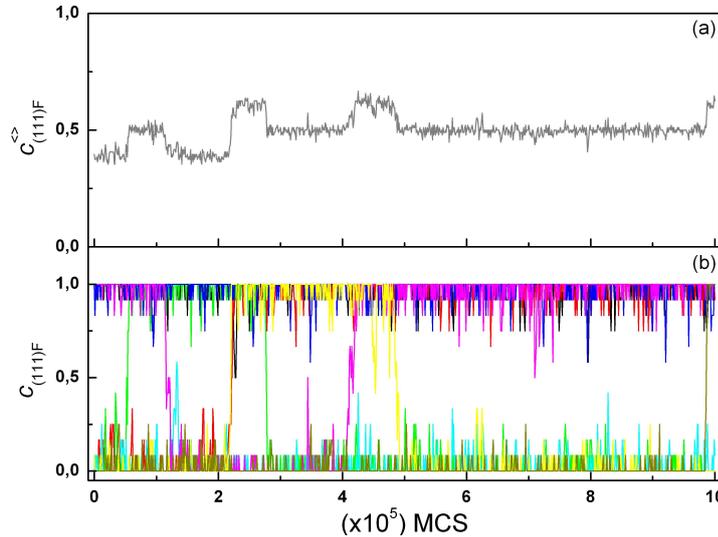


FIGURE 46: Évolutions de la concentration des 8 facettes (111) (a) et de la concentration de chaque facette (111) (une couleur par facette) (b) en fonction du nombre de pas MC, obtenues à $T = 130$ K pour $\Delta\mu = 0,424$ eV.

Si les interactions de paire effectives sont négligeables pour les facettes (001), qu'en est-il pour les facettes (111) ? Les calculs de ces interactions entre premiers voisins pour ces facettes montrent qu'elles sont fortement amplifiées lorsque le changement de structure des facettes (001) a lieu : elles varient de -4 meV, pour la forme carrée, à $-9,5$ meV, pour la forme losange. Pour un réseau 2D hexagonal, cela correspondrait à une température critique de transition de phase du premier ordre proche de 200 K. Nous avons donc réalisé des simulations Monte Carlo à $T = 130$ K pour rechercher l'existence éventuelle d'un équilibre dynamique dû aux interactions de paire effectives pour les facettes (111). À cette température, les isothermes sont toujours réversibles et l'isotherme des facettes (111) présente désormais une variation très raide en concentration, $c_{(111)F}^{\langle \rangle}$ passant de 0 à 1 sur un intervalle en $\Delta\mu$ de 20 meV centré sur $\Delta\mu = 0,424$ eV. Pour cet intervalle de $\Delta\mu$, les sommets, les arêtes et les facettes (001) sont purs en argent et ces dernières sont donc dans la forme losange. Pour $\Delta\mu = 0,424$ eV, la figure 46a montre que la concentration des 8 facettes (111) fluctue autour de sa valeur d'équilibre ($\approx 0,5$), mais celle-ci présente un certain nombre de grandes fluctuations avec des amplitudes proches de $0,125 = 1/8$. Ces fluctuations correspondent en fait au basculement d'une des 8 facettes (111) entre les états quasiment pur en cuivre et quasiment pur en argent (figure 46b). Une conséquence de cet équilibre dynamique est alors la coexistence de facettes (111) riches en cuivre et d'autres riches en argent (voir figure 47). Contrairement aux facettes (001) pour lesquelles l'équilibre dynamique affectant la concentration est couplé avec un équilibre dynamique structural, il n'y a pas d'évolution structurale significative pour les facettes (111). Ainsi, l'absence d'un couplage fort entre les facettes (111), à la fois chimique et structural, conduit à l'établissement d'un

équilibre dynamique individuel affectant chaque facette indépendamment les unes des autres, comme dans le cas du cuboctaèdre dans l'approche sur réseau. Ceci implique une conséquence totalement différente de celle liée à l'équilibre dynamique collectif des facettes (001) lorsqu'on se place d'un point de vue expérimental : pour une concentration nominale allant de 0,28 à 0,5, on peut s'attendre à une distribution unimodale pour une population de nanoparticules, mais chaque nanoparticule possède désormais à la fois des facettes (111) riches en cuivre et d'autres riches en argent.

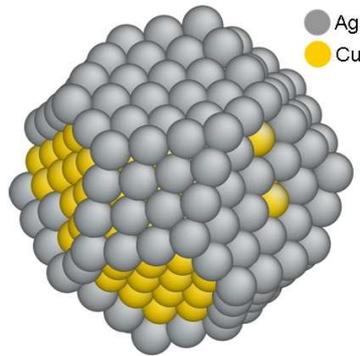


FIGURE 47: Configuration instantanée obtenue par simulations MC à $T = 130$ K pour $\Delta\mu = 0,424$ eV montrant la coexistence de facettes (111) riches en cuivre et d'autres riches en argent.

