



HAL
open science

Plasticité des nanoparticules métalliques cubiques à faces centrées

Selim Bel Haj Salah

► **To cite this version:**

Selim Bel Haj Salah. Plasticité des nanoparticules métalliques cubiques à faces centrées. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2018. Français. NNT : 2018ESMA0004 . tel-01936810

HAL Id: tel-01936810

<https://theses.hal.science/tel-01936810v1>

Submitted on 27 Nov 2018

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

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

THÈSE

pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DE MECANIQUE ET D'AEROTECHNIQUE
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole doctorale :

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique
Secteur de recherche : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et
des surfaces

Présentée par :

Selim BEL HAJ SALAH

Plasticité des nanoparticules métalliques Cubiques à Faces Centrées

Directeur de thèse **L. PIZZAGALLI**

Co-encadrante de thèse **C. GERARD**

Soutenue le 19 juillet 2018.

JURY

<u>Rapporteurs :</u>	M. FIVEL	Directeur de Recherche CNRS, SIMAP, Grenoble
	L. PROVILLE	Chercheur CEA, CEA Saclay
<u>Membres du jury :</u>	E. HERVE	Professeure des Universités, Université de Versailles
	C.GERARD	Chargée de Recherche CNRS, Institut P', Poitiers
	L.PIZZAGALLI	Directeur de Recherche CNRS, Institut P', Poitiers

THÈSE

pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DE MECANIQUE ET D'AEROTECHNIQUE
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole doctorale :

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique
Secteur de recherche : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et
des surfaces

Présentée par :

Selim BEL HAJ SALAH

Plasticité des nanoparticules métalliques Cubiques à Faces Centrées

Directeur de thèse **L. PIZZAGALLI**

Co-encadrante de thèse **C. GERARD**

Soutenue le 19 juillet 2018.

JURY

<u>Rapporteurs</u> :	M. FIVEL	Directeur de Recherche CNRS, SIMAP, Grenoble
	L. PROVILLE	Chercheur CEA, CEA Saclay
<u>Membres du jury</u> :	E. HERVE	Professeure des Universités, Université de Versailles
	C.GERARD	Chargée de Recherche CNRS, Institut P', Poitiers
	L.PIZZAGALLI	Directeur de Recherche CNRS, Institut P', Poitiers

Remerciements

Je profite de l'occasion qui m'est accordée par le biais de ce manuscrit pour exprimer ma sincère gratitude et ma très profonde reconnaissance envers tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce que cette thèse vois le jour. Je tiens à remercier sincèrement les membres de mon jury de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mes résultats, de la richesse et de la qualité de la discussion que nous avons pu avoir. Merci à mes rapporteurs Marc Fivel et Laurent Proville pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et l'évaluation de mon manuscrit de thèse. Je remercie également Eveline Hervé d'avoir accepté de présider le jury.

Mes remerciements vont ensuite à mes encadrants de thèse : Céline Gérard et Laurent Pizagalli. Je vous remercie tous les deux pour votre engagement, votre disponibilité, votre bienveillance mais aussi pour vos compétences et votre expérience. L'excellente qualité de votre encadrement m'a permis de grandir et m'épanouir dans cette aventure. Je vous remercie également pour toutes les discussions non scientifiques que nous avons pu avoir, et qui ont fait que cette expérience a été plus qu'une simple collaboration.

Malgré un sujet à dominante numérique et donc peu d'échanges scientifiques avec le personnel technique, je tiens à remercier les quelques personnes qui m'ont formé, aidé, dépanné - sauvé la vie parfois - au cours de ces années. Merci notamment à Mikael Gueguen de m'avoir intégré aux Avengers informatiques (Thor et Hulk). A un niveau plus administratif, un grand merci aux ladys du secrétariat Brigitte, Francine, Karine et Jocelyne (et aussi Eliane !) pour leur sourire et leur gentillesse perpétuels !

J'ai connu d'autres laboratoires et s'il est une certitude, c'est que l'axe ENDO est un univers chaleureux à l'ambiance humaine plutôt rare. J'ai connu plusieurs générations de collègues doctorants (et post-doctorants) et sans tous ces moments de détente, de rire, de joie, de camaraderie partagés ensemble, les choses auraient été très différentes. Je ne peux assurément pas me lancer dans un listing de toutes les personnes avec qui j'ai apprécié de vivre tous ces moments sans en oublier, ou ne pas sans leur consacrer un nombre de mots à la hauteur de ce qu'ils m'ont apporté.

I would also like to thank Umesh V. Waghmare (JNCASR, Bangalore, India). My works at Bangalore during my short journey during my PhD allowed me to have rigorous results and good talks with other students of his laboratory.

Je me lance tout de même dans une petite liste non-exhaustive.. Je tiens pour commencer à remercier l'équipe de l'ATEM 2015 : merci à Nathan, Alice, Layla, Lorena, Julien G., Federico, Antonio : ça a été un réel plaisir de partager cette aventure avec vous. Je remercie ensuite l'ensemble des doctorants que j'ai côtoyé pendant cette aventure, vous participez tous à cette ambiance unique qui existe au laboratoire, qui le rend si difficile à quitter. En vrac, merci à Gaëlle, Andrea, Aude, Ahmad, Romain, Maxime, Blanche, Floriant, Mame, Cyril, Paul, Caroline, Aurélien, Pierre, Emeline, Anani, Vincezo, Vincent et tous ceux que j'oublie... Evidemment, je termine avec les membres du B001 (étendu). Merci à Thibal, l'Annexe (Lucille), Elodie, Louis, Amélie, Baptiste, Benjamin, BiBé (Aurélien), Nicolas, François, Marina, Ravi, Giuseppe, Adèle, Satoshi et Mahak. Ce bureau est bien plus qu'un simple lieu de travail à mes yeux, c'est un lieu où j'ai appris à connaître des personnes que j'espère retrouver dans un futur très proche. Merci à vous pour ces parties de Claquet'ball, ces séances de drop, ces « apéros bureau », ces instants musicaux, ces trashages de bureau, ces séances Nerf...

Ma reconnaissance va à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif pendant ma thèse : mon père Ridha, ma mère Noura, mon petit frère Sami et mes deux soeurs Refka et Ons : merci pour votre irremplaçable et inconditionnel soutien. Je tiens à remercier tout particulièrement mes parents pour leur soutien quotidien indéfectible et leur enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général. Ils sont mon moteur, ma source de motivation, ils n'ont jamais cessé de me soutenir, me supporter, m'encourager. Je n'aurais pas assez de mots pour vous remercier et vous dire ce que vous représentez pour moi. Vous m'avez toujours encouragé à aller de l'avant malgré la difficulté d'être loin de ses proches. Merci d'avoir été là pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Cette thèse est aussi la vôtre.

Mes derniers remerciements et non les moindres, s'adressent à ma fiancée Elhème qui, pour mon plus grand bonheur, partage ma vie et mes expériences professionnelles depuis leurs origines. Elle m'a inlassablement encouragé pour bien finir ma thèse. Son soutien a été sans faille et je lui serai éternellement reconnaissant d'avoir été la pierre angulaire de ce projet.

Table des matières

Abbréviations	1
Introduction	3
1 Analyse bibliographique	7
1.1 Nanopiliers, Nanofils : quelques éléments de revue bibliographique	10
1.2 Comportement mécanique des nanoparticules	12
1.2.1 Élasticité des nanoparticules	12
1.2.1.1 Modules élastiques des nanoparticules	12
1.2.1.2 Détermination du module d'Young dans le cas de nanoparticules sphériques	15
1.2.1.3 Limite élastique des nanoparticules	18
1.2.2 Plasticité des nanoparticules	22
1.2.2.1 Bref rappel de la plasticité des métaux CFC	22
1.2.2.2 Plasticité des nano-objets	25
1.2.2.3 Plasticité des nanoparticules sphériques	26
1.2.2.4 Plasticité des nanoparticules facettées	31
1.2.2.5 Plasticité des nanocubes	35
1.3 Conclusion	38
2 Méthodologie : Procédure de simulation	39
2.1 Simulations par Dynamique Moléculaire classique	41
2.1.1 Présentation générale	42
2.1.2 Procédure de simulation	43

2.1.3	Algorithme d'intégration : algorithme Verlet	43
2.1.4	Thermostat Nose-Hoover	46
2.1.5	Les potentiels semi-empiriques EAM	46
2.1.5.1	Présentation	46
2.1.5.2	Validation des potentiels	47
2.2	Grandeurs utilisées pour l'analyse : définition et discussion	51
2.2.1	Dimension de la nanoparticule	52
2.2.2	Compression et calcul de force	54
2.2.3	Surface de contact et contrainte	55
2.2.4	Module d'Young et limite élastique	57
2.3	Outils de visualisation utilisés	57
2.3.1	Analyse du voisinage commun (CNA)	58
2.3.2	Paramètre de centro-symétrie	58
2.3.3	Algorithme d'extraction de dislocation	59
2.4	Conclusion	59
3	Élasticité des nanoparticules métalliques sphériques	61
3.1	Réponse élastique	63
3.1.1	Effet d'orientation cristallographique	65
3.1.2	Effet de taille	68
3.1.3	Effet de matériaux	69
3.2	Limite élastique	70
3.2.1	Effet d'orientation cristallographique	70
3.2.2	Effet de taille	72
3.2.3	Effet de matériaux	75
3.3	Conclusion	77
4	Mécanisme de plasticité de nanoparticules d'aluminium	79
4.1	Description détaillée d'un cas général	81
4.1.1	Premier événement plastique	81
4.1.2	Développement de la plasticité	84

4.2	Orientation $\langle 010 \rangle$	87
4.3	Orientation $\langle 111 \rangle$	94
4.4	Orientation $\langle 211 \rangle$	99
4.5	Orientation $\langle 210 \rangle$	104
4.6	Discussion	108
4.6.1	Premier événement plastique et géométrie de surface.	108
4.6.2	Formation de structures pyramidales	110
4.6.3	Maclage	112
4.6.4	Densité de dislocations	113
4.6.5	Plasticité d'une nanoparticule sphérique : comparaison avec les autres formes du matériau	113
4.6.5.1	Matériau massif	113
4.6.5.2	Polycristaux à nanograins	114
4.6.5.3	Nano-objets	115
4.7	Conclusion	115
5	Cuivre et Nickel : plasticité par maclage	117
5.1	Mécanismes de plasticité	119
5.1.1	Orientation $\langle 010 \rangle$	119
5.1.2	Orientation $\langle 111 \rangle$	121
5.1.3	Orientation $\langle 211 \rangle$	123
5.2	Analyses des résultats obtenus	123
5.3	Effet du matériau sur l'évolution de la densité des dislocations	127
5.4	Conclusion	130
6	Effet de taille	135
6.1	Premiers mécanismes de plasticité	137
6.1.1	Nanoparticule de 20 nm	137
6.1.2	Nanoparticule de 8 nm	137
6.1.3	Nanoparticule de 4 nm	141
6.1.4	Nanoparticule de 50 nm	143

6.1.5	Nanoparticule de 80 nm	143
6.1.6	Effet de la structure atomique de la surface de contact	145
6.2	Déformation sévère	148
6.3	Conclusion	152
	Conclusion	153
	Liste des tableaux	158
	Table des figures	167
	Bibliographie	184

Abbreviations

FIB	<i>Focused Ion Beam</i> , Sonde à faisceau focalisé
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique à Transmission
JM	Joint de Macle
CNA	<i>Common Neighbor Analysis</i> , Analyse du voisinage commun
CFC	Cubique Faces Centrées
HCP	<i>Hexagonal Compact Arrangement</i> , pour structure hexagonale compacte
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic / Molecular Massively Parallel Simulation</i>
E.A.M	<i>Embedded Atom Method</i>
G.S.F	<i>Generalized Stacking Fault</i>
OVITO	<i>Open Visualization TOol</i>
CSP	<i>Central Symetry Parameter</i>
DXA	<i>Dislocation Extraction Algorithm</i>
E_{np}	Module d'Young de la nanoparticule
E_{∞}	Module d'Young du matériau massif
G.B.	<i>Grain Boundary</i> , joint de grain
γ_{isf}	Energie de défaut d'empilement intrinsèque
γ_{usf}	Energie de défaut d'empilement instable
γ_{utf}	Energie de défaut de macle instable

Introduction

La plasticité des métaux de structure cubique faces centrées a été intensément étudiée par le passé, ce qui a permis d'atteindre un excellent niveau de compréhension des mécanismes élémentaires sous-jacents, comme par exemple la mobilité et l'interaction des dislocations [Nabarro, 1967, Hirth et Lothe, 1982]. Ce vaste domaine de recherche a toutefois fait l'objet d'un renouveau sans précédent il y a une quinzaine d'années, grâce au développement de dispositifs expérimentaux permettant de sonder les propriétés mécaniques des matériaux à l'échelle sub-micronique, voire nanométrique plus récemment. En 2004, Uchic et ses collaborateurs ont ainsi publié une étude de la déformation en compression de micro-piliers de différents métaux, mettant en évidence un comportement radicalement différent de ce qui était connu pour les matériaux massifs [Uchic *et al.*, 2004]. Ils ont montré que du fait des dimensions réduites des systèmes testés, la plupart des mécanismes de déformation plastique ne peuvent s'activer, et la résistance à la plasticité devient très élevée et proportionnelle aux dimensions. Ce résultat spectaculaire a suscité un engouement considérable dans la communauté scientifique, et le nombre d'études dédiées aux propriétés mécaniques aux petites échelles a littéralement explosé.

Ces travaux sont généralement focalisés sur des systèmes à une dimension de types nanopiliers ou nanofils, lesquels constituent le prolongement naturel aux petites échelles de l'éprouvette utilisée pour les tests mécaniques traditionnels. En parallèle, la relation entre propriétés mécaniques et échelle nanométrique a également été largement étudiée pour des systèmes à deux dimensions, comme les films minces. Il peut donc paraître surprenant que la troisième classe de systèmes, ceux à zéro dimension comme par exemple les nanoparticules, n'ait pour l'instant pas

bénéficié d'une attention aussi soutenue. L'explication la plus probable est la difficulté d'arriver à mener des expériences de déformation de manière aussi contrôlée que pour les systèmes à une et deux dimensions nanométriques.

Les propriétés des nanoparticules ont été, et sont toujours, énormément étudiées, du fait d'un champ extrêmement vaste d'applications en nanotechnologie pour la biochimie, tribologie, médecine, cosmétique, électronique, agro-alimentaire, etc... Elles sont également centrales pour différents domaines émergents comme la plasmonique ou l'électronique moléculaire. Il est donc essentiel d'améliorer notre compréhension de leurs propriétés mécaniques selon un point de vue purement tourné vers les applications. Par ailleurs, d'un point de vue fondamental, la variété de formes possibles ainsi que le très grand ratio surface volume des nanoparticules permettent d'envisager la découverte de mécanismes originaux, comparés à l'état de l'art pour les systèmes à une et deux dimensions.

Les connaissances relatives aux propriétés mécaniques des nanoparticules concernent principalement les effets d'adhésion et de friction, ainsi que la déformation en régime élastique [Guo *et al.*, 2014]. Il n'existe par contre que très peu d'études sur la déformation plastique des nanoparticules. De même, les approches théoriques utilisées jusqu'à présent sont principalement basées sur l'utilisation de concepts dérivés de la mécanique classique, et le nombre de simulations numériques à l'échelle atomique, permettant une analyse fine des mécanismes de déformation activés, reste limité.

L'objectif de cette thèse est donc de combler, dans une certaine mesure, le manque de connaissances concernant les propriétés mécaniques des nanoparticules, en particulier dans le domaine plastique, par l'utilisation de simulations numériques de type dynamique moléculaire classique. Nous nous sommes en particulier concentrés sur des matériaux métalliques à structure cubique faces centrées, permettant ainsi de comparer les résultats obtenus pour des nanoparticules avec ceux pour des systèmes massifs ou à une dimension, qui sont bien établis dans la littérature. Le plan de cette thèse s'établit comme suit. Après un premier chapitre décrivant l'état de l'art, les méthodes de calculs et d'analyse employées au cours de ce travail sont

détaillées dans le second chapitre. Un troisième décrit nos résultats concernant les propriétés élastiques des nanoparticules. Dans le quatrième chapitre, les mécanismes de plasticité de nanoparticules d'aluminium sont détaillés et expliqués. Le cinquième regroupe les travaux réalisés pour des nanoparticules de cuivre et de nickel. Enfin, dans le dernier chapitre de résultats, nous nous intéressons à l'influence de la taille sur la plasticité des nanoparticules. Les conclusions principales de ce travail sont rappelées dans une conclusion générale, qui propose également des pistes pour poursuivre nos travaux de recherche.

Chapitre 1

Analyse bibliographique

Ce chapitre présente un état de l'art concernant le comportement mécanique des nanoparticules.

Quelques éléments de revue concernant les nanopiliers et nanofils sont tout d'abord brièvement présentés. L'élasticité des nanoparticules est ensuite abordée sous différents aspects.

Enfin, les études portant sur les mécanismes de plasticité de nanoparticules facettées, cubiques, et sphériques sont analysées.

On appelle nanomatériau tout matériau dont au moins une phase présente une dimension nanométrique. Ces systèmes ont fait l'objet d'importantes recherches au cours des dernières décennies du fait de leur propriétés particulières (voir [Guo *et al.*, 2014] par exemple). Ainsi, des nanomatériaux tels que les nanopiliers, les nanofils (définis usuellement comme de diamètre plus faible que les nanopiliers, et avec un rapport d'aspect plus élevé), les nanoparticules, les films minces, ou les polycristaux à nanograins, représentent un fort potentiel dans de nombreux secteurs industriels : l'aéronautique, l'industrie automobile, l'énergie, la médecine, etc... Les nanomatériaux sont ainsi vus comme des matériaux d'avenir. On peut les retrouver aussi bien dans des applications de haute technicité comme la fabrication d'un matériau haute performance pour l'aéronautique, que dans des applications plus proches du quotidien telles que les balles de tennis.

Dans bien des domaines – optique, électronique, électrochimie, magnétisme, ou mécanique pour ne citer que quelques exemples – les nanomatériaux peuvent présenter des propriétés différentes, voire très différentes, du matériau massif homologue. Ces spécificités sont généralement liées ou expliquées soit par le faible volume – on parle dans certains cas de confinement, soit par le grand rapport surface/volume (ou interface/volume). De plus, il est important de noter que la gamme de tailles pour laquelle on constate des propriétés propres à l'effet "nanométrique" dépend fortement de la propriété étudiée. Concernant les propriétés mécaniques, il est d'usage de considérer des longueurs comprises entre 1 et 1000 nm.

Concernant le comportement mécanique des nanomatériaux, le volume des investigations est très variable. Si les nanopiliers et les nanofils ont fait l'objet d'un certain nombre d'études, il n'en va pas de même pour les nanoparticules. Concernant l'élasticité, pour ces dernières, la bibliographie actuellement disponible est assez large, mais dispersée et contradictoire. A contrario, la plasticité reste beaucoup plus méconnue.

1.1 Nanopiliers, Nanofils : quelques éléments de revue bibliographique

Avant de se focaliser sur les nanoparticules, intéressons-nous quelque peu au comportement mécanique des nanopiliers et nanofils. Concernant plus particulièrement leurs propriétés élastiques, plusieurs tendances différentes ont été signalées.

Considérons le cas des nanofils, il a été constaté pour certains matériaux une diminution des modules élastiques avec la taille. Citons par exemple des nanofils de silicium (Si) [Zhu *et al.*, 2009] (diamètre : entre 15 et 66 nm), ou de nitrure de gallium (GaN) d'un diamètre compris entre 36 et 84 nm [Nam *et al.*, 2006], ou encore d'un diamètre compris entre 5 et 200 nm [Bernal *et al.*, 2010].

Au contraire, une augmentation des modules élastiques avec la taille est relevée pour des nanofils d'argent (Ag) – diamètre : 30 à 250 nm [Cuenot *et al.*, 2004], diamètre : 20 à 140 nm [Jing *et al.*, 2006], de tellure (Te) [Stan *et al.*, 2009] – diamètre : 20 à 150 nm, et d'oxyde de zinc (ZnO) – diamètre : 25.5 à 134.4 nm [Stan *et al.*, 2007], 5 à 412.9 nm [Agrawal *et al.*, 2008], 20 à 80 nm pour [Xu *et al.*, 2010], 4 à 400 nm [Asthana *et al.*, 2011], 1.95 à 17.5 nm [Wang *et al.*, 2010], et de 30 à 550 nm [Zheng *et al.*, 2010].

Enfin, [Wu *et al.*, 2005] n'ont constaté aucun effet sur le module élastique des nanofils en or (Au). On remarque donc qu'il n'y a pas de cohérence au niveau de la variation des propriétés élastiques en fonction de la taille des nanofils.

Concernant la limite à rupture, Brenner et al [Brenner, 1956, Brenner, 1958] a démontré la capacité des nanofils à supporter une contrainte à rupture plus élevée que celle des micro-fils (Cu, Ag et Fe), et ce quel que soit le diamètre.