Ces résultats montrent que, comparée aux surfaces infinies, l'étude de la ségrégation dans les nanoparticules bimétalliques contient une complexité supplémentaire, du fait de la multiplicité des facettes de même environnement cristallographique ainsi que de leur capacité à se comporter individuellement ou collectivement. Pour le système Cu-Ag, nous obtenons des comportements très différents pour les facettes (001) et (111). Pour les premières, une instabilité structurale entraîne l'apparition d'un équilibre dynamique qui affecte collectivement toutes les facettes (001). Cette transition structurale induit une forte variation de la concentration en argent des facettes, celle-ci étant identique pour toutes les facettes. Ainsi, du point de vue expérimental, la bistabilité prédite dans l'ensemble pseudo-grand canonique devrait conduire à une distribution bimodale de nanoparticules pour une population de concentration nominale allant de 0,20 à 0,28, certaines d'entre elles ayant toutes leurs facettes (001) riches en argent et de forme de losange, les autres ayant leurs facettes (001) riches en cuivre et de forme carrée. Le comportement des facettes (111) est complètement différent, tant dans son origine physique que dans les observations expérimentales prévues. Alors que le comportement collectif des facettes (001) est piloté par un changement structural, le comportement des facettes (111) est dû aux interactions de paire effectives qui favorisent les liaisons homoatomiques. Ainsi, la transition de phase de type Fowler-Guggenheim qui aurait lieu pour une surface infinie est remplacée par un équilibre dynamique qui affecte chaque facette (111) individuellement, chacune d'entre elles oscillant entre un état riche en cuivre et un autre riche en argent. Du point de vue expérimental, ces résultats prédisent que la distribution pour une population de nanoparticules est unimodale, chaque nanoparticule possédant à la fois des facettes (111) riches en cuivre et d'autres riches en argent.

CONCLUSION - PERSPECTIVES

En conclusion, ce mémoire présente un certain nombre de développements liés au phénomène de ségrégation interfaciale, chacun d'entre eux apportant un élément de réponse aux différentes questions qui se posaient au départ (cf §2.1). Ainsi, la démarche systématique que nous avons développée, qui couple des simulations Monte Carlo avec relaxations (cf §2.2.2) à une modélisation de type gaz sur réseau partant d'un Hamiltonien simple d'Ising ou d'un Hamiltonien d'Ising effectif dont les paramètres énergétiques sont obtenus à l'aide des mêmes potentiels interatomiques que ceux utilisés dans les simulations (cf §2.2.1), permet de séparer les comportements reliés à la chimie de l'alliage de ceux reliés à l'effet de taille entre les constituants et à la structure de l'alliage. Par ailleurs, avec les études récemment initiées sur les nanoparticules bimétalliques, nous avons aussi pu voir certaines conséquences dues à l'effet de taille finie de ces objets, même si pour la plupart d'entre elles les résultats ont été obtenus dans un cadre simplifié à l'extrême. Un certain nombre de résumés intermédiaires des principaux résultats ayant été réalisés tout au long de ce mémoire, j'ai choisi de centrer cette conclusion sur une réflexion à partir des pistes ouvertes par les premiers résultats obtenus sur les nanoparticules bimétalliques, et ce dans l'optique plus globale d'étudier leurs diagrammes de phase complet. C'est d'ailleurs l'objet principal du projet ANR Sim_NanA qui a démarré en 2009, coordonné par Christine Mottet à Marseille et dont je suis un des coordinateurs locaux, ainsi qu'un des enjeux reconnus au niveau national avec le GDR « Nanoalliages : synthèse, structure et propriétés » (n° 3183) et au niveau européen avec l'action COST « Nanoalloys as Advanced Materials : From Structure to Properties and Applications » (n° MP0903).

En effet, les études des diagrammes de phases des nanoparticules bimétalliques ont tout à gagner à s'appuyer sur les connaissances acquises sur les diagrammes de phase de volume et de surface. Les travaux présentés dans ce mémoire sont réduits au seul cas des alliages à tendance à la démixtion, mais les questions abordées (ségrégation superficielle, transition de phase de surface, possible mouillage à l'approche des transitions de phase de volume) peuvent aisément être généralisées au cas des alliages à tendance à l'ordre, ces derniers étant étudiés par Christine Mottet dans le cadre de l'ANR citée précédemment.

Avant de poursuivre, il est nécessaire de préciser un point que nous n'avons abordé que de manière très succincte dans la description de la méthodologie adoptée dans ces travaux et qui concerne le choix de l'ensemble thermodynamique : canonique (à concentration nominale fixée), le plus naturel du point de vue du métallurgiste, ou pseudo-grand canonique (à différence de potentiels chimiques fixée), le plus naturel pour l'étude des transitions de phase. Pour préparer la discussion sur la distinction entre ségrégation et séparation de phases dans les nanoparticules bimétalliques à tendance à la démixtion, ainsi que la caractérisation de ces deux phénomènes selon l'ensemble thermodynamique considéré, nous résumons les résultats obtenus sur les surfaces d'alliage à tendance à la démixtion A-B de la manière suivante :

- La ségrégation superficielle se définissant dans l'état monophasé de volume (solution solide), les résultats sont identiques dans les ensembles canonique et pseudo-grand canonique, y compris quand la surface présente une transition de phase du premier ordre (lacune de miscibilité superficielle). En effet, dans ce cas, le volume joue le rôle de réservoir pour la surface dans l'ensemble canonique, assurant ainsi l'équivalence entre ensembles

pseudo-grand canonique et canonique et empêchant l'apparition d'un biphasage superficiel à l'équilibre thermodynamique.

- Si le constituant A a une forte tendance à la ségrégation superficielle, le phénomène de mouillage peut être observé dans la solution solide B(A) à l'approche de la limite de solubilité volumique si les conditions énoncées dans le paragraphe 4.2.1 sont remplies. Le volume étant dans un état monophasé, ensembles canonique et pseudo-grand canonique conduisent là encore au même résultat.
- Quand la concentration volumique dépasse la limite de solubilité dans l'ensemble canonique, un biphasage est observé (la phase A(B) couvrant la surface si la ségrégation superficielle du constituant A est favorisée et la proportion globale des deux phases étant fixée par la règle du bras de levier), alors que l'ensemble pseudo-grand canonique conduit à une transition de phase du premier ordre (saut sur l'isotherme volumique) entre deux états monophasés : les solutions solides B(A) et A(B). Mentionnons de plus que la ségrégation superficielle du constituant A, et de manière encore plus marquée le mouillage de B(A) par A(B), empêche toute métastabilité quand l'isotherme de volume est parcourue à différence de potentiels chimiques croissante, *i. e.* à concentration de A croissante. La surface ségrégée, ou la phase mouillante, sert alors de germe pour l'apparition de la phase riche en A. L'inverse n'est pas vrai, une métastabilité pouvant être observée quand l'isotherme est parcourue à différence de potentiels chimiques décroissante, *i. e.* à concentration de A décroissante. Ceci montre que l'hystérésis pouvant affecter l'isotherme de volume en présence d'une surface est dissymétrique par rapport à l'isotherme exacte.

Une caractéristique des agrégats est la coexistence de plusieurs facettes d'orientation équivalente, ce qui présente certaines analogies avec les surfaces vicinales exposant des terrasses de même orientation séparées par les marches. Dans le cas simple des alliages à tendance à la démixtion A-B et dans une approche sur réseau, cette multiplicité de facettes d'orientation équivalente peut conduire à la coexistence de facettes quasi pures en A et d'autres quasi pures en B. Si l'analogie entre nanoparticules et surfaces vicinales peut être fructueuse, celle avec les couches minces ne l'est pas moins. Ceci est particulièrement vrai quant à l'analyse des conditions d'apparition du mouillage. Aussi bien pour les couches minces que pour les nanoparticules, le gain d'énergie libre dû à la possibilité d'annihilation de l'interface phase mouillante / phase de cœur a pour effet de déplacer le potentiel chimique critique et de masquer ainsi le régime de mouillage. Par conséquent, si l'ensemble pseudo-grand canonique se révèle parfaitement adapté pour mettre en lumière ce phénomène, l'ensemble canonique peut être source de confusion car il ne permet pas de distinguer aisément un état monophasé avec ségrégation superficielle (qui peut aller jusqu'à une configuration « cœur-coquille ») d'un état biphasé de type « noyau de cerise », qui lui-même peut être confondu avec une configuration mouillante [86].