Intéressons-nous maintenant aux nanopiliers, et à l'effet de taille sur leur limite élastique. Un intérêt important a été accordé aux essais de compression et de traction sur nanopiliers métalliques monocristallins [Jennings et Greer, 2011b, Aitken *et al.*, 2015, Lee *et al.*, 2009, Gu et Ngan, 2013]. Ces nanopiliers sont principalement fabriqués grâce à l'utilisation d'une

sonde ionique focalisée (FIB, Focused Ion Beam) [Uchic *et al.*, 2004, Dimiduk *et al.*, 2005], mais aussi au moyen d'autres techniques [Burek et Greer, 2009]. Ces résultats ont montré une augmentation significative de la limite élastique en comparaison du comportement du matériau massif homologue, conduisant ainsi au phénomène communément appelé « *smaller is stronger* ». Les premières compressions uniaxiales à petite échelle ont été introduites par [Uchic *et al.*, 2004]. Il est rapporté des forces de compression élevées obtenues par le FIB sur des micro-piliers de Ni. Les échantillons ont été testés à l'aide d'un dispositif de nanoindentation conventionnel, à ceci près que la pointe "pointue" de l'indenteur y est remplacée par une pointe d'indentation plate, permettant ainsi des essais de compression uniaxiale sur échantillon de très petite taille.

Faisant suite à ces premiers travaux, Greer et Nix ont développé cette méthodologie à la nano-échelle, où des nanopiliers monocristallins d'or ayant des diamètres inférieurs à 1 micron ont atteint des limites élastiques sans précédent, soit à peu près 50 fois plus élevées que celle du matériau massif.

D'autre part, des investigations ont été conduites sur l'effet du rapport de forme. Ainsi, des essais de traction ont été effectués sur des monocristaux de cuivre – diamètres de 500 nm à 8 μm , avec des rapports d'aspect compris entre 1 : 1 et 13,5 : 1, sous microscopie électronique à balayage (MEB) [Kiener *et al.*, 2008] d'une part, et sous microscopie électronique à transmission (MET) [Oh *et al.*, 2009] d'autre part (cf. figure 1.1).

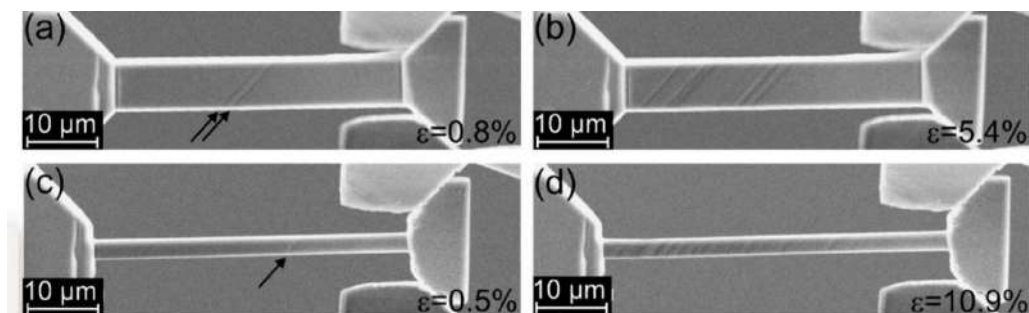


Figure 1.1 – Test de traction uniaxiale sur des micro-piliers de Cu avec différents rapports d'aspect fabriqué par FIB montrant l'initiation progressive de glissement.

Il apparaît alors que l'effet de taille en traction serait bien moins prononcé qu'en compression, et il est fortement dépendant du rapport d'aspect de l'échantillon [Dehm, 2009, Kiener *et al.*, 2008, Kiener *et al.*, 2009].

En outre, la relation entre la contrainte et la taille de l'échantillon est indépendante de la

technique de fabrication, ce qui implique que cette mise à l'échelle pourrait être universelle [Dou et Derby, 2009]. Il a ainsi été démontré que la résistance des nanocristaux avec leur taille suit une loi de puissance.

En fait, Dou et Derby [Dou et Derby, 2009] ont résumé les données de résistance à la compression de micro et nano-piliers monocristallins de Au [Volkert et Lilleodden, 2006, Kim et Greer, 2009, Lee *et al.*, 2009], Cu [Jennings *et al.*, 2010, Jennings et Greer, 2010, Jennings et Greer, 2011a], Ni [Frick *et al.*, 2008, Dimiduk *et al.*, 2005] et Al [Ng et Ngan, 2008a] et ont proposé l'existence d'une loi universelle de la forme :

$$\frac{\sigma_{rSS}}{\mu} = A\left(\frac{D}{b}\right)^{-n}, \quad (1.1)$$

où μ est le module de cisaillement, σ_{rSS} est la contrainte de cisaillement résolue sur le système de glissement $\langle 110 \rangle / \{111\}$, D est le diamètre du pilier, et b est la norme du vecteur de Burgers. Sur la base des données existantes pour Au, Cu, Al et Ni, l'exposant de mise à l'échelle n qui correspond le mieux aux données est d'environ 0,6.

La figure 1.2 montre un diagramme compilé des contraintes de cisaillement résolues normalisées par le module de cisaillement accordé sur le système de glissement en fonction du diamètre divisé par le vecteur de Burgers, pour des données concernant des nano-piliers CFC soumis à une compression ou une traction uniaxiale.

1.2 Comportement mécanique des nanoparticules

1.2.1 Élasticité des nanoparticules

On dispose d'une littérature assez fournie concernant l'élasticité des nanoparticules. L'ensemble des résultats tend à faire état d'un effet "nano" sans pour autant que l'effet de taille soit clairement caractérisé/expliqué.

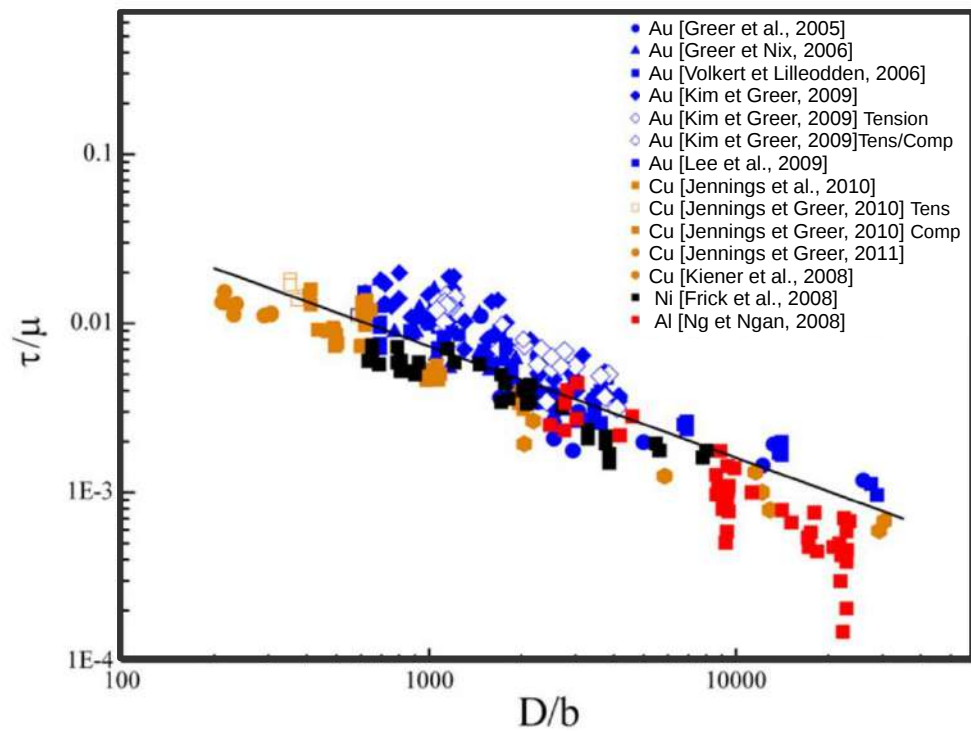


Figure 1.2 – Contraintes de cisaillement résolues normalisées par le module de cisaillement accordé sur le système de glissement en fonction du diamètre divisé par le vecteur de Burgers [Greer et De Hosson, 2011].

1.2.1.1 Modules élastiques des nanoparticules

Intéressons-nous tout d'abord aux modules élastiques des nanoparticules. [Clark *et al.*, 2005] ont conclu que le module de compressibilité décroît avec la taille de la nanoparticule pour du $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans une gamme de taille allant de 3 à 7 nm. A contrario, le module de compressibilité augmente quand la taille des particules décroît selon [Jiang *et al.*, 1998], toujours pour du $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (taille : 9 nm), mais aussi pour de l'or et de l'argent selon [Gu *et al.*, 2008] (taille : 30 nm pour l'or et 10 nm pour l'argent), et pour du sulfure de zinc selon [Gilbert *et al.*, 2006] (taille : entre 1,6 et 6,2 nm). Enfin, il n'a pas été relevé de tendance claire concernant les modules élastiques des nanoparticules de nickel (taille : 20 nm) [Rekhi *et al.*, 2001], et Fe (taille : 10 nm) [Chen *et al.*, 2001].

De plus, résultats expérimentaux et calculs théoriques ne semblent pas indiquer les mêmes seuils en terme d'effet de taille. Ainsi, les résultats expérimentaux suggèrent que la dépendance à la taille commence à environ 150 nm ou moins, alors que les simulations de dynamique moléculaire et les approches *ab initio* indiqueraient une transition en dessous de 15 nm [Li *et al.*, 2003, Sadeghian *et al.*, 2009, Sadeghian *et al.*, 2011].

Un des aspects étudiés pour répondre à cette incohérence apparente est la nature de la surface des nano-objets. La question se pose tout particulièrement pour des matériaux non métalliques tels que l'oxyde de zinc ZnO. Ainsi, les modules d'Young du ZnO pur (« pristine ») et du ZnO passivé par de l'hydrogène [Qi *et al.*, 2009] avaient été calculés en appliquant la méthode *ab initio* DFT. Ces deux matériaux ont donc la même composition, mais des surfaces différentes. Comme le montre la figure 1.3, des effets de taille opposés ont été constatés.

Un autre aspect pose question : la définition-même de la taille d'une nanoparticule (et plus largement d'un nano-objet). En effet, le volume de la nanoparticule peut considérablement varier selon la définition retenue, notamment pour les plus petites tailles, et avoir de fait un impact important sur les résultats obtenus en terme de modules élastiques. Ainsi, le module d'élasticité B ("Bulk modulus" ou module de compressibilité) peut être calculé selon l'équation d'état de

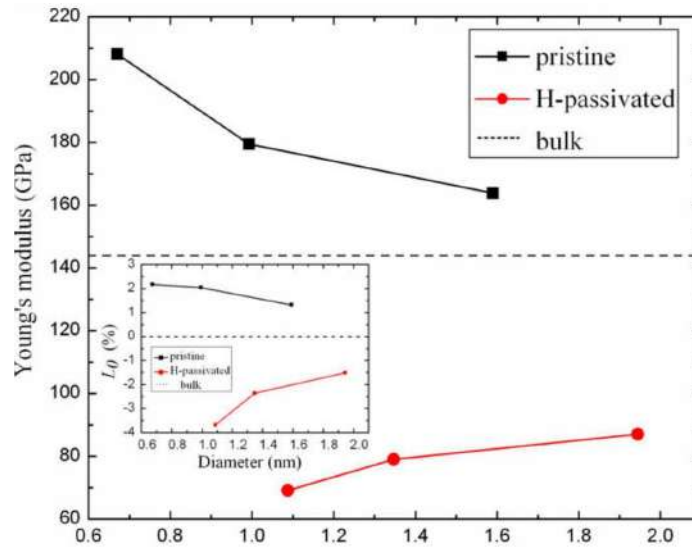


Figure 1.3 – Le module d'Young de nanofils de pristine et ZnO passivé par l'hydrogène, en fonction du diamètre D du nanofil. L'insert est le paramètre de maille à l'équilibre L_0 (exprimé en % de déformation par rapport au matériau massif) des deux types de nanofils. [Qi *et al.*, 2009]

Birch-Murnaghan [Birch, 1938, Murnaghan, 1944], c'est-à-dire en fonction de son volume V :

$$B = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (1.2)$$

D'autres études ont préféré une définition géométrique du volume, telle que par exemple celle utilisée dans [Cherian *et al.*, 2010] basée sur l'enveloppe convexe [Barber *et al.*, 1996] formée par les atomes les plus extérieurs produisant la structure. Enfin, [Wagner *et al.*, 2013] s'est appuyé sur une approche centrée sur la densité électronique pour définir le volume. Ce type d'approche présenterait l'avantage de pouvoir prendre en compte l'existence de liaison simple ou double dans l'effet de taille constaté.

D'autres aspects tels que les défauts de surface [Sadeghian *et al.*, 2011, Park *et al.*, 2009], la contrainte résiduelle de surface [Cuenot *et al.*, 2004, Wang et Li, 2007, Wang et Li, 2008, Miller et Shenoy, 2000, Sadeghian *et al.*, 2010], ou encore l'effet de la couche d'oxyde natif [Sadeghian *et al.*, 2010, Jing *et al.*, 2006, Wang *et al.*, 2008], ont été investigués sans permettre de clairement statuer sur les différences constatées, notamment en terme de seuil d'effet

de taille, entre approches expérimentales et numériques.

1.2.1.2 Détermination du module d'Young dans le cas de nanoparticules sphériques

La forme sphérique est fréquemment rencontrée pour les nanoparticules. Pour autant, elle nécessite un traitement particulier pour le calcul du module d'Young. Il est tout d'abord nécessaire de faire des estimations de la surface qui supporte la charge appliquée. Dans ce cadre, la première modélisation de la surface de contact est la théorie de Hertz [Johnson, 1974]. Ce modèle considère le contact sphère/plan comme ponctuel, et pour de faibles déformations. Il permet de définir l'aire de contact entre les solides en fonction de la sollicitation exercée, ainsi que le déplacement δ relatif entre les deux solides. Le rayon de contact Hertzien a_H est :

$$a_H^2 = \frac{1}{2}R\delta. \quad (1.3)$$

Après une déformation suffisante, la sphère peut être approchée par un cylindre, le modèle cylindrique ainsi appliqué pour déterminer le rayon de contact [Mook *et al.*, 2007] donne :

$$a_c^2 = \quad 4$$

nanoparticule. La valeur de cette contrainte diminue avec la distance à la surface, selon une loi puissance inverse avec un exposant d'environ 0,68 (Figure 1.6).

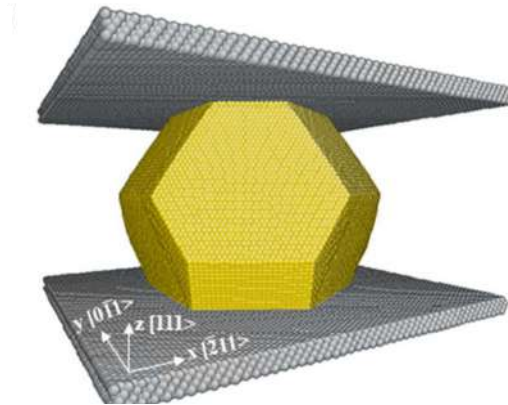


Figure 1.4 – Configuration atomique de la simulation de compression axiale en dynamique moléculaire d'une nanoparticule d'or de hauteur 4,9 nm. [Mordehai *et al.*, 2011b].

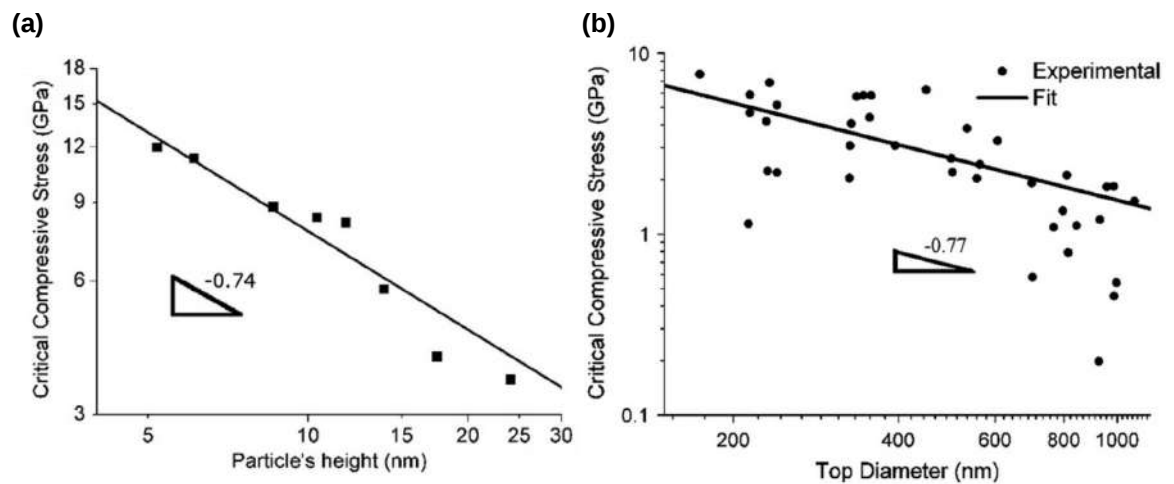


Figure 1.5 – Contrainte σ_c à l'apparition du premier événement plastique en fonction de la taille de la nanoparticule : (a) résultats obtenus par dynamique moléculaire, (b) mesures expérimentales. [Mordehai *et al.*, 2011b].

Enfin, [Feruz et Mordehai, 2016] présentent une étude de l'effet de taille sur la limite élastique sur cinq matériaux différents ayant une structure cristallographique CFC, une géométrie de type polyèdre de Wulff [Landefeld *et al.*, 2012], et soumis à une compression axiale selon [111]. Il est alors constaté une dépendance à la taille respectant une même loi puissance dont le pré-facteur dépend du matériau considéré (Équation 1.1).

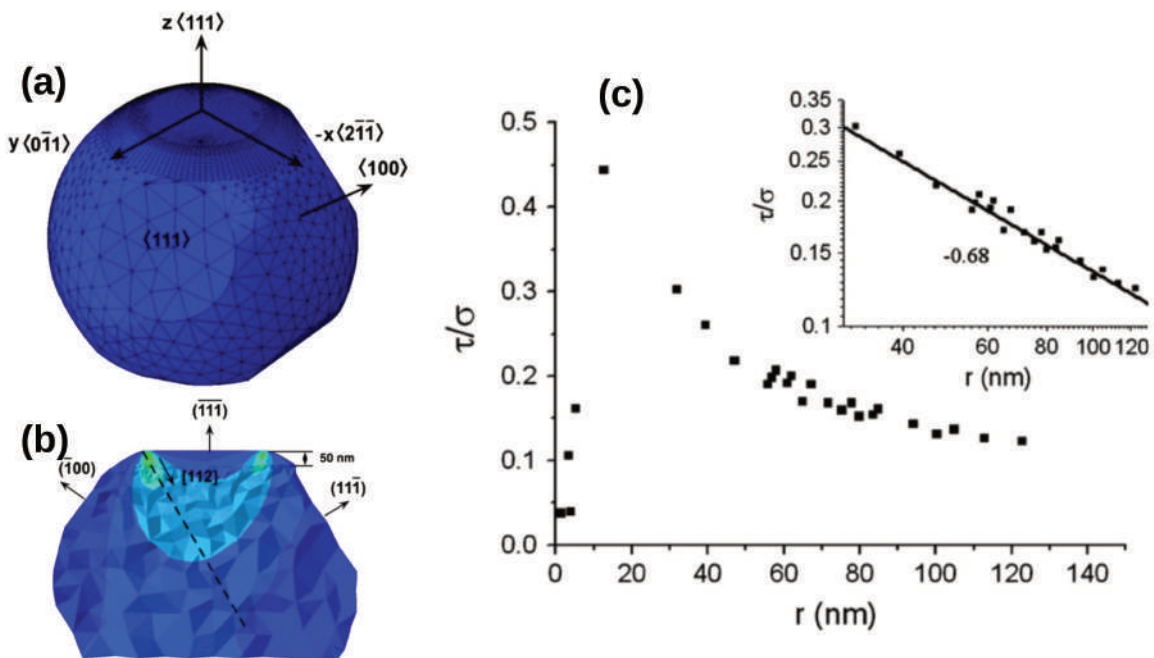


Figure 1.6 – Analyse tridimensionnelle par éléments finis d'une particule d'or. (a) Géométrie du modèle réalisée d'après les informations extraites des images MEB. (b) Champ de contraintes de von Mises selon un plan de coupe x-y du cristal. La ligne pointillée indique un plan $(11\bar{1})$ dans la direction $[112]$. (c) Contrainte de cisaillement résolue, normalisée par la contrainte de compression, en fonction de la distance à la surface le long d'une direction $[112]$. Dans l'insert : dépendance de la contrainte à la distance de la surface, reportée en coordonnées logarithmiques. [Mordehai *et al.*, 2011b].

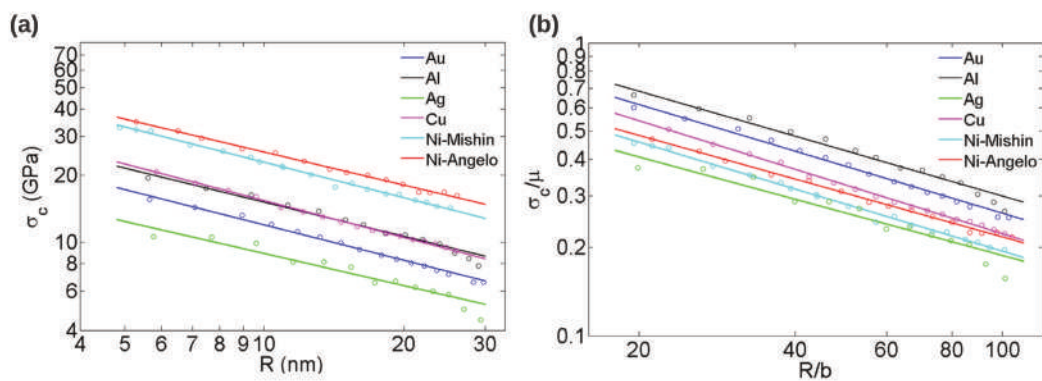


Figure 1.7 – (a) Contrainte de compression critique en fonction de la hauteur des nanoparticules dans la simulation MD. Les cercles indiquent les résultats MD et les lignes correspondent à la loi de la puissance. (b) La contrainte est normalisée par le module de cisaillement et la hauteur des particules est normalisée par le vecteur de Burgers. [Feruz et Mordehai, 2016].