Le choix de l'ensemble thermodynamique pour les simulations pose naturellement la question de la comparaison avec les expériences. Ceci se révèle particulièrement crucial dans le régime de bistabilité des couches de cœur prédit par les simulations dans l'ensemble pseudo-grand canonique. Expérimentalement, il est peu probable qu'une nanoparticule donnée puisse osciller entre deux états, l'un riche en A, l'autre riche en B, en raison des limitations cinétiques quant au transport de matière requis. De plus, même si ce transport de matière est effectif (par exemple par échange avec des atomes d'autres nanoparticules), il conduit alors à une modification de la taille des nanoparticules, avec ou sans coalescence entre nanoparticules, ce qui empêche la comparaison avec les prédictions obtenues pour une taille donnée [87]. Il semble plus prometteur de rechercher une confirmation du régime de bistabilité des couches de cœur dans l'analyse d'une population de nanoparticules. Si chacune des nanoparticules n'a pas la

possibilité d'osciller entre les deux états en raison des limitations cinétiques évoquées ci-dessus, la bistabilité peut se traduire par une distribution bimodale en concentration nominale pour les nanoparticules d'une taille donnée si celles-ci ont eu le temps de s'équilibrer avec le milieu extérieur lors de leur élaboration. Si un tel équilibre n'a pas eu le temps de se faire et que les nanoparticules peuvent être considérées comme isolées par la suite, la description de l'ensemble canonique devient pertinente, et les nanoparticules dont la concentration nominale se trouve dans l'équivalent de la lacune de miscibilité adopteront une configuration biphasée de type « noyau de cerise » ou « Janus » [86].

Le problème est différent pour la bistabilité des facettes de la couche de surface car, même si les limitations cinétiques ne permettent pas à chaque facette d'une nanoparticule de basculer entre deux états, l'observation d'une distribution bimodale en concentration pour les facettes d'une nanoparticule, même isolée, doit être possible, comme en témoigne l'accord entre simulations dans les ensembles pseudo-grand canonique et canonique [63, 86].

La détermination des diagrammes de phases de nanoparticules bimétalliques nécessite naturellement de déterminer l'influence de la taille de la nanoparticule sur ce diagramme, en particulier la dépendance de la température critique et des limites de bistabilité avec le nombre d'atomes. L'étude en champ moyen sur une chaîne linéaire a montré des dépendances très différentes selon que la taille de la chaîne était supérieure ou inférieure à la longueur de corrélation du système [63], un comportement similaire étant également attendu pour les nanoparticules.

Enfin, si l'approche sur réseau se révèle très fructueuse, elle ne constitue cependant qu'un premier pas quant à l'établissement de diagrammes de phases réalistes dans les nanoalliages. Ainsi, la prise en compte des couplages entre chimie et structure *via* les relaxations locales, voire les changements structuraux pouvant affecter l'ensemble de la nanoparticule, se révèle spécialement importante dans le cas des systèmes à fort désaccord paramétrique [81, 88] et également pour les structures de nanoparticules qui donnent naissance à de fortes contraintes internes comme par exemple la structure icosaédrique [63]. Un premier exemple couplant une bistabilité chimique à une bistabilité structurale dans l'ensemble pseudo-grand canonique a été présenté (§5.3) et, là encore, les surfaces d'alliage constituent une référence utile pour analyser le comportement des nanoparticules. En particulier, cela conduit à étudier si les reconstructions ou les surstructures apparaissant dans les surfaces d'alliage par suite de la ségrégation sont également observées sur les facettes des nanoparticules. On peut de plus s'attendre à distinguer différents comportements selon la compatibilité entre la taille des facettes et la maille des surstructures. Ceci peut conduire à de nouvelles tailles « magiques », en analogie avec ce qui est observé sur les surfaces vicinales quand les largeurs des terrasses sont compatibles avec les mailles des surstructures des surfaces planes [78] ou encore avec l'existence de surfaces vicinales « magiques » vis-à-vis des mailles de reconstruction de surface [83].

Pour résumer, l'objectif principal de mes travaux à court et moyen termes est donc d'étudier les modifications des comportements thermodynamiques en fonction de la taille et de la structure des nanoparticules, en comparaison avec les comportements observés dans les alliages massifs (autrement dit, étude de l'effet de taille finie 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 dans les nanoalliages à l'aide de la même méthodologie que celle développée dans le cadre des alliages semi-infinis, étude couplée entre simulations numériques et approche de type gaz sur réseau, cette dernière étant amenée à évoluer avec l'introduction des relaxations élastiques autrement que de manière effective. Un des points clés résidera dans la prise en compte du couplage entre réarrangements atomiques, locaux (relaxations) ou collectifs (changement de structure de l'agrégat), et chimiques (ordre, ségrégation, désordre),