En terme d'approche expérimentale, notons les travaux de Maaß [Maaß *et al.*, 2012] qui a effectué des essais de compression axiale à l'aide d'un nanoindenteur conventionnel équipé d'une pointe d'indentation plate sur des nanocubes de Ni₃Al. Il a défini la taille comme étant le diamètre du cercle ayant une surface équivalente à celle des nanocubes de taille similaire, ce qui entraîne une incertitude de mesure (Figure 1.8). Les données extraites des observations MEB montreraient une faible dépendance à la taille de la contrainte à limite élastique (Figure 1.8). En revanche, les données obtenues par FIB révèlent plus clairement un effet de taille. Les résultats obtenus seraient ainsi en accord avec les approches théoriques disponibles sur la limite d'élasticité des nanopiliers de Ni₃Al sans défauts [Zuo et Ngan, 2006].

Par ailleurs, [Yu *et al.*, 2015] présentent également une étude à la fois expérimentale et numérique de compression de nanoparticules, mais sur un matériau présentant une structure hexagonale compacte (HC) : le magnésium (Mg). Les compressions ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET). Il a été constaté que la contrainte à la limite élastique (σ_y) diminue avec l'augmentation de la taille suivant une loi de puissance $\sigma = AD^{-n}$. La valeur du coefficient n serait de $\approx 0,6$, soit une valeur proche de celles obtenues pour des nanoparticules CFC.

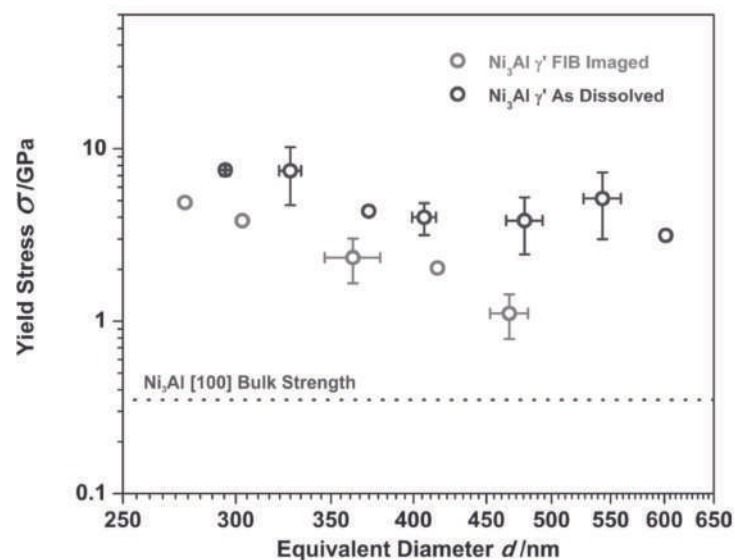


Figure 1.8 – La contrainte à la limite élastique en fonction du diamètre équivalent révélerait un effet de taille pour les nanocubes de Ni₃Al : la tendance est plus nette sur les données issues des analyses FIB que sur celle issues des données MEB [Maaß *et al.*, 2012].

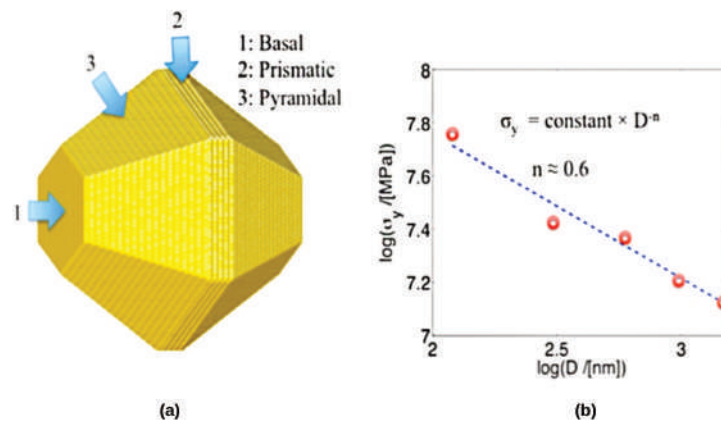


Figure 1.9 – (a) Nanoparticule de Mg soumise à compression uniaxiale en dynamique moléculaire. (b) La contrainte de nucléation de la première dislocation, i.e. la contrainte à limite élastique, σ_y , augmente lorsque la taille de nanoparticule D diminue selon une loi puissance. [Yu *et al.*, 2015].

1.2.2 Plasticité des nanoparticules

1.2.2.1 Bref rappel de la plasticité des métaux CFC

La limite élastique est définie comme la contrainte la plus faible nécessaire pour obtenir une déformation plastique. En considérant que la déformation plastique correspond au glissement de plans cristallins les uns par rapport aux autres avec une distance au moins égale à la distance interatomique, Frenkel a déterminé la limite élastique théorique de cisaillement. Les valeurs calculées sont assez grandes par rapport à celles obtenues expérimentalement. Cela a été interprété par le fait que le mécanisme réel implique des défauts de structure, les dislocations, non prises en compte dans le mécanisme idéalisé. Les dislocations génèrent un champ de déplacement relatif entre les deux moitiés du cristal qui facilite le cisaillement de la maille, désigné par le vecteur \vec{b} , appelé vecteur de Burgers. Ce vecteur de Burgers correspond au défaut de fermeture d'une boucle fictive autour de la dislocation lorsqu'on compare la configuration initiale du cristal sans dislocation et la configuration finale qui inclut la présence de la dislocation. Suivant la direction du vecteurs de Burgers, on aura la formation d'une dislocation « coin » si le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation, une dislocation « vis » si le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation et mixte dans les cas intermédiaires.

Une dislocation coin peut glisser uniquement dans le plan qui contient sa ligne alors qu'une dislocation « vis » peut changer de plan de glissement, en passant d'un plan $\{111\}$ à un autre. On appelle ceci le mécanisme de glissement dévié.

Dans les cristaux CFC, la plus courte séparation interatomique est $1/2\langle 110 \rangle$. On qualifie les dislocations ayant un vecteur de Burgers de ce type de dislocations parfaites. Cependant, ces dislocations parfaites sont rarement observées dans les matériaux CFC. Ces dislocations parfaites peuvent se dissocier dans leurs plans de glissement $\{111\}$ en deux partielles de Shockley $1/6\langle 211 \rangle$, lesquelles sont beaucoup plus souvent observées dans les métaux CFC que les dislocations parfaites.

Afin de comprendre pourquoi les dislocations parfaites dans les matériaux CFC ont tendance à se dissocier en deux dislocations partielles, il est important de regarder l'énergie de déformation d'une dislocation. En négligeant l'énergie du coeur de dislocation, l'énergie de la dislocation sera proportionnelle au carré du vecteur de Burgers de la dislocation. D'après la loi de Frank, une dislocation parfaite, de vecteur de Burgers \vec{b} , peut être dissociée en deux dislocations partielles de vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 si $\|\vec{b}\|^2 > \|\vec{b}_1\|^2 + \|\vec{b}_2\|^2$. Dans une structure CFC, de paramètre de maille a ,

— la norme $\|\vec{b}\|^2$ d'une dislocation parfaite, de vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, est égale à :

$$\frac{a^2}{4}(1^2 + 1^2 + 0^2) = \frac{a^2}{2}; \quad (1.14)$$

— la norme $\|\vec{b}\|^2$ d'une dislocation partielle, de vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{2} \langle 211 \rangle$, est égale à :

$$\frac{a^2}{36}(2^2 + 1^2 + 1^2) = \frac{a^2}{6}. \quad (1.15)$$

Il est donc clair, sur le plan énergétique, qu'une dislocation parfaite a tendance à se dissocier en deux dislocations partielles de Shockley. Cependant, la séparation des deux partielles crée un défaut d'empilement avec une énergie par unité de surface, notée γ_s , comprise entre quelques dizaines ou centaines de mJ.m^{-2} .

Une conséquence du mode de dissociation, et des différents mouvements des dislocations, est en

fait l'interaction avec d'autres dislocations. Parmi les types de réactions possibles, on peut citer les interactions entre deux dislocations appartenant à des systèmes de glissement coplanaires, pour former en conséquence une jonction glissile. Dans le cas de plans de glissement non coplanaires, les dislocations partielles peuvent s'intersecter pour former des jonctions sessiles. Ces types de jonctions peuvent être un obstacle pour les autres dislocations. La condition énergétique de formation de ce type de jonction (critère de Frank) stipule que pour que deux dislocations de vecteurs de Burgers \vec{b}_1 et \vec{b}_2 puissent s'intersecter, il faut que l'énergie de la jonction après la recombinaison soit inférieure à la somme des énergies élastiques des deux dislocations avant leur intersection (équation 1.16).

$$(b_1 + b_2)^2 < (b_1^2 + b_2^2) \quad (1.16)$$

Par ailleurs, pour déterminer les systèmes de glissement activés au cours d'un essai de compression, on peut appliquer la loi de Schmid. A noter que la loi de Schmid n'est valable que dans le cas d'un monocristal, ce qui sera le cas tout au long de notre étude. Ce facteur de Schmid est défini par la projection de la contrainte appliquée σ sur chaque système de glissement, encore appelée la cission résolue τ . Le système de glissement qui est activé en premier est celui qui possède le plus grand facteur de Schmid (la valeur maximale étant 0.5). A l'inverse, le système de glissement qui a un facteur de Schmid nul correspond au plan de glissement où le vecteur de Burgers est perpendiculaire (ou parallèle) à l'axe de déformation. Autrement dit, plus le facteur de Schmid se rapproche de zéro, plus l'activation du système de glissement correspondant sera faible ou nulle au premier stade de la déformation plastique. Ces systèmes de glissement ayant des facteurs de Schmid nuls ou très faibles peuvent s'activer plus tardivement au cours de la compression suite à des modifications locales de l'orientation cristallographique.

Connaissant la direction de la contrainte appliquée et les systèmes de glissement de la structure CFC, c'est-à-dire, connaissant les plans de plus grande densité atomique et les directions de glissement préférentielles (les vecteurs de Burgers de dislocations partielles et parfaites), on peut déterminer les facteurs de Schmid pour ces différents systèmes et prévoir ainsi le nombre de systèmes de glissement activés. Ils sont déterminés pour chaque orientation testée dans cette

étude (cf. tableau 1.1).

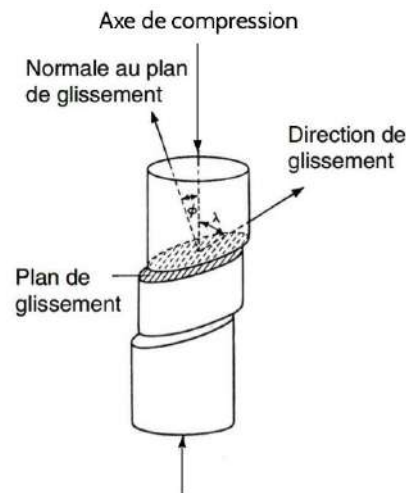


Figure 1.10 – Illustration de la loi de Schmid en compression uni-axiale, d'après Hosford [Hosford, 1993].

Compression uniaxiale selon l'orientation cristallographique [123]												
Plan	(111)			(111)			(111)			(111)		
Direction	[211]	[112]	[121]	[112]	[121]	[211]	[112]	[121]	[211]	[112]	[121]	[211]
Facteur de Schmid	0.30	0.30	0.0	0.24	0.27	0.03	0.34	0.13	0.47	0.0	0.0	0.0
Compression uniaxiale selon l'orientation cristallographique [010]												
Plan	(111)			(111)			(111)			(111)		
Direction	[211]	[112]	[121]	[112]	[121]	[211]	[112]	[121]	[211]	[112]	[121]	[211]
Facteur de Schmid	0.24	0.24	0.47	0.24	0.47	0.24	0.24	0.47	0.24	0.24	0.47	0.24
Compression uniaxiale selon l'orientation cristallographique [1-1-1]												
Plan	(111)			(111)			(111)			(111)		
Direction	[211]	[112]	[121]	[112]	[121]	[211]	[112]	[121]	[211]	[112]	[121]	[211]
Facteur de Schmid	0.31	0.16	0.16	0.31	0.16	0.16	0.0	0.0	0.0	0.16	0.31	0.16
Compression uniaxiale selon l'orientation cristallographique [211]												
Plan	(111)			(111)			(111)			(111)		
Direction	[211]	[112]	[121]	[112]	[121]	[211]	[112]	[121]	[211]	[112]	[121]	[211]
Facteur de Schmid	0.31	0.16	0.16	0.08	0.39	0.31	0.0	0.0	0.0	0.39	0.08	0.31
Compression uniaxiale selon l'orientation cristallographique [1-20]												
Plan	(111)			(111)			(111)			(111)		
Direction	[211]	[112]	[121]	[112]	[121]	[211]	[112]	[121]	[211]	[112]	[121]	[211]
Facteur de Schmid	0.19	0.05	0.24	0.42	0.42	0.0	0.42	0.42	0.0	0.05	0.24	0.19

Table 1.1 – Les facteurs de Schmid pour les différentes dislocations partielles et les différentes orientations testées dans le cadre de notre étude.

1.2.2.2 Plasticité des nano-objets

Polycristaux à nanograins et nano-objets ont en commun une cellule élémentaire – le nano-grain dans le premier cas, le nano-objet dans le second – de très faible volume. Ils se distinguent

en revanche par l'existence (ou l'absence) de joints de grains ou de surfaces libres. Ainsi, les nano-objets s'écrasent potentiellement plus tardivement, les dislocations s'échappant au travers des surfaces libres. Citons, à titre d'exemple, les marches de surface observées dans le cas de piliers par exemple (figure 1.11), montrant bien les traces de dislocations échappées à ce niveau [Uchic *et al.*, 2004]. Ainsi, des matériaux réputés fragiles peuvent devenir ductiles dès lors qu'ils sont sous forme de nano-objet [Michler *et al.*, 2007, Thilly *et al.*, 2012]. La surface joue donc un rôle majeur dans le contrôle de la déformation plastique des nano-objets.



Figure 1.11 – Image MEB d'un nanopilier de Ni de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre après la compression. La flèche pointe les marches laissées en surface par les dislocations échappées. [Uchic *et al.*, 2004].

Hirel, afin de mieux comprendre l'impact des défauts surfaciques sur l'initiation de plasticité, a proposé une modélisation atomistique des défauts surfaciques [Hirel, 2008]. Il a montré que la marche concentre localement la contrainte, provoquant la nucléation de dislocations à partir de cette marche de surface, jouant ainsi un rôle important dans l'initiation de la plasticité. Il s'est également intéressé aux paramètres influant potentiellement sur la nucléation de la première dislocation, tels que la température, l'état de surface, la géométrie de la surface (hauteur de la marche), l'orientation cristallographique ou la vitesse de déformation. Il est apparu que les niveaux de contrainte critique nécessaires pour faire apparaître la première dislocation augmentent avec l'augmentation de la hauteur de marche [Brochard *et al.*, 2010]. Ce résultat surprenant est associé à l'existence de deux régimes particuliers :

- pour une faible hauteur de marche, les effets locaux dominent,
- pour une grande hauteur de marche, la concentration de contrainte a l'avantage. Hirel a

également déterminé l'énergie d'activation et le rayon critique pour la formation de dislocations à partir du défaut surfacique [Hirel, 2008, Hirel *et al.*, 2008].

Dans la suite de ce chapitre, on va s'intéresser principalement aux nanoparticules de forme sphérique, mais aussi à d'autres géométries comme les nanocubes, ou les nanoparticules facet-tées.

1.2.2.3 Plasticité des nanoparticules sphériques

Gerberich a été parmi les premiers à réaliser des observations relatives à la plasticité de nanoparticules sphériques, en effectuant une compression axiale sur des nanosphères d'or et de silicium [Corcoran *et al.*, 1997, Gerberich *et al.*, 2003]. Il a alors été constaté que la courbe charge-déplacement, relevée lors de tests de compression axiale, présente des paliers (figure 1.12). Ceux-ci sont associés à des événements plastiques tels que potentiellement la nucléation et le mouvement des dislocations. La déformation n'est alors pas réversible, la nanoparticule ne retrouve pas sa forme initiale après décharge. Il s'agissait là des premiers résultats expérimentaux marquant l'existence de phénomènes plastiques au sein de nanoparticules.

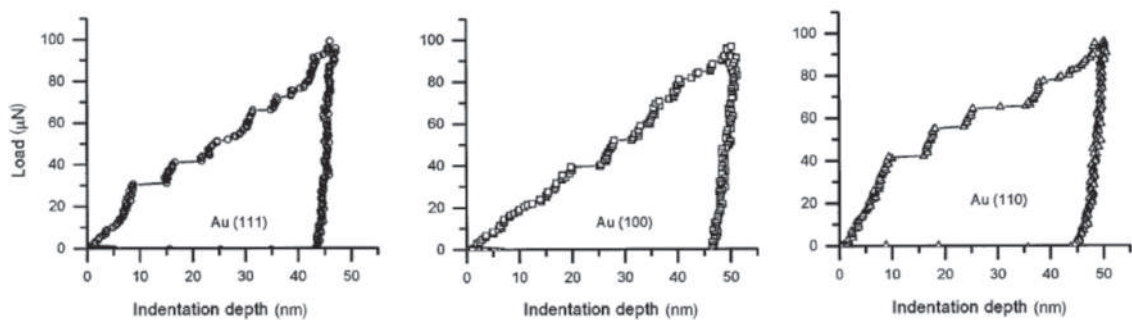


Figure 1.12 – Courbes charge-déplacement typiques pour des monocristaux d'or selon trois orientation cristallographique [111], [100] et [110] [Corcoran *et al.*, 1997].

Gerberich [Gerberich *et al.*, 2003] avait alors formulé une hypothèse en terme de mécanisme de plasticité : les dislocations étaient supposées apparaître à la surface de la nanoparticule, près

de la zone de contact, et se déplacer selon un cylindre de dislocation (Figure 1.13).

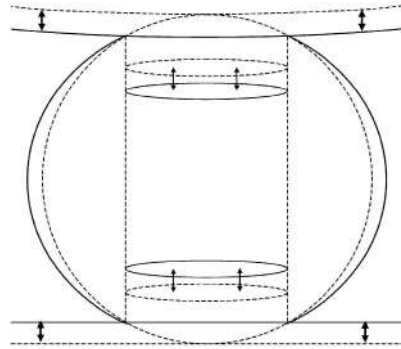


Figure 1.13 – Modèle de nucléation de dislocations lors de la compression axiale d'une nanoparticule de silicium [Gerberich *et al.*, 2003].

Par la suite, Gerberich et son équipe se sont attachés à présenter des observations des nanoparticules pendant les compressions axiales. Pour cela, ils ont utilisé un montage de nanoindentation sous microscopie électronique en transmission (MET) afin de caractériser la déformation plastique [Deneen *et al.*, 2006, Deneen Nowak *et al.*, 2007, Mook *et al.*, 2007, Nowak *et al.*, 2009, Nowak *et al.*, 2010]. Comme on peut le constater sur la figure 1.14, la nanoparticule devient plus foncée sous chargement, marquant ainsi l'effet du champ de contraintes en terme de déformation. Dans un premier temps (étapes a, b et c du chargement), les effets de la contrainte appliquée disparaissent lors de la décharge de la nanoparticule (Figure 1.14 (I)). On est resté dans le domaine élastique. En revanche, pour une compression plus poussée (étapes d, e et f du chargement - Figure 1.14 (II)), l'effet de la contrainte est plus marqué et irréversible. A noter que les zones plus sombres dénotant le champ de contrainte tendent à s'éclaircir sur les dernières images, signe qu'il y a eu rupture de la nanoparticule.