en fonction de la taille des nanoparticules, ce qui constitue une des difficultés inhérentes aux systèmes de petites tailles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Gibbs, J. W.: *The Collective Works of J. W. Gibbs*, tome 1. Yale University Press, New Haven, MA, USA, 1948. (Cité page 5.)
- [2] Blakely, J. M. et H. V. Thapliyal: *Interfacial Segregation*. AMS, Metals Park, OH, USA, 1979. (Cité page 5.)
- [3] Ponec, V.: *Alloy catalysts : the concepts*. Applied Catalysis A - General, 222 :31, 2001. (Cité page 5.)
- [4] Srivastava, G. P.: *Theory of semiconductor surface reconstruction*. Reports on Progress in Physics, 60 :561, 1997. (Cité page 5.)
- [5] Camarero, J., L. Spendeler, G. Schmidt, K. Heinz, J. J. Demiguel et R. Miranda: *Surfactant-induced suppression of twin formation during growth of fcc Co/Cu superlattices on Cu(111)*. Physical Review Letters, 73 :2448, 1994. (Cité page 5.)
- [6] Laporte, V. et A. Mortensen: *Intermediate temperature embrittlement of copper alloys*. International Materials Review, 54 :94, 2009. (Cité page 5.)
- [7] Rieder, K. H.: *Dynamical phenomena at surfaces, interfaces and superlattices*, tome 3. Springer Series in Surface Science, Berlin, 1985. (Cité page 5.)
- [8] Bardi, U.: *The atomic structure of alloy surfaces and surface alloys*. Reports on Progress in Physics, 57 :939, 1994. (Cité page 5.)
- [9] Hofmann, S.: *Sputter depth profile analysis of interfaces*. Reports on Progress in Physics, 61 :827, 1998. (Cité page 6.)
- [10] Brongersma, H. H., M. Draxler, M. de Ridder et P. Bauer: *Surface composition analysis by low-energy ion scattering*. Surface Science Reports, 62 :63, 2007. (Cité page 6.)
- [11] Woodruff, D.P.: *Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction : Methods and applications*. Surface Science Reports, 62 :1, 2007. (Cité page 6.)
- [12] Robinson, I. K. et D. J. Tweet: *Surface X-ray diffraction*. Reports on Progress in Physics, 55 :599, 1992. (Cité page 6.)
- [13] Schmid, M., H. Stadler et P. Varga: *Direct observation of surface chemical order by scanning tunneling microscopy*. Physical Review Letters, 70 :1441, 1993. (Cité page 6.)
- [14] Urban, K. W.: *Studying atomic structures by aberration-corrected transmission electron microscopy*. Science, 321 :506, 2008. (Cité page 6.)
- [15] Seidman, D. N.: *Three-dimensional atom-probe tomography : Advances and applications*. Annual Review of Materials Research, 37 :127, 2007. (Cité page 6.)
- [16] Blavette, D., T. Al Kassab, E. Cadel, A. Mackel, F. Vurpillot, M. Gilbert, O. Cojocar et B. Deconihout: *Laser-assisted atom probe tomography and nanosciences*. International Journal of Materials Research, 99 :454, 2008. (Cité page 6.)
- [17] Tréglia, G., B. Legrand, F. Ducastelle, A. Saúl, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet et A. Senhaji: *Alloy surfaces : segregation, reconstruction and phase transitions*. Computational Materials Science, 15 :196, 1999. (Cité pages 6, 9, 15, 16, 43, 70 et 71.)
- [18] Bozzolo, G., J. Ferrante, R. D. Noebe, B. Good, F. S. Honey et P. Abel: *Surface segregation in multicomponent systems : Modeling of surface alloys and alloy surfaces*. Computational Materials Science, 15 :169, 1999. (Cité page 6.)