De plus, Gerberich et son groupe ont, dans un premier temps, rapporté un phénomène de plasticité inverse après plusieurs cycles de chargement [Gerberich *et al.*, 2003, Gerberich *et al.*, 2005]. Il convient de mentionner que ces travaux utilisent une approche ne permettant pas de contrôler la présence de défauts préexistants dans la nanoparticule, ni l'orientation cristallographique de la nanoparticule par rapport à l'axe de chargement. Mook [Mook *et al.*, 2007] et Deneen [Deneen *et al.*, 2006] ont par la suite procédé à d'autres tests

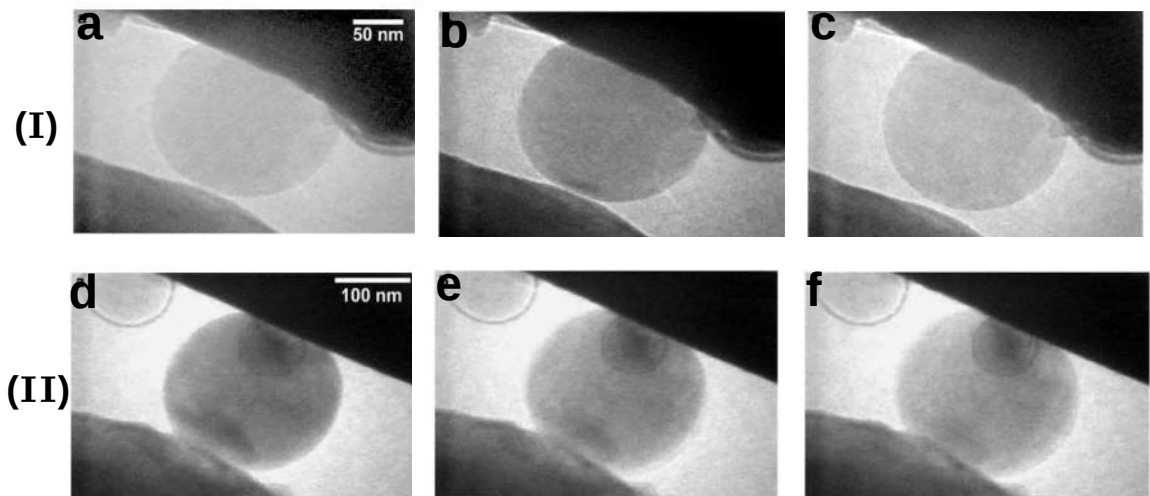


Figure 1.14 – (I) Chargement élastique d'une nanoparticule de silicium : a) Avant chargement, b) Particule chargée, c) Après décharge. (II) Chargement plastique, jusqu'à la rupture, d'une nanoparticule de silicium : d) juste avant la rupture, e) f) après l'événement de rupture [Deneen *et al.*, 2006].

de compression sous MET. Un chargement cyclique a été à nouveau appliqué, comme dans [Gerberich *et al.*, 2003, Gerberich *et al.*, 2005], mais il n'est alors plus fait état de plasticité inverse.

Dans le cadre de l'étude de nanoparticules de forme sphérique, il convient de noter les travaux de Bian et Wang [Bian et Wang, 2013] qui ont proposé une étude par dynamique moléculaire analysant les mécanismes de déformation plastique d'une nanoparticule sphérique de cuivre de 20 nm de diamètre. La courbe charge-déformation présente des petites chutes de charge liées aux nucléations des dislocations. Le premier événement plastique détecté est la nucléation de dislocations partielles de Shockley à partir du bord de contact. Ces boucles de dislocation se développent ensuite sur les quatre systèmes de glissement, et s'intersectent pour former quatre dislocations stair-rod. Ces dislocations forment les quatre arêtes d'une pyramide.

De la même manière, on détecte la nucléation de nouvelles dislocations partielles à partir du bord de la deuxième couche atomique. Lorsque la deuxième couche atomique est à son tour aplatie, une autre structure plus grande, de type pyramide, est formée au-dessus de la petite. Au fur et à mesure de la compression, des nouvelles dislocations sont nucléées à la pointe de la pyramide extérieure. Ces dislocations se propagent à travers la nanoparticule jusqu'à

s'échapper par les surfaces libres. Après cette première étape de l'initiation de la plasticité et avec la continuation du processus de compression, le mécanisme de déformation passe d'une déformation par dislocation au mécanisme de déformation par maclage, ce dernier devenant le mécanisme de déformation principal au stade de compression sévère.

Bian [Bian *et al.*, 2014] a également effectué des simulations de DM sur des nanoparticules initialement maclées. Le but était alors de déterminer l'influence de l'orientation des joints de macles (JM) par rapport à la direction de l'application de chargement, ainsi que celle de l'espacement des joints de macles, sur les mécanismes de durcissement des nanoparticules. Les résultats montrent (Figure 1.15) que quand l'angle entre le plan des joints de macles et le plan de compression passe de 0° à 75° , le renforcement de JM diminue et augmente quand l'angle de l'inclinaison se rapproche. Par contre, quand l'angle de l'inclinaison approche de 90° , le renforcement des JM diminue. De manière correspondante, le mécanisme de déformation plastique passe de l'intersection des dislocations avec le JM au glissement parallèle au JM. Aussi, le renforcement de JM augmente avec la diminution de l'espacement entre JM jusqu' à atteindre son maximum pour une valeur d'espacement critique.

Intéressons-nous maintenant à une étude portant sur des systèmes plus complexes. Une simulation DM [Zheng *et al.*, 2009] a été effectuée pour étudier une nanoparticule de type cœur/coquille Cu/Ag. Les simulations montrent la nucléation de quatre dislocations partielles à partir de la limite de phase, dans laquelle tous les atomes sont en structure HCP. Par contre, il y a juste une seule dislocation qui domine et les autres dislocations ont fléchi et rétréci. La nucléation des dislocations au niveau des joints de phase a été expliquée par la concentration de contraintes à cet endroit.

Une seule dislocation se propage à travers la nanoparticule et laisse derrière elle un défaut d'empilement (Figure 1.16). De nouvelles dislocations sont ensuite émises au niveau de la limite de phase. Ces dislocations glissent le long des défauts d'empilement pour former des macles. Cette étude conclut donc logiquement que la limite de phase peut servir comme une source de dislocation, du fait de la concentration de contraintes à cet endroit.

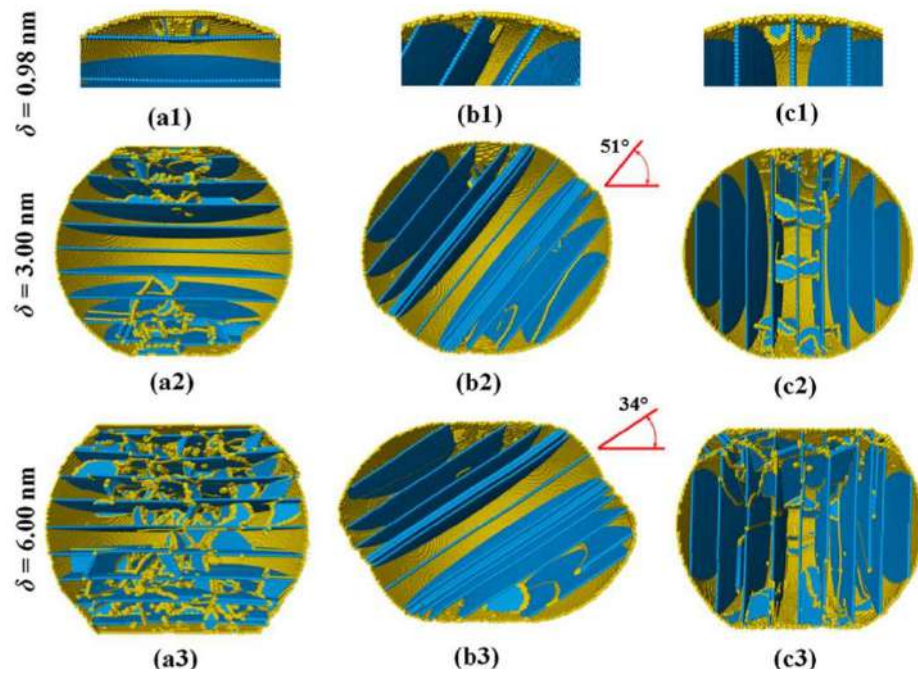


Figure 1.15 – Structures de défauts atomiques à l'intérieur de la nanosphère maclée sous différentes directions de chargement. Les atomes sont colorés par l'analyse du voisinage commun, et ceux en réseau CFC parfait ne sont pas affichés. Schéma de coloration : jaune pour les atomes à la surface, ligne de dislocation ou autres défauts et bleu pour les atomes dans les joints de macle ou les défauts d'empilement.

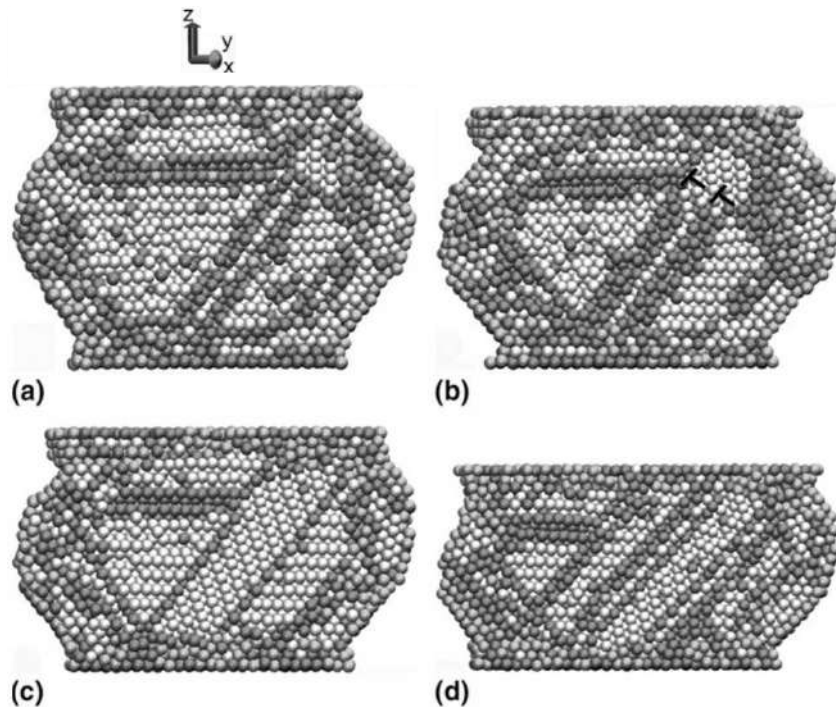


Figure 1.16 – Mouvement des dislocations dans les NP de type cœur/coquille de Cu/Ag (cœur de 6 nm et coquille de 1 nm). (a) Le mouvement des dislocations a laissé des défauts d'empilement sur deux couches atomiques. (b) Les dislocations antiparallèles glissent le long des défauts d'empilement. (c) Des formes maclées dans le cœur de Cu. (d) Plus de défauts parallèles. Les atomes sont colorés selon l'analyse du voisinage commun (CNA, Common Neighbor Analysis). Le blanc correspond aux atomes CFC, le noir aux atomes HCP, les couleurs demi-teintes aux autres défauts d'empilement. Une seule ligne d'atomes HCP correspond à un joint de macle; deux lignes HCP adjacentes correspondent à des défauts d'empilement intrinsèques. [Zheng *et al.*, 2009].

1.2.2.4 Plasticité des nanoparticules facettées

Mordehai et son groupe [Mordehai *et al.*, 2011b] se sont basés à la fois sur l'expérience et sur les simulations numériques (dynamique moléculaire/éléments finis) pour étudier les propriétés mécaniques des nanoparticules d'or facettées. D'après eux, les propriétés des nanoparticules dépendent non seulement de leur taille mais aussi de leur géométrie, ainsi que de l'application du chargement.

Les simulations DM révèlent que la première dislocation partielle de Shockley $\frac{1}{6} \langle 112 \rangle \{111\}$ apparaît au niveau des arêtes supérieures de la nanoparticule, du fait de la concentration de contrainte constatée à cet endroit. Ces dislocations partielles se propagent sur l'un des plans $\{111\}$ jusqu'à s'échapper de la nanoparticule.

Le groupe de Mordehai s'est intéressé récemment aux mécanismes de plasticité de nanoparticules facettées de type construction de Wulff [Wulff, 1901], de différents matériaux CFC (aluminium, nickel, cuivre, or et argent), sous compression uniaxiale selon l'orientation cristallographique $\{111\}$ [Feruz et Mordehai, 2016]. Les tests montrent la nucléation des dislocations partielles de Shockley $\frac{1}{6} \langle 112 \rangle \{111\}$ à partir des arêtes. Celles-ci sont suivies soit d'une dislocation de « queue » sur le même plan que la dislocation partielle de « tête », soit d'une autre dislocation partielle sur un plan adjacent parallèle au $\{111\}$, selon le type de matériau. A noter que les dislocations dite de « tête » et de « queue » sont légèrement dissociées (Figure 1.18 (d)), selon l'énergie de défaut d'empilement.

Enfin, Mordehai [Mordehai *et al.*, 2011a] a également effectué des tests d'indentation sur des nanoparticules d'or facettées (expériences et simulations DM). Le premier événement plastique détecté est la nucléation des dislocations partielles au voisinage de l'indenteur. Ces dislocations glissent vers les facettes latérales des nanoparticules et laissent derrière elles soit des défauts ponctuels, soit de petits tétraèdres de défaut d'empilement. Ces défauts disparaissent avec le passage d'une nouvelle dislocation. Contrairement aux tests d'indentations sur la surface (001) de l'or massif [de la Fuente *et al.*, 2002], aucune accumulation de matière autour de l'indenteur n'est détectée. De plus, les dislocations s'échappent de la particule, sans laisser de

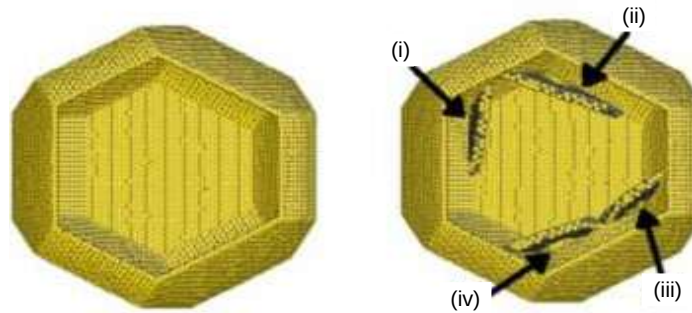


Figure 1.17 – Visuels de la particule avant et après compression. Seuls les atomes sur les surfaces libres et les défauts sont représentés. Les atomes dans les défauts d'empilement intrinsèque et extrinsèque sont colorés en gris. [Mordehai *et al.*, 2011b].

résidus de dislocations au sein de la nanoparticule. En conséquence, on n'aura pas de phénomène d'interaction entre dislocations et résidus, comme dans le cas de matériaux massifs. Des approches comparables ont été révélées sur d'autres matériaux comme les nanoparticules de MgO [Amodeo *et al.*, 2014b].

1.2.2.5 Plasticité des nanocubes

Une autre géométrie de nanoparticules a fait l'objet de plusieurs études : la nanoparticule cubique, notamment concernant des nanocubes de Ni_3Al (voir [Amodeo *et al.*, 2014a], par exemple, pour des simulations de DM). Le premier événement plastique détecté est la nucléation de dislocation partielle de Shockley à partir des arêtes du nanocube, laquelle donne lieu à la formation d'une structure pseudo-maclée qui se déforme ensuite par des dislocations partielles de Shockley (Figure 1.19). Cette étude fait par ailleurs état d'une importante déformation élastique non linéaire, suivie de plusieurs chutes sur la courbe contrainte-déformation, marquant l'apparition de la plasticité. Ce comportement élastique non-linéaire n'est pas rapporté dans les approches expérimentales [Landefeld *et al.*, 2012, Maaß *et al.*, 2012], lesquelles au contraire indiquent une déformation élastique linéaire.

Shreiber et Mordehai [Shreiber et Mordehai, 2015] ont réalisé des simulations de compres-

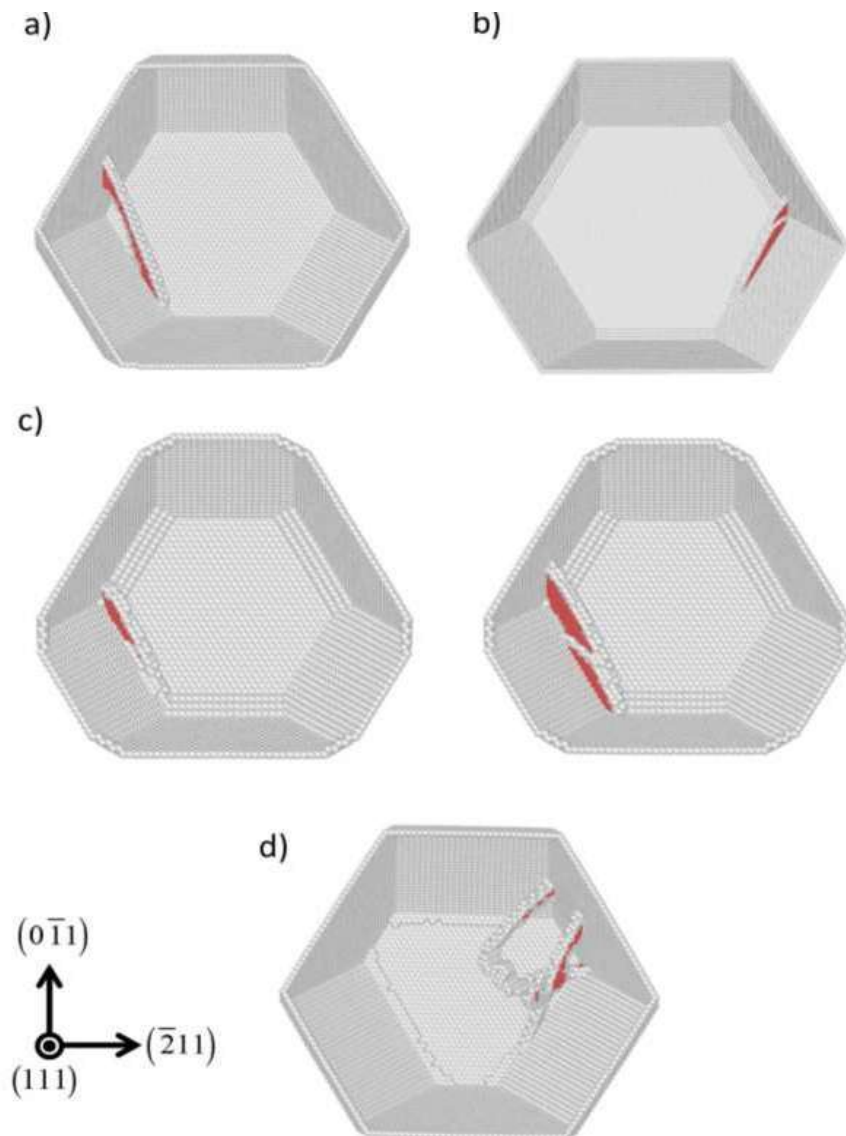


Figure 1.18 – Représentations des différents mécanismes de nucléation de dislocations. Un schéma de couleurs unifié est choisi pour tous les métaux. Les atomes rouges sont des atomes dans une symétrie locale HCP (dans les défauts d'empilement intrinsèque et extrinsèque), et les atomes blancs, qui ne sont ni en symétrie CFC ni HCP, représentent les dislocations partielles de Shockley ou les surfaces. (a) Une dislocation dissociée dans une nanoparticule Au. (b) Un défaut d'empilement extrinsèque du même sommet dans une nanoparticule de Cu. (c) Un défaut d'empilement extrinsèque provenant de deux sommets différents dans une nanoparticule Ag. Deux snapshots provenant de la même simulation sont présentés, avant et après la nucléation de la deuxième dislocation partielle. (d) Une paire constituée d'une dislocation dissociée et une dislocation rétrécie dans une nanoparticule d'Al. [Feruz et Mordehai, 2016].

sion sur nanocubes de Ni₃Al à l'aide de trois potentiels [Angelo *et al.*, 1995, Baskes *et al.*, 1997, Du *et al.*, 2012, Purja Pun et Mishin, 2009] différents de celui utilisé dans [Amodeo *et al.*, 2014a]. Ils obtiennent alors une déformation élastique linéaire, en accord avec les résultats expérimentaux.

De plus, le premier événement plastique détecté est la nucléation de dislocations partielles de Schokley au niveau des sommets du nanocube, et non au niveau des arêtes (Figure 1.20) comme c'était le cas dans [Amodeo *et al.*, 2014a]. Ces dislocations se propagent à travers le nanocube, laissant derrière elles des défauts d'empilement complexes.

Enfin, une absence d'effet de taille a été constatée et expliquée par la géométrie du nanocube.

Des études expérimentales ont également été conduites sur des nanocubes de Ni₃Al (Fig. [Maaß *et al.*, 2012]). Les observations en microscopie à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy) et Microscopie Électronique à Balayage (MEB) montrent l'apparition de lignes de glissement à la surface des échantillons 1.21. Les auteurs notent l'activation de nombreux systèmes de glissement (large diversité des orientations de lignes de glissement), suggérant ainsi un mode prédominant de déformation par glissement des dislocations.

Enfin, une étude similaire a été conduite sur des nanocubes de céramique MgO, dans le cadre d'essais de compression selon $\langle 100 \rangle$, sous microscopie électronique en transmission, et simulations en dynamique moléculaire [Issa *et al.*, 2015]. La déformation plastique débute par la nucléation de dislocation parfaite $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ sur les plans de glissement $\{110\}$. L'apparition de ces premières dislocations a été repérée au niveau des coins, des arêtes, mais aussi de la surface des nanocubes, selon la taille de la nanoparticule (Figure 1.22).

1.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté, à partir de la littérature, l'élasticité et la plasticité des nanoparticules en fonction de leur forme (cubiques, facettées, et sphériques) et de leur taille,

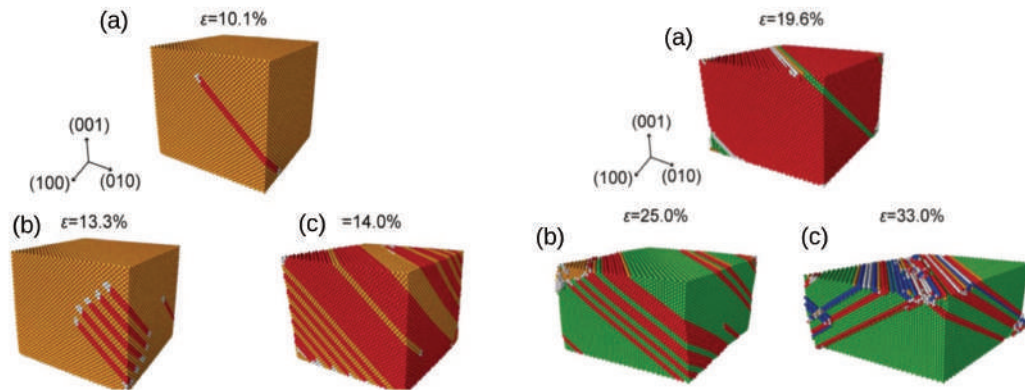


Figure 1.19 – Sur la gauche : Stade 1 de la déformation. Les atomes en orange et en rouge représentent la structure L12 parfaite et le défaut d'empilement complexe. Les atomes en blanc correspondent à d'autres défauts tels que le coeur de dislocation. Les atomes de surface ne sont pas représentés. À droite : stade 2 (a), (b) et stade 3 (c). En vert : la structure pseudo-maclée, en bleu : les atomes appartenant à un environnement limite antiphase. Le système de coordonnées fait référence à l'orientation originale de l'échantillon [Amodeo *et al.*, 2014a].

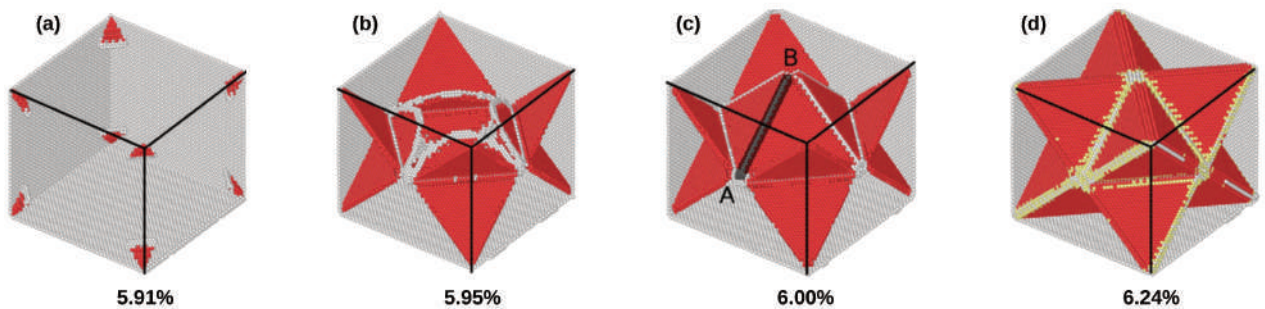


Figure 1.20 – Évolution de la structure de dislocation au cours de la compression uniaxiale, selon la direction [001] d'un nanocube de 12.4 nm d'arête. En rouge : les atomes correspondant aux fautes d'empilement complexes (CSF), en gris : les dislocations partielles et les atomes de surface. Trois facettes, ainsi que les atomes L12, ne sont pas représentés . [Shreiber et Mordehai, 2015].

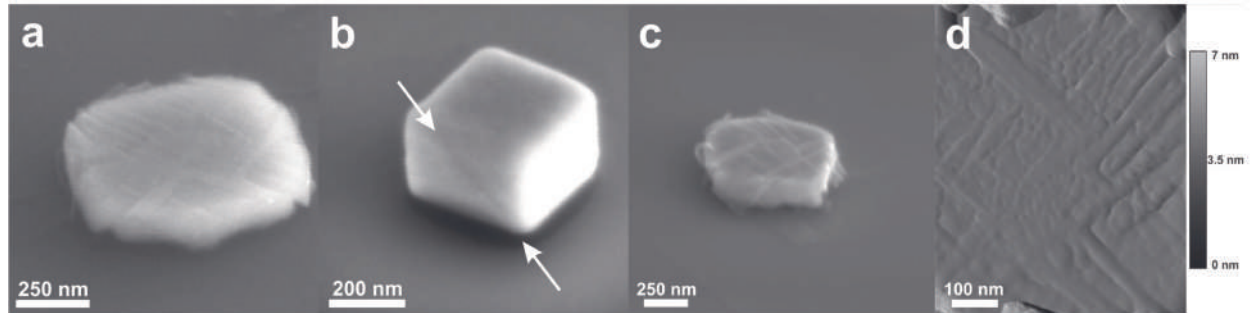


Figure 1.21 – Images (a, c) prises avec un Microscope Electronique à Balayage. Image (b) prise avec une sonde ionique focalisée. Image (d) prise avec un Microscope à Force Atomique. Les images (a, c, d) présentent de nombreuses lignes de glissement sur les surfaces des échantillons exempts de dislocations, tandis que les échantillons FIB ne présentent que quelques lignes de glissement après déformation. [Maaß *et al.*, 2012].

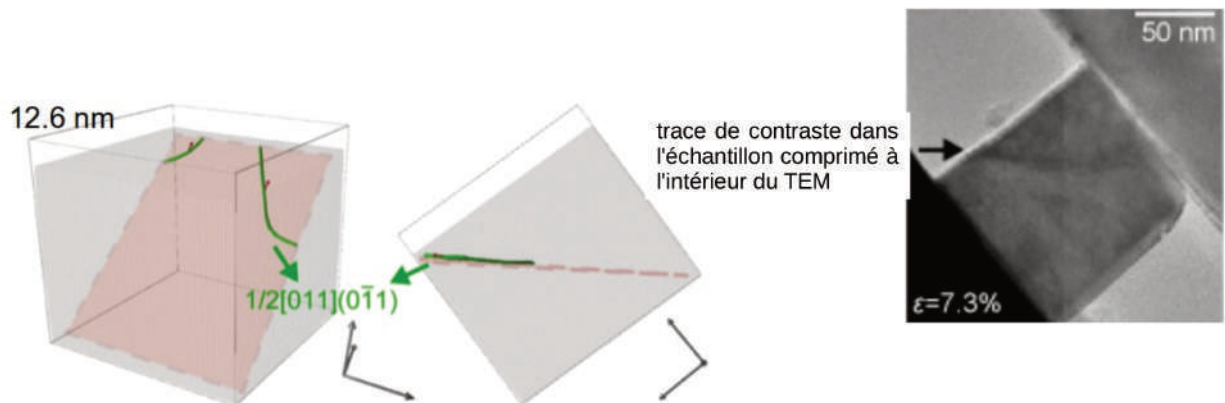


Figure 1.22 – (a) Instantanés de simulation DM d'un nanocube (12.6 nm de côté). Les dislocations reconstruites $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle \{110\}$ sont en vert. Le plan de glissement est en rouge. Le système de coordonnées est orienté selon les directions cubiques. (b) Observations expérimentales (MET) : la flèche noire indique une bande de contraste correspondant aux dislocations qui émergent de la surface du nanocube. [Issa *et al.*, 2015].

pour différents matériaux (cubique faces centrées notamment).

Concernant l'élasticité des nanoparticules, il ne ressort pas de conclusion claire quant à une définition générique d'un éventuel effet de taille.

Eu égard à l'initiation des mécanismes de plasticité, une forte dépendance à la géométrie de la nanoparticule semble faire consensus. En revanche, l'éventuelle dépendance à la taille n'est pas claire à ce stade.

Ainsi, nous allons nous attacher, dans la suite de ce manuscrit, à caractériser l'influence de la taille, de l'orientation cristallographique, et des matériaux, sur l'élasticité et les mécanismes de plasticité des nanoparticules métalliques (CFC), de forme sphérique.

Chapitre 2

Méthodologie : Procédure de simulation

Ce deuxième chapitre est consacré à la description de la dynamique moléculaire que nous avons utilisée afin de simuler la déformation élastique et plastique des nanoparticules.

Dans un second temps, nous définissons et discutons les grandeurs utilisées pour l'analyse du comportement.

Enfin, la dernière section sera consacrée à la présentation de techniques d'analyses, qui sont régulièrement utilisées dans la simulation de type dynamique moléculaire pour identifier les défauts, comme les dislocations, les défauts ponctuels, les macles, etc.

Les simulations à l'échelle atomique jouent un rôle considérable dans le développement des nanotechnologies et la production de nouveaux matériaux. Ce type de simulation permet de modéliser les propriétés électroniques et mécaniques des matériaux à l'échelle atomique, mais aussi de modéliser les nano-objets pour mieux comprendre et optimiser leurs propriétés (structurales, optiques, ou autres). La figure 2.1 situe plusieurs méthodes de simulations numériques en terme d'échelle de temps et de dimensions caractéristiques.

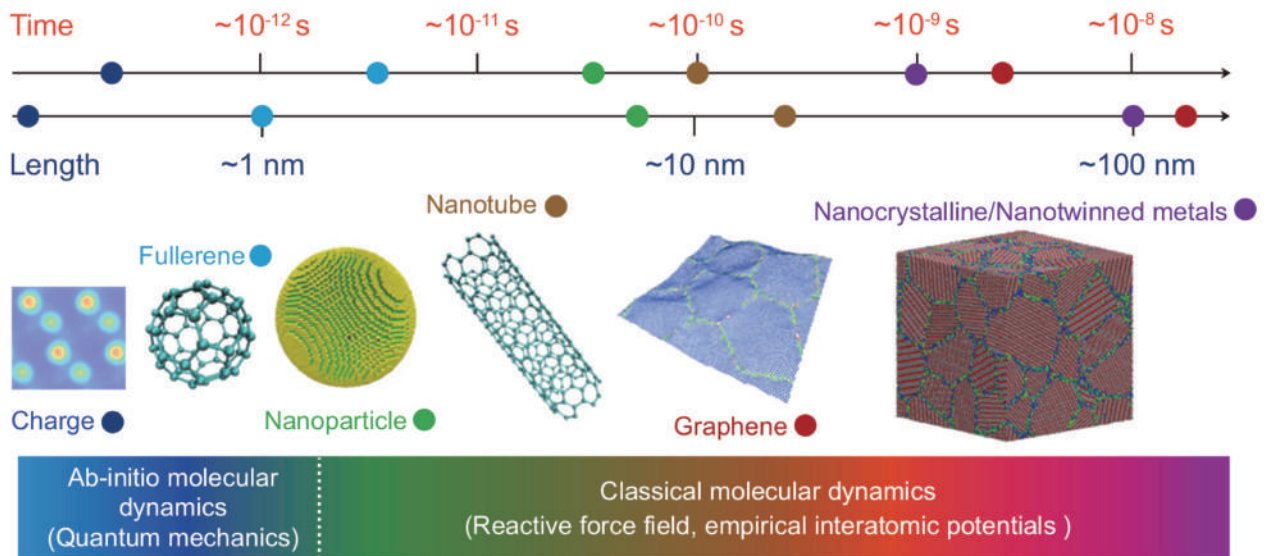


Figure 2.1 – Illustration schématique des stratégies de modélisation atomistique. Des longueurs représentatives et des échelles de temps pour les simulations Dynamique moléculaire *ab initio* et Dynamique moléculaire classique sont indiquées le long des axes. Certains matériaux nanostructurés typiques (comme le fullerène, les nanoparticules, les nanotubes, le graphène et les métaux monocristallins / nanomaclés) sont présentés à titre d'exemples pour différentes longueurs caractéristiques et échelles de temps accessibles dans la modélisation atomistique [Li et Gao, 2014].

2.1 Simulations par Dynamique Moléculaire classique

La méthode dite de dynamique moléculaire (DM) est une des méthodes de simulations atomistiques. Celle-ci permet d'étudier les propriétés de matériaux contenant des milliers à des millions d'atomes grâce à des potentiels interatomiques efficaces. L'idée principale est d'éli-

miner les degrés de liberté électroniques en décrivant l'interaction entre deux atomes par une fonction potentielle, laquelle dépend de la configuration atomique (*i.e.* du déplacement relatif), et de l'environnement local (*i.e.* des électrons). L'intérêt de cette méthode est d'accéder aux échelles atomiques et de calculer des propriétés difficilement mesurables (voire inaccessibles) expérimentalement.

2.1.1 Présentation générale

La dynamique moléculaire (DM), technique impliquant la résolution numérique des équations différentielles du mouvement, a été largement utilisée en physique, en chimie, en biologie et en sciences des matériaux. Elle permet de simuler des systèmes N-corps à l'échelle atomique. Par conséquent, il est possible d'explorer les propriétés des matériaux à des niveaux difficilement accessibles dans les expériences. Les simulations de DM sont basées sur la loi de mouvement de Newton :

$$m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{f}_i, \quad (2.1)$$

où m_i , \vec{a}_i et \vec{r}_i sont respectivement la masse, l'accélération et la position des particules ; t le temps ; \vec{f}_i la force agissant sur la particule i en raison de l'interaction avec les autres particules du système. Cette force \vec{f}_i peut également être déterminée comme le gradient de l'énergie potentielle totale U du système par rapport à la position de la particule :

$$\vec{f}_i = - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.2)$$

Il faut donc connaître l'énergie potentielle totale pour résoudre l'équation (2.1). Préalablement à toute simulation de dynamique moléculaire, il est nécessaire de choisir un potentiel qui décrit le mieux possible le système ainsi que les propriétés examinées. La solution de l'équation (2.1) permet ensuite d'obtenir les positions et les vitesses pour chaque particule du système à tout moment.

2.1.2 Procédure de simulation

Pour commencer la simulation de dynamique moléculaire, des vitesses sont attribuées aux atomes de telle sorte que la vibration de ces atomes amène le système à la température souhaitée. C'est généralement ce qu'on appelle l'étape de thermalisation. On laisse alors le système se stabiliser à cette température. Il y a ainsi un échange important entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Ensuite, on applique sur le système une contrainte externe permettant la déformation, à la température ou à la pression choisies pour obtenir des trajectoires à différents pas de temps. Les simulations de type dynamique moléculaire ont été utilisées avec succès pour les études des phénomènes de plasticité. Tous les travaux ont été effectués à l'aide de (LAMMPS, Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [Plimpton, 1995]. Le diagramme (2.2) suivant montre la procédure générale suivie dans la dynamique moléculaire.

2.1.3 Algorithme d'intégration : algorithme Verlet

L'algorithme de Verlet [Verlet, 1967] est l'algorithme d'intégration de l'équation (2.1) le plus couramment utilisé en dynamique moléculaire. Le principal avantage de cette méthode est sa facilité d'utilisation qui lui permet d'être mis en oeuvre efficacement, et sa bonne précision numérique. En se basant sur le développement de Taylor à l'ordre 2, avec position et vitesse en fonction du temps, cet algorithme peut être utilisé pour calculer les positions et les vitesses des atomes dans un système. Considérons un système avec N particules ayant des positions \vec{r}_i et des vitesses \vec{v}_i . Commenant à un instant t_i avec des positions connues, des vitesses et des forces, \vec{f}_i , nous pouvons déterminer les coordonnées à l'instant $t + \Delta t$ en utilisant le développement de Taylor du vecteur position \vec{r}_i comme suit :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{f}_i(t)}{2m}(\Delta t)^2 + O(\Delta t^3), \quad (2.3)$$

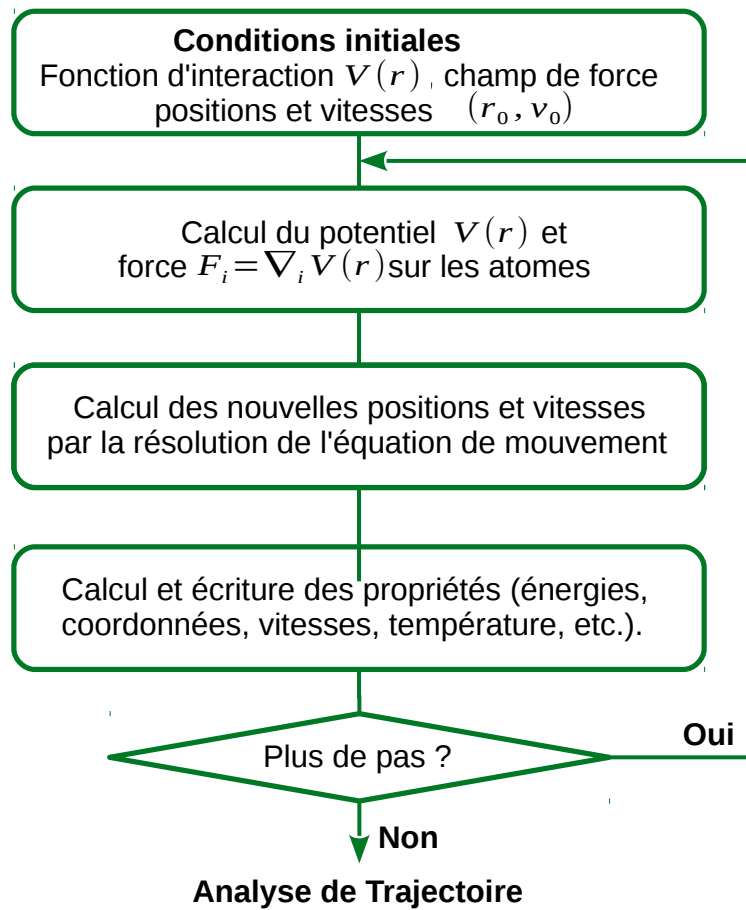


Figure 2.2 – Représentation schématique de la structure d'un code de dynamique moléculaire.

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{f}_i(t)}{2m}(\Delta t)^2 + O(\Delta t^3). \quad (2.4)$$

En sommant ces deux équations, on obtient l'équation de Verlet pour les coordonnées de position

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{f}_i(t)}{m}(\Delta t)^2 + O(\Delta t^3). \quad (2.5)$$

L'avantage de cette équation est que les vitesses n'apparaissent pas. Par conséquent, la connaissance de la vitesse n'est pas nécessaire pour mettre à jour les positions. Cependant, les vitesses sont nécessaires pour calculer l'énergie cinétique. On soustrait l'équation (2.4) de l'équation (2.3). On obtient alors :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2). \quad (2.6)$$

Cette équation présente un inconvénient : la vitesse à t ne peut être déterminée qu'après avoir calculé la position à $t + \Delta t$. Cet inconvénient peut être dépassé par un algorithme Verlet modifié, à savoir l'algorithme Verlet de vitesse [Swope *et al.*, 1982]. Dans cet algorithme, les positions et les vitesses sont mises à jour en utilisant les expressions suivantes :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{f}_i(t)}{2m}(\Delta t)^2, \quad (2.7)$$

et

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{f}_i(t + \Delta t) + \vec{f}_i(t)}{2m}\Delta t. \quad (2.8)$$

L'algorithme Verlet de vitesse est implémenté en trois étapes. Dans la première étape, la position est mise à jour en utilisant l'équation (2.7). Dans la deuxième étape, la force à $\vec{f}_i(t + \Delta t)$ est calculée en utilisant la position mise à jour $\vec{r}_i(t + \Delta t)$. Dans la troisième étape, la vitesse est mise à jour en utilisant l'équation (2.8).

2.1.4 Thermostat Nose-Hoover

Dans les études expérimentales, la température est généralement maintenue constante et il est donc souhaitable d'effectuer des simulations dynamique moléculaire à température constante. Une approche consiste à introduire une force supplémentaire agissant sur la particule dans le but de maintenir la température constante. Dans le thermostat Nose-Hoover [Hoover, 1985], le couplage à un réservoir de chaleur se fait sous forme de frottement proportionnel aux vitesses des particules, noté $m_i \vec{a}_i = \vec{f}_i - m_i \xi \vec{v}_i$. Il évolue avec la différence entre l'énergie cinétique mesurée et l'énergie cinétique désirée : $\xi = \frac{(E_K - E_K^{Consigne})}{Q_T}$, où Q_T détermine la rapidité de la réponse du thermostat. L'avantage d'un thermostat Nose-Hoover est que la valeur moyenne de la température dans le temps est égale à la valeur imposée.

2.1.5 Les potentiels semi-empiriques EAM

Le choix du potentiel d'interaction entre les atomes qui constituent le système est décisif dans une simulation de type dynamique moléculaire : pour connaître la position de chaque atome et leur évolution dans le temps, il est nécessaire de connaître la forme de ce potentiel. Le potentiel d'interaction dépend du matériau à simuler. On cherche à modéliser l'interaction entre les atomes constituant le système. Cette interaction a une origine en partie électronique.

2.1.5.1 Présentation

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons des potentiels de type (EAM, Embedded Atom Method) pour les trois matériaux testés. Le potentiel (EAM) a été proposé par Daw et Baskes [Daw et Baskes, 1984, Foiles *et al.*, 1986] comme un moyen d'améliorer la description des systèmes métalliques par rapport aux potentiels d'interaction de paires. Les potentiels EAM représentent suffisamment bien les propriétés des métaux CFC. L'énergie dans ces potentiels se

compose de deux parties, un terme de paire déterminé par la fonction $\Phi_{i,j}(r_{i,j})$ représentant la répulsion entre les atomes i et j séparés par une distance $r_{i,j}$, et un terme spécifié par la fonction $F(\rho_i)$ proportionnelle à la coordination locale. Cette énergie d'incorporation est une fonction de densité électronique locale ρ_i , qui est construite comme une superposition de contributions $\rho_{i,j}(r_{i,j})$ des atomes voisins :

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{i,j}(r_{i,j}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (2.9)$$

$$\rho_j = \sum_{i \neq j} \rho_{i,j}(r_{i,j}). \quad (2.10)$$

Les fonctions $\Phi_{i,j}$, F et ρ_j sont ajustées afin d'obtenir une meilleure corrélation entre les constantes physiques expérimentalement mesurées et les simulations conduites sur les systèmes réalisés à l'aide de ces potentiels.