- [19] Drchal, V., A. Pasturel, R. Monnier, J. Kudrnovský et P. Weinberger: *Theory of surface segregation in metallic alloys : The generalized perturbation method*. Computational Materials Science, 15 :144, 1999. (Cité pages 6 et 28.)
- [20] Ruban, A. V., H. L. Skriver et J. K. Norskov: *Surface segregation energies in transition-metal alloys*. Physical Review B, 59 :15990, 1999. (Cité pages 6 et 16.)
- [21] Polak, M. et L. Rubinovich: *The interplay of surface segregation and atomic order in alloys*. Surface Science Reports, 38 :127, 2000. (Cité page 6.)
- [22] Creuze, J.: *Atomic-scale modelling of intergranular segregation : The case of alloys with strong size-effect*. Defect and Diffusion Forum, 203-205 :3, 2002. (Cité pages 6, 10, 11, 38, 60, 61, 62, 63 et 64.)
- [23] Wynblatt, P. et R. C. Ku: *Interfacial Segregation*. AMS, Metals Park, OH, USA, 1979. (Cité pages 6, 9 et 30.)
- [24] Creuze, J., I. Braems, F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand: *Model of surface segregation driving forces and their coupling*. Physical Review B, 78 :075413, 2008. (Cité pages 6, 11, 25 et 32.)
- [25] Williams, F. L. et D. Nason: *Binary alloy surface compositions from bulk alloy thermodynamic data*. Surface Science, 45 :377, 1974. (Cité pages 6, 7 et 8.)
- [26] Tersoff, J.: *Oscillatory segregation at a metal alloy surface : Relation to ordered bulk phases*. Physical Review B, 42 :10965, 1990. (Cité page 6.)
- [27] Schweika, W., K. Binder et D. P. Landau: *Surface-induced ordering in models for frustrated face-centered-cubic alloys*. Physical Review Letters, 65 :3321, 1990. (Cité page 6.)
- [28] Lipowsky, R.: *Critical Surface Phenomena at First-Order Bulk Transitions*. Physical Review Letters, 49 :1575, 1982. (Cité page 6.)
- [29] Teraoka, Y. et T. Seto: *Surface segregation and bulk phase separation in segregating alloys*. Surface Science, 255 :209, 1991. (Cité page 6.)
- [30] Creuze, J., F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand: *Wetting and Structural Transition Induced by Segregation at Grain Boundaries : A Monte Carlo Study*. Physical Review Letters, 86 :5735, 2001. (Cité pages 6 et 67.)
- [31] Teraoka, Y.: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ substitutionally ordered structure on fcc (111) surfaces of binary alloys. Surface Science, 235 :249, 1990. (Cité page 6.)
- [32] Creuze, J., F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand: *Intergranular segregation and ordering effect : A mixed Monte Carlo mean-field approach*. Physical Review B, 62 :2813, 2000. (Cité pages 6, 15, 25, 27 et 29.)
- [33] Lean, D. Mc: *Grain Boundaries in Metals*. Oxford University Press, 1957. (Cité pages 7 et 30.)
- [34] Desjoncquères, M. C. et D. Spanjaard: *Surface segregation in dilute binary fcc transition-metal alloys*. Physical Review B, 35 :952, 1987. (Cité page 7.)
- [35] Ducastelle, F.: *Order and Phase Stability in Alloys*. North Holland, 1991. (Cité pages 7, 9, 10, 11, 15, 49 et 59.)
- [36] Tréglia, G., B. Legrand et F. Ducastelle: *Segregation and ordering at surfaces of transition-metal alloys - The Tight-Binding Ising Model*. Europhysics Letters, 7 :575, 1988. (Cité pages 7, 9, 10, 28 et 59.)

- [37] Ducastelle, F., B. Legrand et G. Tréglia: *Surface segregation in transition-metal alloys - From electronic-structure to phase portraits*. Progress of Theoretical Physics, suppl. 101 :159, 1990. (Cité pages 7, 10, 13, 15 et 28.)
- [38] Friedel, J.: *The Physics of Metals*. Cambridge University Press, 1969. (Cité pages 9 et 59.)
- [39] Berthier, F., B. Legrand et G. Tréglia: *How to compare superficial and intergranular segregation ? A new analysis within the mixed SMA-TBIM approach*. Acta Materialia, 47 :2705, 1999. (Cité pages 10, 11, 15, 24, 25, 29 et 30.)
- [40] Rose, J. H., J. R. Smith, F. Guinea et J. Ferrante: *Universal features of the equation of state of metals*. Physical Review B, 29 :2963, 1984. (Cité page 11.)
- [41] Spanjaard, D. et M. C. Desjonquères: *Comment on "Universal features of bonding in metals"*. Physical Review B, 30 :4822, 1984. (Cité page 11.)
- [42] Berthier, F., J. Creuze, R. Tétot et B. Legrand: *Multilayer properties of superficial and intergranular segregation isotherms : A mean-field approach*. Physical Review B, 65 :195413, 2002. (Cité pages 11, 15, 23, 25, 29, 40, 43 et 64.)
- [43] Moreno, V., J. Creuze, F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand: *Site segregation in size-mismatched nanoalloys : Application to Cu-Ag*. Surface Science, 600 :5011, 2006. (Cité pages 11, 15, 25 et 29.)
- [44] Hardouin-Duparc, O., A. Larère, B. Lezzar., O. Khalfallah et V. Paidar: *Comparison of the intergranular segregation for eight dilute binary metallic systems in the $\Sigma = 11$ (332) tilt grain boundary*. Journal of Materials Science, 40 :3169, 2005. (Cité pages 11, 15 et 25.)
- [45] Pandit, R. et M. Wortis: *Surfaces and interfaces of lattice models : Mean-field theory as an area-preserving map*. Physical Review B, 25 :3226, 1982. (Cité pages 13, 39, 43, 44 et 54.)
- [46] Martin, G.: *Atomic mobility in Cahn's diffusion model*. Physical Review B, 41 :2279, 1990. (Cité page 13.)
- [47] Senhaji, A., G. Tréglia et B. Legrand: *On the various terminations occurring in CuPt-ordered alloys : the TBIM approach*. Surface Science, 307-309 :440, 1994. (Cité page 13.)
- [48] Allen, M. T. et D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1994. (Cité page 13.)
- [49] Binder, K.: *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1995. (Cité page 13.)
- [50] Metropolis, N., A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller: *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. Journal of Chemical Physics, 21 :1087, 1953. (Cité page 13.)
- [51] Berthier, F., J. Creuze, R. Tétot et B. Legrand: *Structural phase transition induced by interfacial segregation : a comparison between surface and grain boundary*. Applied Surface Science, 177 :243, 2001. (Cité page 14.)
- [52] Ferrando, R., J. Jellinek et R. L. Johnston: *Nanoalloys : From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles*. Chemical Review, 108 :845, 2008. (Cité pages 15 et 37.)
- [53] Baletto, F. et R. Ferrando: *Structural properties of nanoclusters : Energetic, thermodynamic, and kinetic effects*. Review of Modern Physics, 77 :371, 2005. (Cité page 16.)
- [54] Mottet, C., G. Tréglia et B. Legrand: *New magic numbers in metallic clusters : an unexpected metal dependence*. Surface Science, 383 :L719, 1997. (Cité pages 16, 19, 21 et 22.)