Afin de trouver le potentiel qui permet de bien décrire notre système, différents potentiels de type EAM ont été testés sur les trois matériaux différents. Le paragraphe suivant présente la validation des potentiels utilisés dans notre étude.

2.1.5.2 Validation des potentiels

Il nous semble important d'étudier quelques propriétés physiques et mécaniques pour valider les potentiels. Nous présentons dans ce chapitre les résultats des différents tests que nous avons effectués. Nous avons mené les calculs pour les trois matériaux, testés dans le cadre de ces travaux. Pour chaque matériau, différentes propriétés physiques ont été calculées, à savoir les modules de compressibilité, les constantes élastiques, ainsi que les énergies des diverses fautes d'empilement. Nous avons comparé nos résultats à des résultats expérimentaux ou des calculs *ab-initio*.

Constantes d'élasticité

Les calculs des constantes d'élasticité sont fait à température nulle par la méthode de minimisation d'énergie. En déterminant l'énergie élastique qui est emmagasinée dans le système, ces constantes d'élasticité ont été obtenues, par application d'une déformation de la boîte de simulation. Des conditions aux limites periodiques ont été appliquées dans les trois directions de l'espace.

D'après l'élasticité linéaire :

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} \sum_i^3 \sum_j^3 \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}, \quad (2.11)$$

où ΔE est la variation de l'énergie potentielle E entre l'état déformé et l'état d'équilibre non déformé, V est le volume du système, σ_{ij} est le tenseur de contrainte et ε_{ij} est le tenseur de déformation correspondant.

Le module de compressibilité B (en anglais : *bulk modulus*) est défini comme étant la résistance d'un système à une compression uniforme ($\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$). Cette grandeur est liée au volume ($V = \frac{1}{4}a^3$) pour une maille CFC, par la relation :

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2} = \frac{4}{9a} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \right)_T. \quad (2.12)$$

Le module de cisaillement C' , relatif aux cisaillements de type $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ est obtenu en appliquant les déformations suivantes $\varepsilon_{11} = -\varepsilon_{22}$ et $\varepsilon_{33} = 0$. Il vient alors :

$$C' = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \right)_T. \quad (2.13)$$

Une fois les valeurs de B et C' déterminées, on peut déduire les coefficients élastiques C_{11} et C_{12} à l'aide des relations suivantes :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad (2.14)$$

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}. \quad (2.15)$$

La même méthode qui a été utilisée pour calculer C' , a été appliquée sur une boîte dont les axes sont orientés suivant les directions $\vec{x} = [110]$, $\vec{y} = [1\bar{1}0]$ et $\vec{z} = [001]$ pour déterminer le module de cisaillement C_{44} relatif aux cisaillements de type $\{100\} \langle 0\bar{1}0 \rangle$:

$$C_{44} = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \right)_T. \quad (2.16)$$

Finalement pour calculer μ , relatif au cisaillement de type $\{111\} \langle 110 \rangle$, on utilise la relation suivante :

$$\mu = \frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3}. \quad (2.17)$$

Énergies de faute d'empilement généralisés

Pour calculer les énergies de défauts d'empilement généralisés sur les plans $\{111\}$ (GSF, pour Generalized Stacking Fault) à l'aide de simulations en dynamique moléculaire, un modèle de simulation est créé selon les directions $[11\bar{2}]$, $[111]$ et $[1\bar{1}0]$. Celui-ci est divisé en deux blocs selon la direction normale (Figure 2.3). Des conditions aux limites périodiques ont été appliquées selon les directions latérales (directions $[11\bar{2}]$ et $[1\bar{1}0]$), tandis qu'une condition aux limites de type bords libres a été appliquée selon la direction normale (direction $[111]$). Il s'agit des mêmes conditions limites que celles utilisées dans [Asadi *et al.*, 2014] pour étudier l'effet des défauts d'empilement sur l'énergie GSF d'un métal CFC. La courbe GSF a été déterminée par le déplacement rigide du bloc supérieur dans un plan (111) selon la direction $[11\bar{2}]$, tout en fixant le bloc inférieur, et en calculant la variation d'énergie dans le modèle de simulation complet, comme décrit dans [Mishin *et al.*, 2001]. Lors du déplacement du bloc supérieur le long de la direction $[11\bar{2}]$, le mouvement latéral des atomes est limité. Le code LAMMPS a été utilisé pour déterminer la courbe GSF.

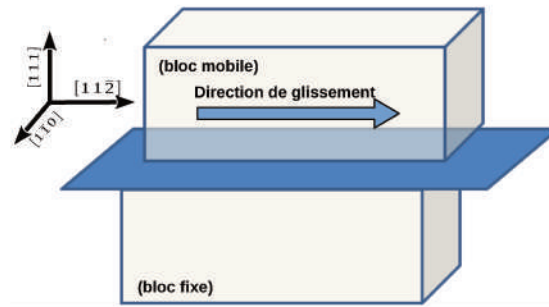


Figure 2.3 – Modèle pour calculer la courbe d'énergie de défaut d'empilement généralisé (GSF).

Ainsi, pour le calcul de l'énergie de défaut d'empilement instable γ_{usf} et l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque γ_{isf} , la configuration de départ est un réseau CFC parfait [Zimmerman *et al.*, 2000, Zhang *et al.*, 2014]. Le long de la trajectoire, le système passera d'abord par une barrière d'énergie appelée énergie de défaut d'empilement instable γ_{usf} . L'énergie atteint un minimum local lorsque le déplacement atteint $a/\sqrt{6}$ (a est le paramètre du réseau CFC), le système étant dans une configuration correspondant au défaut d'empilement intrinsèque γ_{isf} (ou γ_{sf} dans certaines références).

Pour le cas du calcul de γ_{utf} , la configuration de départ est un défaut d'empilement préexistant. Similaire à [Mishin *et al.*, 2001], γ_{utf} est calculé en déplaçant rigidement le bloc le long de la direction $[11\bar{2}]$ et dans le plan (111) , plus précisément au niveau de la couche atomique qui se trouve au-dessus du défaut d'empilement formé précédemment par cisaillement.

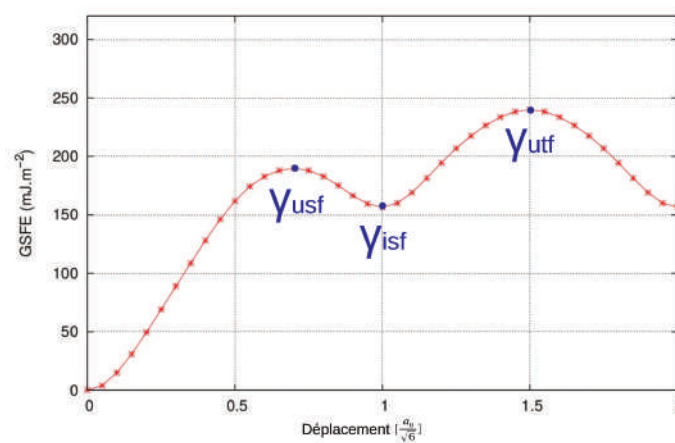


Figure 2.4 – Exemple d'une courbe d'énergie de défauts d'empilement généralisés pour l'aluminium massif pour le plan $\{111\}$ le long de la direction $[11\bar{2}]$.

Notre choix

En prenant l'exemple du cuivre, on remarque que le potentiel de [Mishin *et al.*, 2001] est réaliste car ses constantes élastiques et son énergie de défauts d'empilement sont très proches des valeurs expérimentales (voir Table 2.1 page 51). Par contre, le potentiel proposé par [Foiles *et al.*, 1986] présente une énergie de défauts d'empilement beaucoup plus faible par rapport à la valeur expérimentale de référence. Le potentiel proposé par [Ackland *et al.*, 1987] présente des constantes élastiques et une énergie de faute d'empilement légèrement plus grandes que les valeurs expérimentales mais celles-ci restent réalistes. Enfin, concernant le nickel et l'aluminium, on remarque qu'on a des valeurs proches et réalistes pour les différents potentiels testés [Mishin *et al.*, 1999, Angelo *et al.*, 1995, Liu *et al.*, 2004]. Dans la suite de notre étude, les choix retenus sont ceux des potentiels de [Mishin *et al.*, 1999, Mishin *et al.*, 2001] pour l'aluminium, le nickel et le cuivre.

Matériau	Référence	Constantes élastiques					Energies de fautes		
		B (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	μ (GPa)	γ _{isf} (mJ.m ⁻²)	γ _{usf} (mJ.m ⁻²)	γ _{uf} (mJ.m ⁻²)
Aluminium	[Liu <i>et al.</i> , 2004]	83,72	121,4	64,87	34,13	31,67	168,7	170,52	221,59
	[Mishin <i>et al.</i> , 1999]	77,96	112,8	60,53	31,8	28,03	156,6	189	240,1
	Expérimental	79	108,2	61,3	28,5	26,5	166		
Nickel	[Mishin <i>et al.</i> , 1999]	186,9	255,72	152,48	131,6	78,28	122,32	382,5	442,9
	[Angelo <i>et al.</i> , 1995]	180,8	246,92	147,72	125	79,18	125,07	264,3	316,4
	Expérimental	181	246,5	147,3	124,7	94,7	125		
Cuivre	[Foiles <i>et al.</i> , 1986]	138,6	168,73	123,5	76,68	40,63	13,75	159,34	166,2
	[Ackland <i>et al.</i> , 1987]	147,47	179,76	131,32	81,27	32,24	52,48	373,48	399,72
	[Mishin <i>et al.</i> , 2001]	139,48	171,03	123,7	76,36	41,23	44,7	180,6	203
	Expérimental	138,3	168,4	121,4	75,4	54,6	45		

Table 2.1 – Constantes élastiques issues des différents potentiels EAM testés.

2.2 Grandeurs utilisées pour l'analyse : définition et discussion

Les nanoparticules sphériques monocristallines ont été initialement construites en découpant une sphère d'un diamètre donné (ϕ) dans du matériau massif, en veillant à ce que les surfaces supérieure et inférieure le long de l'orientation [010] soient rigoureusement identiques. Nous

avons également sélectionné des valeurs de diamètre donnant des facettes bien définies, afin d'éviter des surfaces de contact irréalistes faites de peu d'atomes.

2.2.1 Dimension de la nanoparticule

La notion de dimension de la nanoparticule pose question, notamment aux faibles tailles, ce qui impacte potentiellement les grandeurs nécessaires à l'analyse du comportement mécanique. Ainsi, comme le montre le schéma (Figure 2.5), sur la seule base d'une simple approche géométrique, le diamètre d'une nanoparticule peut déjà se définir de plusieurs façons.

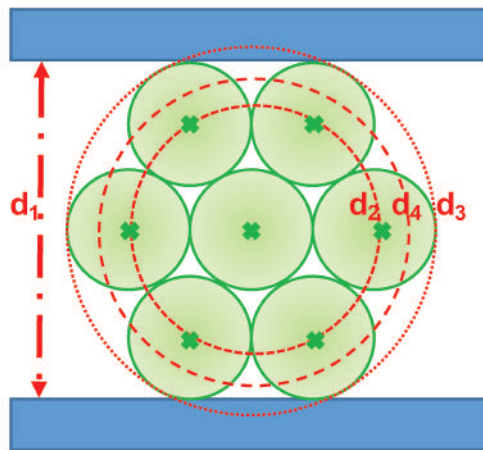


Figure 2.5 – Représentation schématique de différentes définitions du diamètre d'une nanoparticule.

Définition 1: soit d_1 la distance entre les plans supérieur et inférieur de la nanoparticule, au contact des indenteurs. Cette distance est calculée après relaxation de la nanoparticule, et avant essai de compression. La distance d_1 ainsi définie peut être considérée comme le diamètre de la nanoparticule. Elle prend comme hypothèse que la nanoparticule est effectivement sphérique, ce qui ne peut être le cas pour les plus petites tailles. L'erreur croît lorsque la taille de la nanoparticule décroît, comme indiqué dans le tableau 2.2.

Définition 2: considérons maintenant la sphère de plus petit diamètre incluant l'ensemble des

positions atomiques de surface de la nanoparticule. Soit d_2 le diamètre de cette sphère. d_2 peut alors être considéré comme le diamètre de la nanoparticule.

Définition 3: si on s'appuie maintenant sur le modèle atomique dit des sphères dures - modèle dans lequel chaque atome est décrit comme une sphère dure dont le rayon est égal au rayon atomique, on peut alors assimiler la nanoparticule à la plus petite sphère contenant l'ensemble des atomes, au sens de la sphère dure, de la nanoparticule. Dans ce cas, le diamètre d_3 est ici considéré comme étant le diamètre de la nanoparticule.

Définition 4: de façon similaire à la définition 3, on peut s'appuyer sur le modèle atomique des sphères dures, et considérer le plus petit convexe englobant l'ensemble des atomes de la nanoparticule. Cette dernière définition, très proche de la précédente, n'est susceptible de donner un résultat quelque peu différent que pour les plus petites nanoparticules dont la forme réelle serait mieux prise en compte.

Définition 5: Enfin, on peut également considérer comme diamètre de la nanoparticule, la longueur d_5 ($d_5=d_4$ sur le schéma), moyenne arithmétique de d_2 et d_3 . La valeur d_2 sous-estimant le diamètre réel de la nanoparticule, et d_3 le surestimant, la moyenne de ces deux grandeurs devraient conduire à une meilleure estimation du diamètre réel.

ϕ [nm]	d_1 [nm]	d_2 [nm]	d_3 [nm]	d_4 [nm]	d_5 [nm]
4,01	3,64	3,99	4,05	3,89	4,02
8,00	7,7	7,98	8,01	7,90	8,00
20,01	19,83	19,98	20,01	19,92	20,00
20,17	19,84	20,15	20,17	20,10	20,00
50,02	49,81	50,00	50,02	49,97	50,01
80,38	79,79	80,37	80,38	80,35	80,83

Table 2.2 – Diamètres des différentes tailles de nanoparticules d'aluminium obtenus pour différentes définitions (cf. 2.2.1), ϕ correspondant au diamètre dit de coupure utilisé dans le cadre des simulations effectuées avec le code LAMMPS.

Le tableau 2.3 présente les valeurs obtenues par le volume équivalent V_i selon la définition retenue pour le diamètre d_i de la nanoparticule, et ce pour les différentes tailles de nanoparticule étudiées.

On constate ainsi une forte dépendance du volume selon la définition retenue. Cet aspect sera donc pris en compte dans l'analyse de l'effet de taille sur les modules élastiques, l'erreur

ϕ [nm]	V_1 [nm ³]	V_2 [nm ³]	V_3 [nm ³]	V_4 [nm ³]	V_5 [nm ³]
4,01	25,24	33,24	34,77	30,81	34,00
8,00	238,92	265,94	268,96	258,02	267,95
20,01	4040,81	4174,12	4192,95	4136,63	4186,67
20,17	4086,99	4281,57	4294,34	4249,78	4186,67
50,02	64673,75	65416,67	65495,20	65298,99	65455,93
80,38	265842	271682	271783	271479	271783

Table 2.3 – Volumes des différentes tailles de nanoparticules d'aluminium obtenus pour différentes définitions (cf. 2.2.1), ϕ correspond au diamètre dit de coupure utilisé dans LAMMPS.

commise n'étant en effet pas la même selon la taille considérée.

2.2.2 Compression et calcul de force

Ce paragraphe concerne les procédures d'essais de compression dans le cadre des simulations en dynamique moléculaire. Les nanoparticules sont progressivement comprimées, de façon comparable aux essais expérimentaux où la nanoparticule est comprimée par un indenteur à poinçon plat, l'indenteur étant plus grand que la nanoparticule. Deux approches permettent de simuler ce processus. Dans la première, le support et l'indenteur sont modélisés par des films minces rigides, constituées de quelques couches atomiques (Figure 2.6(a)). Ces indenteurs à poinçon plat sont par exemple obtenus en fondant une dalle d'atomes et en fixant leurs positions. Cette méthode a été utilisée dans [Lee *et al.*, 2014]. Cette approche est probablement la plus réaliste, mais elle nécessite un grand nombre d'atomes supplémentaires pour modéliser les dalles supérieure et inférieure. Une autre option est de remplacer ces plaques par deux champs de force planaire (Figure 2.6(b)).

Dans ce cas, les forces externes agissant sur les atomes des nanoparticules sont calculées selon la fonction analytique choisie. Deux potentiels d'indentation planes ont été utilisés pour comprimer les sphères. Ce potentiel définit une force $F_y(y)$ sur les atomes en fonction de leurs coordonnées :

$$F_y(y) = -\alpha k(y - y_i)^2, \quad (2.18)$$

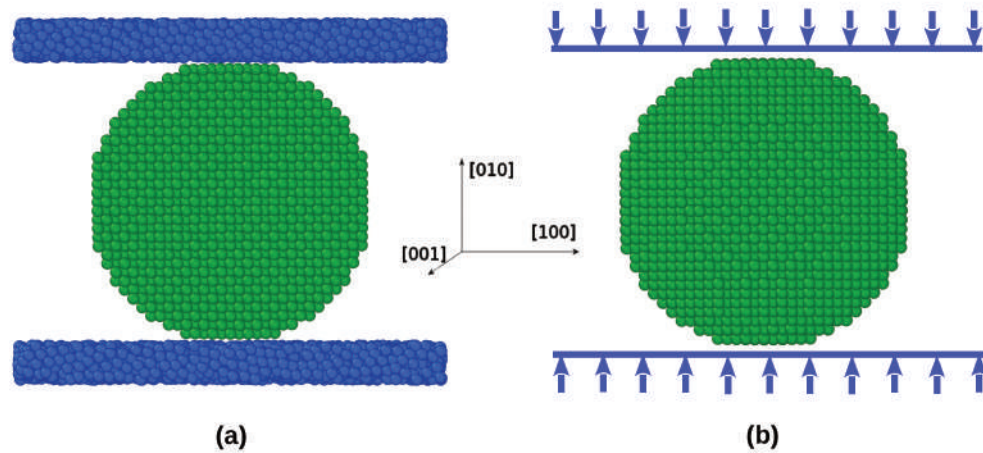


Figure 2.6 – Modélisation de la compression de nanoparticules. Le support et l'indenteur peuvent être représentés (a) par deux plaques plates rigides contenant quelques couches atomiques, (b) par deux champs de force plan.

où F_y est la force appliquée par l'indenteur sur chaque atome selon la direction y , k est une constante (ici prise égale à $1000 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-3}$), y est la coordonnée de cet atome et y_i est la coordonnée de l'indenteur virtuel. Pour assurer que les deux indenteurs appliquent une force répulsive lorsqu'ils entrent en contact avec la sphère, pour l'indenteur supérieur $\alpha = -1$ lorsque $y \geq y_i$ et $\alpha = 0$ quand $y < y_i$, alors que pour l'indenteur inférieur $\alpha = 1$ quand $y \leq y_i$ et $\alpha = 0$ lorsque $y > y_i$. La charge appliquée pour les indenteurs agissant sur la sphère, P , est alors trouvée en additionnant cette valeur de force d'indentation sur tous les atomes ($P = \sum F_y$). Cette deuxième approche est beaucoup plus économique en temps de calcul.

Les deux indenteurs ont été déplacés vers la particule avec une vitesse de déformation de 10^9 s^{-1} , à 10 K. Des essais effectués à un taux inférieur de 10^8 s^{-1} n'ont montré aucune différence appréciable. Il n'a pas été appliqué de condition de limite périodique sur la boîte de simulation. Les moments linéaires et rotatifs de la sphère ont été soustraits pour empêcher la sphère de tourner et dériver avant et pendant la compression.

2.2.3 Surface de contact et contrainte

L'une des grandes inconnues associées à l'étude expérimentale des nanoparticules sous compression est la zone de contact entre l'indenteur et la particule. Or, il est nécessaire de connaître cette zone de contact afin de calculer les contraintes subies par la nanoparticule lors de la compression. Cependant, il n'existe pas de méthode pour mesurer directement cette zone de contact expérimentalement. La forme et les dimensions spécifiques de la pointe d'indentation peuvent être déterminées en utilisant les techniques développées pour la nanoindentation, mais on ne peut pas en faire autant pour les particules elles-mêmes. La seule méthode expérimentale "directe" consiste à utiliser des images de microscopie électronique en transmission *in situ* pour mesurer "visuellement" la zone de contact, en supposant que la pointe est directement centrée sur la particule. À cette seule exception près, la zone de contact doit être supposée correspondre à l'un des modèles qui ont été développés [Johnson, 1974, Stauffer *et al.*, 2012, Gerberich *et al.*, 2003, Mook *et al.*, 2007].

Les simulations de dynamique moléculaire offrent une occasion unique d'étudier les modèles de zone de contact et de déterminer un ajustement plus raffiné. Les positions spécifiques de tous les atomes du système sont connues, ainsi que la position des indenteurs permettant de calculer numériquement la surface de contact. Grâce aux interactions atomiques, les simulations reproduisent à la fois des réponses élastiques et plastiques des nanoparticules. Elles prennent compte également des changements sévères de forme que les modèles géométriques actuels ne peuvent pas gérer. Bien entendu, il subsiste des approximations basées sur les hypothèses selon lesquelles les particules sont initialement parfaitement sphériques et que la réponse matérielle donnée par le potentiel est suffisamment réaliste.

Le rayon de la zone de contact entre les sphères et les plaques a été calculé en identifiant les atomes (N_a) qui étaient à 0.1 \AA de chacun des indenteurs. En identifiant le centre de masse ($X_{C.M.}$ et $Z_{C.M.}$) pour cette collection d'atomes, le rayon de contact a été obtenu avec la formule

de Vergeles et al. [Vergeles *et al.*, 1997] :

$$a^2 = \frac{2}{N_a} \sum_i^{N_a} [(x_i - X_{C.M})^2 + (z_i - Z_{C.M})^2]. \quad (2.19)$$

Une fois la surface de contact obtenue, ainsi que la force, la contrainte vraie ($F/\pi a^2$) a été obtenue par le rapport entre la force et la surface mesurée à chaque instant.

2.2.4 Module d'Young et limite élastique

Pour la réponse élastique, les modèles classiques de contact doivent être soigneusement étendus à l'échelle nanométrique. Dans le cadre de notre étude, le modèle à contact de Hertz ([Johnson, 1974], Équation 2.20) et le modèle à contact poinçon plat ([Wang *et al.*, 2015], Équation 2.21) ont été appliqués. Le choix des modèles dépend principalement de la morphologie atomique sous l'indenteur et de la quantité de couches atomiques aplaties. On obtient ainsi, dans le cas du modèle de Hertz :

$$E = \frac{3 \times (1 - \nu^2) \times F}{4 \times \sqrt{R} \times (\delta/2)^{3/2}}, \quad (2.20)$$

et dans celui du modèle de contact à poinçon plat :

$$E = \frac{F \times a \times \delta}{(1 - \nu^2)}. \quad (2.21)$$

La limite élastique a été définie comme la première chute apparaissant sur les courbes de force et de contrainte, ce qui correspond à la première nucléation des dislocations partielles de Shockley émises par les bords supérieurs et inférieurs de la nanosphère, comme il sera détaillé dans la suite de ce manuscrit.

2.3 Outils de visualisation utilisés

Les différentes configurations simulées ont été visualisées à l'aide du programme Open Visualization Tool (OVITO) [Stukowski, 2010]. Ce logiciel de visualisation tridimensionnelle a été largement utilisé pour le post-traitement des données atomistiques. Plusieurs méthodes de visualisation sont disponibles et fournissent une caractérisation détaillée des configurations atomiques. Un nombre arbitraire de propriétés physiques et structurales peut être calculé et attribué à des atomes individuels pendant la simulation. En utilisant ces quantités, un système de classification peut être développé pour visualiser chaque composante de la structure atomique, comme les arrangements atomiques parfaits, les coeurs de dislocation, les défauts d'empilement, les joints de macles, les joints de grains, etc. Les principales techniques de caractérisation de structure utilisées dans la présente étude sont résumées dans cette section.

2.3.1 Analyse du voisinage commun (CNA)

La méthode de l'analyse du voisinage commun (CNA, Common Neighbor Analysis) est largement utilisée pour caractériser la structure cristalline dans la simulation atomique des cristaux CFC, HCP et CC. Elle permet de distinguer les défauts cristallins du réseau parfait. La détection CNA dans OVITO fait appel à une classification en 5 modèles : CFC, HCP, CC, icosahédral et un cinquième pour les systèmes non identifiés. Le motif CNA est sensible au rayon de coupure. La distance de coupure doit inclure les voisins les plus proches. Pour le réseau CFC les voisins les plus proches sont au nombre de 12 :

$$r_c^{cfc} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{2}}{2} + 1 \right) a_0 \approx 0.8536 a_0, \quad (2.22)$$

où a_0 est paramètre de la maille.

2.3.2 Paramètre de centro-symétrie

Le paramètre de centro-symétrie (CSP, Central Symmetry Parameter) peut être utilisé pour caractériser le fait que l'atome considéré fasse partie d'un réseau parfait, d'un défaut local (dislocations, faute d'empilement) ou d'une surface. La valeur du paramètre de centro-symétrie est 0 pour les atomes qui n'appartiennent pas au groupe de calcul spécifié. Ce paramètre est défini comme :

$$CSP = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \left| \vec{R}_i - \vec{R}_{i+\frac{N}{2}} \right|^2, \quad (2.23)$$

N étant le nombre de voisins les plus proches, \vec{R}_i et $\vec{R}_{i+\frac{N}{2}}$ étant les vecteurs de l'atome central à chaque voisin i . Ce paramètre n'est que très légèrement affecté par les déformations élastiques du cristal, mais il est sensible aux déplacements thermiques aléatoires. Un seuil approprié doit être choisi pour distinguer les atomes faisant partie d'un défaut des atomes de réseau parfait, spécialement à des températures élevées.

2.3.3 Algorithme d'extraction de dislocation

L'algorithme d'extraction des dislocations (DXA, Dislocation eXtraction Algorithm) [Stukowski et Albe, 2010a, Stukowski et Albe, 2010b, Stukowski *et al.*, 2012, Stukowski et Arsenlis, 2012] a été utilisé pour caractériser les dislocations en post-traitement des simulations. Cet algorithme extrait les lignes de dislocation et identifie leurs vecteurs Burgers, ce qui nous permet d'effectuer une analyse plus détaillée et plus complète des réactions de dislocation.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de la dynamique moléculaire utilisée dans le cadre de cette thèse. Différents potentiels de type EAM ont été testés afin de sélectionner ceux décrivant le mieux les mécanismes de déformation plastique. La méthode utilisée pour calculer la surface de contact a également été décrite. Une fois la surface déterminée, la contrainte vraie ($F/\pi a^2$) a été obtenue par le rapport entre la force et la surface mesurée à chaque instant. Enfin, la dernière section de ce chapitre a été consacrée aux techniques de visualisation permettant la reconnaissance et l'identification des défauts.

Chapitre 3

Élasticité des nanoparticules métalliques sphériques

L'objectif de ce chapitre est de confronter les analyses en terme d'élasticité des nanoparticules pour différents matériaux métalliques CFC. Ces analyses portent sur des compressions uniaxiales, réalisées sur des nanoparticules de cuivre, nickel et aluminium, pour différentes orientations cristallographiques. On se concentrera plus particulièrement sur l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$, avec une gamme de taille variant de 4 à 80 nm en terme de diamètre.

3.1 Réponse élastique

Nous commencerons ici par l'étude d'un cas a priori "général", à savoir celui de l'orientation cristallographique $\langle 123 \rangle$. On s'intéresse en premier lieu à la variation de la force d'interaction en fonction du déplacement de l'indenteur, ainsi qu'à la variation de la contrainte et de la surface de contact en fonction de la déformation de la nanoparticule.

La figure 3.1 montre la courbe de la force en fonction du déplacement, le chargement appliqué étant un chargement imposé en déplacement. Jusqu'à 9,6 Å de déplacement, la force augmente selon une loi puissance, en accord avec la théorie de Hertz ([Johnson, 1974], Équation 3.1). Ceci correspond à une augmentation linéaire (Figure 3.1) de la contrainte en fonction de la déformation. En parallèle, on peut noter l'augmentation continue de la surface de contact. On se trouve dans le domaine élastique. Il vient :

$$E = \frac{3 \times (1 - \nu^2) \times F}{4 \times \sqrt{R} \times (\delta/2)^{3/2}}. \quad (3.1)$$

Passé ce premier stade, on observe un premier décrochement de la force (léger) et de la contrainte (beaucoup plus marqué). Ce premier événement correspond à l'entrée dans le domaine plastique. Il y a une inflexion sur la variation de la surface de contact. On observe ensuite une succession de chutes/accroissements de la force/contrainte, correspondant à des événements plastiques successifs. La contrainte maximale obtenue semble saturer. Enfin pour une déformation importante, supérieure à 30 % on observe une décroissance de la contrainte, apparemment liée à une augmentation rapide de la surface de contact.

Le modèle de contact de Hertz a été appliqué sur une déformation de 1% pour déterminer le module d'Young. D'après la figure 3.1, on remarque que la courbe de tendance (niveau de zoom sur la courbe force-déplacement), correspond au modèle de Hertz, et s'applique bien aux données. En appliquant ce modèle, on obtient alors une valeur de $E = 46,3$ GPa, bien inférieure à celle du matériau massif comprimé selon cette orientation cristallographique, égale à 77.3

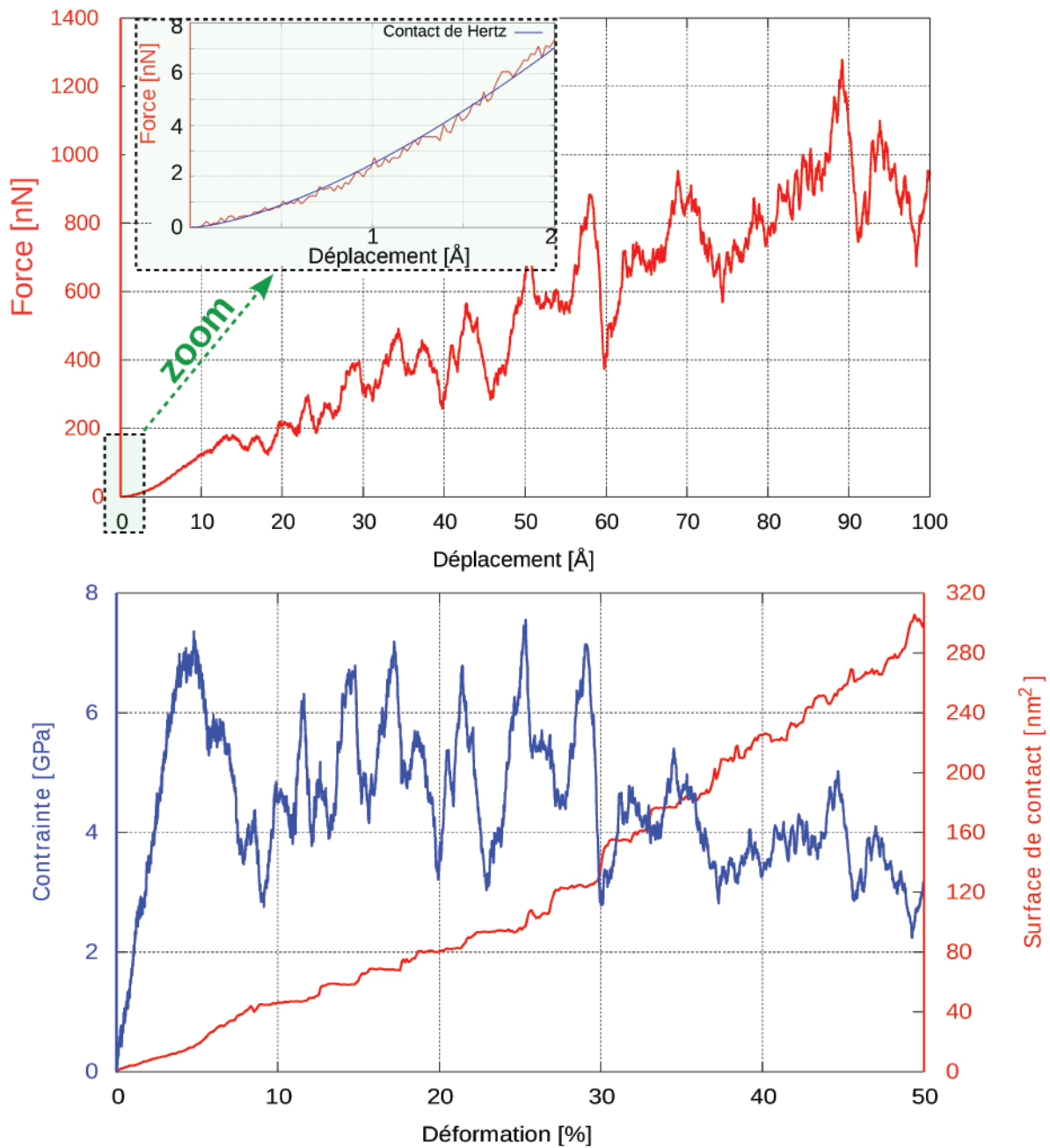


Figure 3.1 – Compression axiale, selon direction $\langle 123 \rangle$, d'une nanoparticule d'aluminium sphérique de 20 nm de diamètre. Graphique du haut : force fonction du déplacement. Graphique du bas : contrainte (bleu) et surface de contact (rouge) fonction du déplacement.

GPa. En appliquant ce même modèle, nous avons déterminé les modules d'Young selon les orientations cristallographiques $\langle 211 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$ (Tableau 3.1).

On s'intéresse maintenant à une compression selon l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$. D'après la figure 3.2 et plus précisément sur la courbe surface de contact en fonction du déplacement, on remarque des paliers importants, ce qui suggère que les marches de surface dominant la réponse élastique des nanoparticules. Dans ce cadre, [Luan et Robbins, 2005] ont montré la faiblesse du modèle de contact Hertzien à l'échelle nanométrique du fait de ces marches discrètes à la surface de ces nanoparticules. Comme mentionné dans le premier chapitre, [Wang et al., 2015] ont révélé que la compression élastique des nanoparticules cristallines doit être décrite par le modèle de poinçon plat ([Wang et al., 2015], Équation 3.2) plutôt que par le modèle Hertzien. Dans ce modèle, l'évolution de la force en fonction du déplacement est linéairement proportionnelle (Équation 3.2). Il vient ainsi :

$$E = \frac{F \times a \times \delta}{(1 - \nu^2)}. \quad (3.2)$$

En appliquant ce modèle à 1% de déformation, nous obtenons un module d'Young $E = 68,8$ GPa. Ce même modèle a été également appliqué pour déterminer les modules d'Young selon l'orientation cristallographique $\langle 111 \rangle$ (Tableau 3.1).

3.1.1 Effet d'orientation cristallographique

Afin d'avoir une analyse plus complète, nous avons de plus calculé les modules d'Young du matériau massif pour les différentes orientations cristallographiques. Rappelons que le module d'Young du matériau massif selon une orientation cristallographique donnée $[hkl]$, peut être exprimé en fonction de $E_{\langle 111 \rangle}$ et $E_{\langle 100 \rangle}$ à l'aide de l'équation 3.3. Les valeurs du module d'Young $E_{\langle 111 \rangle}$ et $E_{\langle 100 \rangle}$ pour le matériau massif ont été déduites à partir de deux tests de

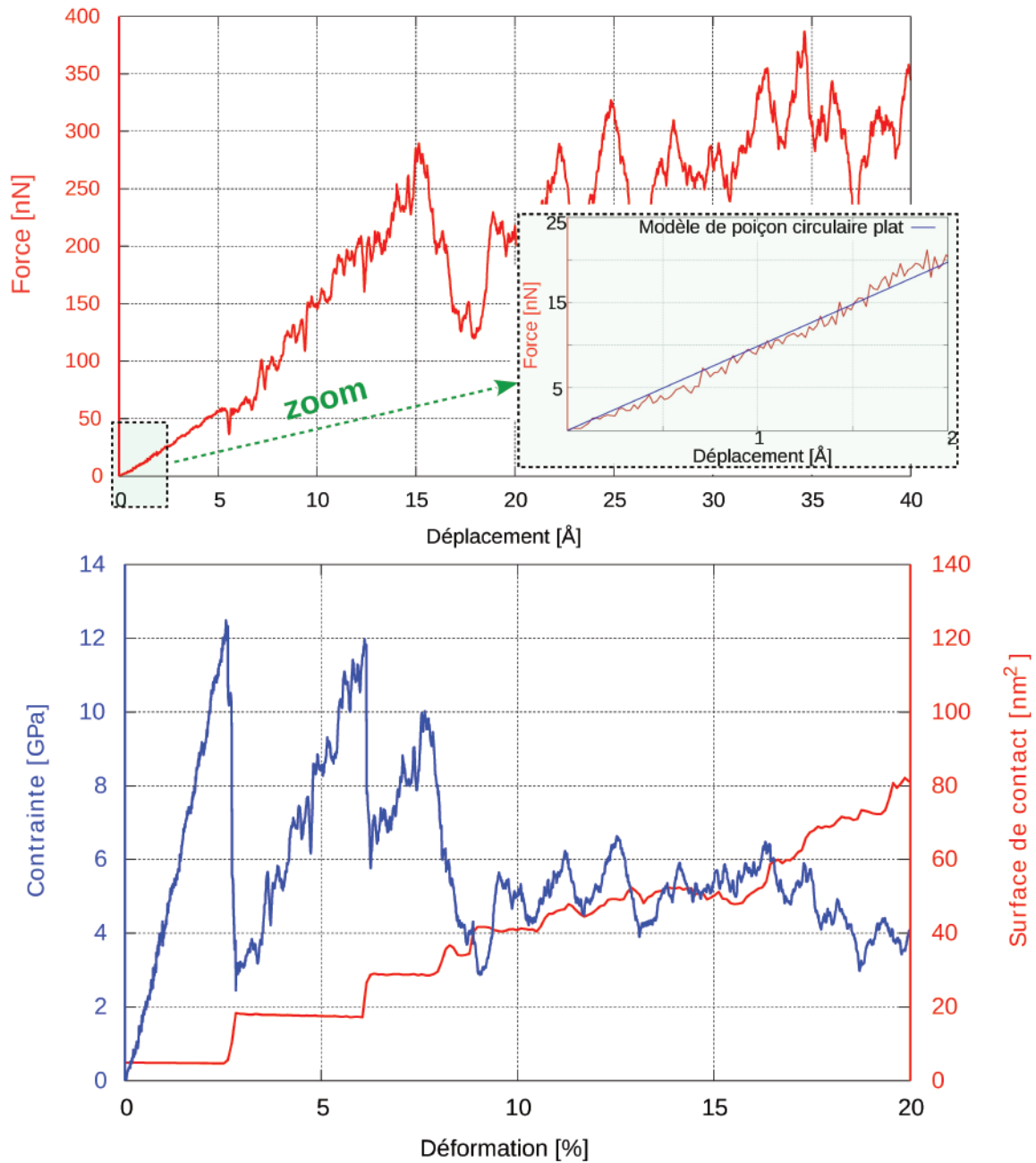


Figure 3.2 – Compression axiale, selon la direction $\langle 010 \rangle$, d'une nanoparticule d'aluminium sphérique de 20 nm de diamètre. Graphique du haut : force fonction du déplacement appliqué. Graphique du bas : contrainte (bleu) et surface de contact (rouge) en fonction du déplacement.

compression uniaxiale suivant $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ de l'aluminium monocristallin.

$$\frac{1}{E_{\langle hkl \rangle}} = \frac{1}{E_{\langle 100 \rangle}} - 3 \left(\frac{1}{E_{\langle 100 \rangle}} - \frac{1}{E_{\langle 111 \rangle}} \right) (\alpha^2 \beta^2 + \alpha^2 \gamma^2 + (\beta^2 \gamma^2)), \quad (3.3)$$

avec α le cosinus de l'angle entre $[hkl]$ et $[100]$, β le cosinus de l'angle entre $[hkl]$ et $[010]$, et γ le cosinus de l'angle entre $[hkl]$ et $[001]$ [Courtney, 2005]. Nous avons regroupé les valeurs obtenues dans le tableau 3.1.

Orientation	E (GPa)	E_{∞} (GPa)	δ_c (Å)	ε_c (%)	F_c (nN)	σ_c (GPa)
$\langle 123 \rangle$	$46,3 \pm 0,3$	77,3	9,6	4,9	120	7,36
$\langle 010 \rangle$	$68,8 \pm 0,4$	71	5,46	2,75	60,9	12,6
$\langle 111 \rangle$	$79 \pm 0,7$	83	8,58	4,29	190	14,8
$\langle 211 \rangle$	$76 \pm 0,6$	80	11,72	5,86	215	9,9
$\langle 210 \rangle$	$101 \pm 0,6$	69,2	14,4	7,2	210	11,6

Table 3.1 – Caractéristiques élastiques de nanoparticules d'aluminium d'un diamètre de 20 nm, à 10 K, pour différentes orientations cristallographiques : E Module d'Young de la nanoparticule ; E_{∞} celui du matériau massif ; δ_c , ε_c , F_c , et σ_c , respectivement déplacement, déformation, force, et contrainte à la limite élastique.

Pour les orientations cristallographiques $\langle 111 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$, on remarque que les valeurs des modules d'Young sont très proches de celles de l'aluminium massif comprimé selon la même orientation cristallographique. Plus précisément, le module d'Young des nanoparticules comprimées selon les orientations $\langle 010 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ est égal, respectivement, à 98% et 95% de celui du matériau massif comprimé selon la même orientation. On ne constate donc pas d'effet de taille significatif à 20 nm de diamètre pour ces deux orientations cristallographiques. En revanche, les modules d'Young des nanoparticules orientées $\langle 123 \rangle$, $\langle 211 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$, présentent des valeurs différentes de celles obtenues sur le matériau massif comprimé selon la même orientation cristallographique, soit respectivement 64%, 66% et 145% de celui du matériau massif correspondant.

Plusieurs auteurs suggèrent que l'importance de l'adoucissement dépend des réarrangements de surface, autrement dit, de la diminution de la coordination des atomes de surface [Lu *et al.*, 2008]. En combinant méthodes de statique moléculaire et calculs *ab initio*,

[Zhou et Huang, 2004] ont également montré que le fait qu'une surface de nanoparticule de cuivre soit plus douce ou plus rigide comparativement au matériau massif dépend généralement de la concurrence entre la coordination atomique et la redistribution des électrons [Sander, 2003]. Ceci n'explique toutefois pas pourquoi on constate adoucissement et durcissement pour des orientations différentes.