- [55] Baletto, F., R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti et C. Mottet: *Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters*. Journal of Chemical Physics, 116 :3856, 2002. (Cité pages 16, 19, 21, 22 et 68.)
- [56] Vitos, L., A. V. Ruban, H. L. Skriver et J. Kollar: *The surface energy of metals*. Surface Science, 411 :186, 1998. (Cité page 16.)
- [57] Ruban, A. V. et H. L. Skriver: *Calculated surface segregation in transition metal alloys*. Computational Materials Science, 15 :119, 1999. (Cité pages 16 et 28.)
- [58] Tréglia, G. et B. Legrand: *Surface-sandwich segregation in Pt-Ni and Ag-Ni alloys : Two different physical origins for the same phenomenon*. Physical Review B, 35 :4338, 1987. (Cité page 19.)
- [59] Ducastelle, F.: *Modules élastiques des métaux de transition*. Journal de Physique (Paris), 31 :1055, 1970. (Cité page 27.)
- [60] V. Rosato, M. Guillopé et B. Legrand: *Thermodynamical and structural properties of fcc transition-metals using a simple tight-binding model*. Philosophical Magazine A, 59 :321, 1989. (Cité page 27.)
- [61] Meunier, I., G. Tréglia et B. Legrand: *Surface-induced ordering in phase separation systems : influence of concentration and orientation*. Surface Science, 441 :225, 1999. (Cité page 27.)
- [62] Varvenne, C.: *Étude des effets de taille atomique sur les diagrammes de phases et les microstructures*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2010. (Cité page 29.)
- [63] Lequien, F.: *Thermodynamique des agrégats bimétalliques : surface, volume et effet de taille finie*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 2008. (Cité pages 37, 42, 43, 49, 53, 56 et 75.)
- [64] Rousset, S., J. M. Berroir, V. Repain, Y. Garreau, V. H. Etgens, J. Lecoœur et R. Pinchaux: *Thermal faceting behavior of Au (455)*. Surface Science, 443 :265, 1999. (Cité page 38.)
- [65] Saúl, A., B. Legrand et G. Tréglia: *Link between the surface wetting in Cu(Ag) and the layer-by-layer dissolution mode of a thick Ag deposit on a Cu substrate*. Surface Science, 331 :805, 1995. (Cité pages 40 et 46.)
- [66] Marten, T., O. Hellman, A. V. Ruban, W. Olovsson, C. Kramer, J. P. Godowski, L. Bech, Z. Li, J. Onsgaard et I. A. Abrikosov: *Double-segregation effect in $Ag_xPd_{1-x}/Ru(0001)$ thin film nanostructures*. Physical Review B, 77 :125406, 2008. (Cité page 43.)
- [67] Legrand, B., G. Tréglia et F. Ducastelle: *Phase transitions in surface segregation of Pt_cNi_{1-c} alloys from tight-binding Ising-model calculations*. Physical Review B, 41 :4422, 1990. (Cité pages 43 et 44.)
- [68] Lequien, F., J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand: *Superficial segregation in nanoparticles : From facets to infinite surfaces*. Journal of Chemical Physics, 125 :094707, 2006. (Cité page 48.)
- [69] Lequien, F., J. Creuze, F. Berthier, I. Braems et B. Legrand: *Superficial segregation, wetting, and dynamical equilibrium in bimetallic clusters : A Monte Carlo study*. Physical Review B, 78 :075414, 2008. (Cité pages 49 et 53.)
- [70] Lequien, F., J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand: *Dynamical equilibrium in nanoalloys*. Faraday Discussions, 138 :105, 2008. (Cité pages 49 et 50.)
- [71] Maradudin, A. A., E. W. Montroll, G. H. Weiss et I. P. Ipvavota: *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*. Academic Press, New York, 1971. (Cité page 61.)
- [72] Kelly, M. J.: *Applications of the Recursion Method to the Electronic Structure from an Atomic Point of View*. Solid State Physics, 35 :295, 1980. (Cité page 61.)
- [73] Einstein, A.: *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme*. Annalen der Physik, 22 :180, 1907. (Cité page 61.)

- [74] LeSar, R., R. Najafabadi et D. J. Srolovitz: *Finite-temperature defect properties from free-energy minimization*. Physical Review Letters, 63 :624, 1989. (Cité pages 62 et 63.)
- [75] Najafabadi, R. et D. J. Srolovitz: *Evaluation of the accuracy of the free-energy-minimization method*. Physical Review B, 52 :9229, 1995. (Cité pages 62 et 63.)
- [76] Creuze, J., F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand: *An "inverse" growth of Ag (111) on Cu (001) obtained by superficial segregation*. Surface Science, 491 :L651, 2001. (Cité pages 64 et 67.)
- [77] Creuze, J., F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand: *Drastic changes for segregation and wetting between flat and vicinal surfaces of binary alloys*. Surface Science, 553 :168, 2004. (Cité pages 64, 65 et 66.)
- [78] Bartolini, A., F. Ercolessi et E. Tosatti: *"Magic" vicinal surfaces stabilized by reconstruction*. Physical Review Letters, 63 :872, 1989. (Cité pages 67 et 75.)
- [79] Creuze, J., F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand: *Phase transition induced by superficial segregation : the respective role of the size mismatch and of the chemistry*. Surface Science, 491 :1, 2001. (Cité page 68.)
- [80] Tétot, R., F. Berthier, J. Creuze, I. Meunier, G. Tréglia et B. Legrand: *Cu-Ag (111) polymorphism induced by segregation and advacancies*. Physical Review Letters, 91 :176103, 2003. (Cité page 68.)
- [81] Delfour, L., J. Creuze et B. Legrand: *Exotic behavior of the outter shell of bimetallic nanoalloys*. Physical Review Letters, 103 :205701, 2009. (Cité pages 68 et 75.)
- [82] Langlois, C., D. Alloyeau, Y. Le Bouar, A. Loiseau, T. Oikawa, C. Mottet et C. Ricolleau: *Growth and structural properties of CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles*. Faraday Discussions, 138 :375, 2008. (Cité page 70.)
- [83] Garreau, Y., A. Coati, A. Zobelli et J. Creuze: *"Magic" heteroepitaxial growth on vicinal surfaces*. Physical Review Letters, 91 :116101, 2003. (Cité pages 70 et 75.)
- [84] Christensen, A., A. V. Ruban, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Norskov et F. Besenbacher: *Phase diagrams for surface alloys*. Physical Review B, 56 :5822, 1997. (Cité page 70.)
- [85] Braems, I., F. Berthier, J. Creuze, R. Tétot et B. Legrand: *Complete miscibility between different crystallographic structures : Monte Carlo simulations of Cu-Ag deposited on Cu (001)*. Physical Review B, 74 :113406, 2006. (Cité page 70.)
- [86] Lamloum, M.: *Thermodynamique et nanosciences ou quid des diagrammes de phases dans les nanoalliages*. Mémoire de maîtrise, Université Paris-Sud 11, 2010. (Cité pages 74 et 75.)
- [87] Alloyeau, D., G. Prévot, Y. Le Bouar, T. Oikawa, C. Langlois, A. Loiseau et C. Ricolleau: *Ostwald ripening in nanoalloys : when thermodynamics drive a size-dependent particle composition*. Physical Review Letters, 105 :255901, 2010. (Cité page 74.)
- [88] Briki, M., J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand: *Superficial phase transitions in nanoalloys*. Solid State Phenomena, 2011. à paraître. (Cité page 75.)