3.1.2 Effet de taille

Dans ce paragraphe, nous nous focalisons sur l'aluminium, l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$, et la gamme de taille allant de 4 à 80 nm de diamètre. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 3.3 : le module d'Young diminue avec la taille des nanoparticules. Notons que [Xu et Dávila, 2017] avaient obtenu des résultats similaires sur polycristaux d'aluminium à nanograins, étudiés par simulation de dynamique moléculaire utilisant le même potentiel.

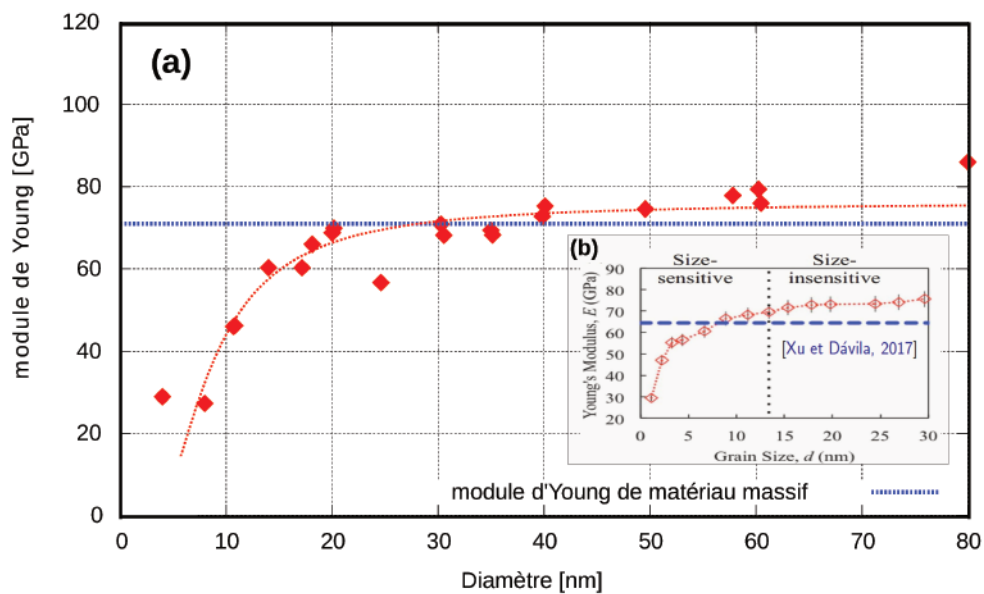


Figure 3.3 – (a) Variation du module d'Young E en fonction du diamètre D des nanoparticules d'aluminium ($E = 76 \times \exp(-54,5/D^2)$). Les losanges rouges indiquent les résultats obtenus en dynamique moléculaire pour différentes tailles de nanoparticules, tandis que la ligne bleue correspond au module d'Young du matériau massif déduit à partir d'un test de compression uniaxiale suivant $\langle 100 \rangle$. (b) Résultat obtenu présenté dans [Xu et Dávila, 2017] pour des polycristaux d'aluminium à nanograins.

On remarque aussi que pour des nanoparticules ayant un diamètre inférieur à 40 nm, le module d'Young est très sensible à la variation de la taille. Par contre, cette variation est beaucoup moins sensible pour des nanoparticules dont le diamètre est supérieur à 40 nm, avec notamment une valeur de 78 GPa, qui est 10 % plus élevée que celle de matériau massif comprimé selon la même orientation cristallographique. Toujours en comparant à l'étude de [Xu et Dávila, 2017], ils montrent que le module d'Young tend vers une valeur d'environ 75 GPa, soit 17,2 % de plus que celle de matériau massif (Figure 3.3(b)). Ces variations de 10 % dans notre étude et 17 % dans l'étude de [Xu et Dávila, 2017] peuvent être expliquées par le fait que le potentiel est mal ajusté, rappelons tout de même que nous avons utilisé le même potentiel que [Xu et Dávila, 2017]. En effet, [Yu et al., 2008] obtient expérimentalement une valeur de 76,1 GPa sur un polycristal massif d'aluminium, qui est très proche de notre 78 GPa.

3.1.3 Effet de matériaux

Tout d'abord, il convient de noter que l'effet d'anisotropie est comparable entre matériau massif et nanoparticule d'un même matériau (tableau 3.2).

	<010>	<111>	<211>
Al			
E_{NP} (GPa)	68,8 ± 0,4	79 ± 0,7	76 ± 0,6
E_{∞} (GPa)	71	83	80
E_{NP}/E_{∞}	0,97	0,95	0,95
Ni			
E_{NP}	190,4 ± 0,8	193 ± 0,7	228,2 ± 1,1
E_{∞} (GPa)	137	304,8	232,7
E_{NP}/E_{∞}	1,39	0,63	0,98
Cu			
E_{NP} (GPa)	97,3 ± 0,5	157,4 ± 0,9	141,9 ± 0,8
E_{∞} (GPa)	64,4	192,3	131,4
E_{NP}/E_{∞}	1,44	0,82	1,08

Table 3.2 – Tableau regroupant différentes valeurs de E_{NP} , E_{∞} et E_{NP}/E_{∞} qui représentent respectivement le module d'Young de la nanoparticule de 20 nm de diamètre, le module d'Young du matériau massif et le rapport entre ces deux modules, pour une orientation donnée.

Ainsi, on constate des valeurs similaires pour les modules d'Young des nanoparticules orientées $\langle 010 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 211 \rangle$ de l'aluminium, tout comme le module d'Young du matériau massif varie peu selon l'orientation considérée. Ceci est cohérent avec le fait que l'aluminium est isotrope. Il n'y a pas ici d'effet propre à la nanoparticule.

De même, on constate des valeurs de module d'Young très différentes selon les orientations $\langle 010 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 211 \rangle$ des nanoparticules de nickel ou de cuivre. Ces deux matériaux, à l'état massif, sont anisotropes.

On ne constate pas d'effet de taille important sur le module d'Young pour une nanoparticule aluminium de 20 nm de diamètre. En revanche, contrairement à l'aluminium, on constate un effet de taille sur le module d'Young des nanoparticules de cuivre et nickel (Tableau 3.2). De plus, cet effet de taille diffère selon l'orientation $\langle 010 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$. Ainsi, le module d'Young décroît avec la taille de la nanoparticule dans le cas de l'orientation $\langle 010 \rangle$, tandis qu'il croît dans celui de l'orientation cristallographique $\langle 111 \rangle$. On ne constate, en revanche, quasiment pas d'effet de taille dans le cas de l'orientation $\langle 211 \rangle$.

3.2 Limite élastique

La limite élastique a été définie ici comme la première nucléation des dislocations partielles de Shockley émises par les bords supérieurs et inférieurs de la nanosphère. Celles-ci sont indiquées par des flèches sur la figure 3.4.

3.2.1 Effet d'orientation cristallographique

La figure 3.4 montre l'évolution de la contrainte de compression en fonction de la déformation pour une nanoparticule de diamètre 20 nm, à 10 K, en gardant les mêmes paramètres de compression.

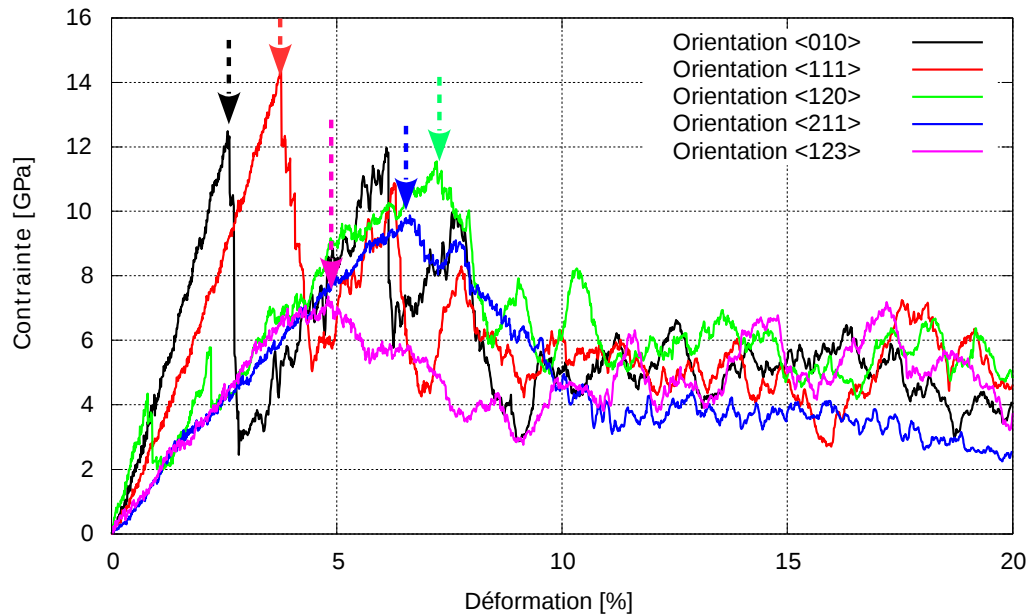


Figure 3.4 – Compression axiale d’une nanoparticule d’aluminium de 20 nm de diamètre. Contrainte en fonction de la déformation pour les différentes orientations cristallographiques. Les flèches correspondent aux limites élastiques.

On remarque qu’il y a une grande variation de la limite élastique selon l’orientation. Par exemple, la première dislocation apparaît à une déformation de 7,2 % lors d’une compression selon l’orientation $\langle 210 \rangle$ contre 2,75 % pour l’orientation $\langle 010 \rangle$. Cela peut s’expliquer par de multiples raisons, la première étant la hauteur de marche. En changeant l’orientation selon laquelle la nanoparticule est comprimée, on modifie la distance entre les couches atomiques orientées selon l’axe de compression. Ainsi, en passant de l’orientation $\langle 010 \rangle$ à $\langle 210 \rangle$, la hauteur de marche diminue de plus de la moitié (de a_0 à $\frac{a_0}{\sqrt{3}}$). En conséquence, l’effet d’orientation cristallographique est fortement attaché à la géométrie de la surface de contact, comme l’explique [Liu et Shen, 2012] dans son étude sur les nanofils de silicium. Dans le cadre de l’étude de l’effet de la marche de surface sur la nucléation de dislocation, [Brochard *et al.*, 2010, Hirel *et al.*, 2007] ont montré que le niveau de déformation à l’apparition de la plasticité dépend de la hauteur de la marche. Dans ce même cadre, des effets similaires ont été obtenus respectivement pour le molybdène et le tantale par Li et al. [Li et Xu, 2006, Segall *et al.*, 2006] en appliquant un modèle de Peierls-Nabarro, modèle hybride qui incorpore l’information atomique de la structure du coeur de dislocation dans la

théorie du continuum. [Li et Xu, 2007] ont également montré que la configuration de surface de contact joue un rôle important dans la détermination du niveau de déformation à l'apparition de la plasticité. Ceci explique probablement pourquoi le niveau de déformation est très élevé pour l'orientation cristallographique $\langle 211 \rangle$, cas où la surface de contact a une forme de toit d'usine.

3.2.2 Effet de taille

Le but de ce paragraphe est d'étudier l'effet de taille sur la limite élastique. Dans notre analyse, on se limitera à l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$ et aux nanoparticules d'aluminium. Des nanoparticules de différentes tailles ont été testées. La variation de la contrainte à la limite élastique en fonction du diamètre des nanoparticules est présentée à la figure 3.5. On remarque que la limite élastique diminue lorsque la taille de la nanoparticule augmente. De plus, ces données montrent clairement une variation linéaire en échelle log-log, sauf pour les plus petits diamètres. Le meilleur ajustement aux données de contrainte en fonction du diamètre (Figure 3.5 (a)) est obtenu avec la loi puissance $\sigma_c = c \times D^{-0,48}$, avec un pré-facteur $c = 54,48$. En terme de comparaison, [Feruz et Mordehai, 2016] ont testé des nanoparticules facettées et ont trouvé la même évolution de σ_c en fonction de la taille, à savoir une loi puissance dont l'exposant vaut 0,512 et un pré-facteur dont la valeur est de 49,16. Il est intéressant de noter que cet ajustement est proche de la dépendance généralement observée pour l'effet de la taille du grain sur la limite élastique, connue sous le nom de relation [Hall, 1951, Petch, 1953] (Figure 3.6). Toutefois cette similitude peut être fortuite. En effet, dans le cas d'un polycristal, une dislocation doit changer de plan de glissement pour franchir un joint de grains, ceci en relation avec la désorientation engendrée entre deux grains voisins. Ce changement de plan de glissement nécessite un incrément de contrainte. Le durcissement du matériau s'obtient donc, dans le cas d'un polycristal, en augmentant la surface totale de joints de grains, c'est-à-dire en diminuant la taille de grains. La contrainte d'écoulement plastique s'exprime alors selon la loi de Hall-Petch. Les nanoparticules simples isolées ne peuvent être soumises au même mécanisme. En effet, les dislocations nucléent nécessairement en surface, et s'échappent par une surface

libre. Il n'existe pas de joints de grain. En conséquence, l'effet de taille n'est pas le fait des mêmes mécanismes, ce qui peut expliquer un exposant de la loi puissance différent.

Pour des nanoparticules de diamètre inférieur à 10 nm, il devient difficile d'ajuster les données avec cette loi de puissance ($\sigma_c = c \times D^{-0,48}$). On remarque également sur la figure 3.6 des écarts par rapport au renforcement de Hall-Petch, dans le régime nanométrique.

Une même loi de puissance a été obtenue pour des micro-piliers d'aluminium [Ng et Ngan, 2008a, Ng et Ngan, 2008b], mais avec un indice de puissance plus élevé ($\simeq 0,92$). Ceci suggère que cet exposant est fortement dépendant de la dimensionnalité du système étudié. Enfin, on peut aussi remarquer sur la Figure 3.5 (b) que la limite élastique en déformation diminue lorsque la taille de la nanoparticule augmente. L'ajustement de ces données révèle un très bon accord avec une loi de puissance $\epsilon_c = 40,5 \times D^{-0,90}$. Une variation similaire a été constatée sur des micropiliers d'or [Volkert et Lilleodden, 2006], mais avec un exposant 1,07.

Par ailleurs, comme le montre la figure 3.5, on note une variation substantielle de la limite élastique pour des nanoparticules de taille quasi équivalente, ou *a contrario*, une même valeur pour des diamètres différents. Ainsi, on constate un écart de seulement 3,7 GPa entre les nanoparticules de diamètre 17,2 et 18,1 nm ; tandis que la limite élastique varie de 17,5 GPa entre les particules de 20,01 et 20,17 nm. De même, on relève une même valeur de contrainte à limite élastique $\sigma_c \approx 12,5$ GPa pour des particules de 10,81, 14,07 et 20,01 nm de diamètre (points encadrés en bleu sur la figure 3.5).

Une analyse de la surface de contact de la nanoparticule avec l'indenteur a été conduite afin de tenter d'expliquer ces variations. Nous appellerons « κ » le rapport de la surface de contact initiale avec l'indenteur sur l'aire de la couche située juste en-dessous de cette surface de contact. Dans le cas où la surface de contact initiale ne serait constituée que d'un seul atome, celui-ci a été supprimé avant réalisation des compressions. Le calcul du facteur « κ » se fait donc toujours avec des surfaces de contact constituées de plusieurs atomes. On calcule la valeur de « κ » pour l'ensemble des nanoparticules étudiées. La figure 3.7 présente la modélisation par une loi de puissance de type $\sigma_c = c \times D^{-n}$ de l'effet de taille relatif à la contrainte à limite

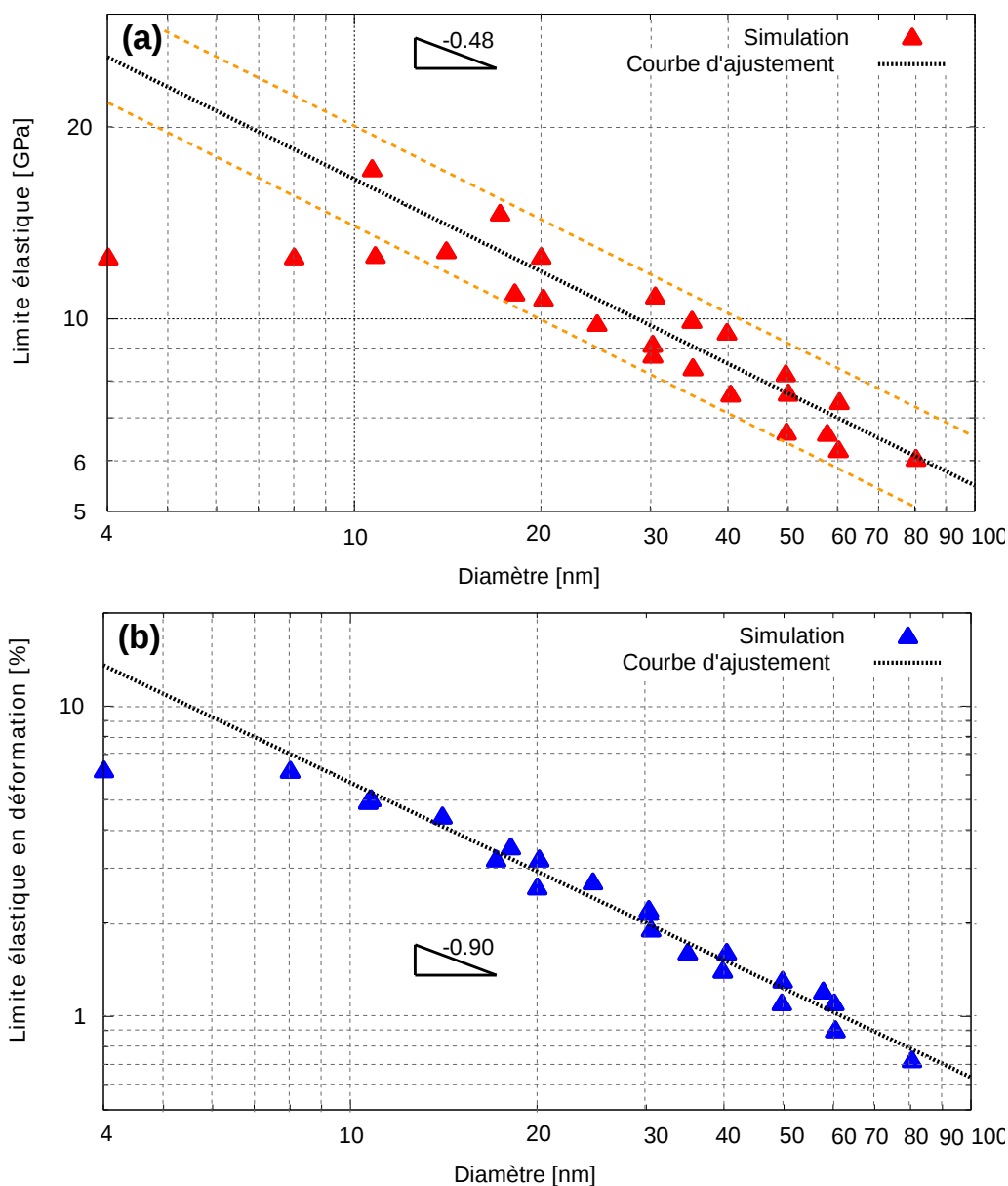


Figure 3.5 – Contrainte à limite élastique σ_c , et déformation à limite élastique ϵ_c , en fonction du diamètre D des nanoparticules d'aluminium, orientée $\langle 010 \rangle$. Deux lois puissance ($\sigma_c = 54,48 \times D^{-0,48}$, $\epsilon_c = 40,5 \times D^{-0,90}$) ont été utilisées pour ajuster les données. Les triangles indiquent les résultats de dynamique moléculaire, tandis que la droite correspond au fit par la loi puissance.

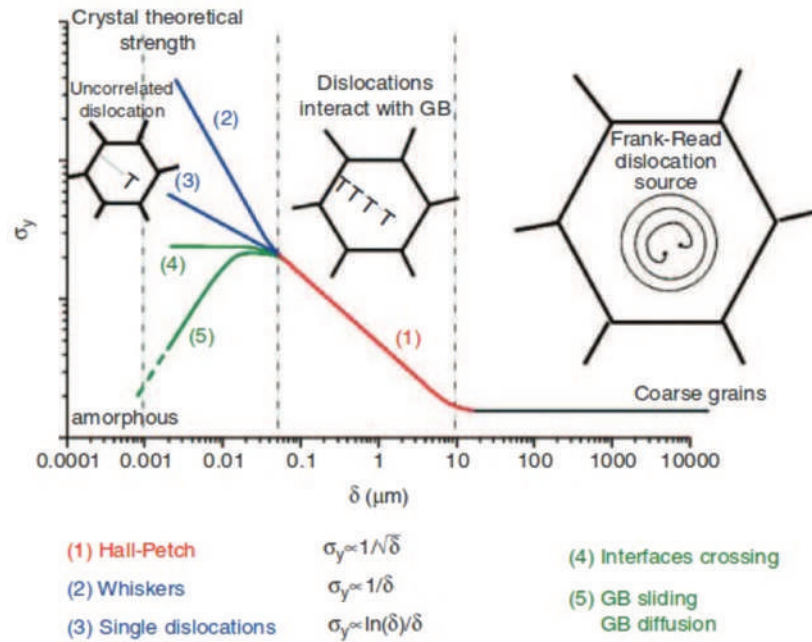


Figure 3.6 – Schéma de l'évolution de la limite d'élasticité σ_y dans les métaux en fonction de la taille des microstructures (taille des grains dans les matériaux monophasés ou espacement des interfaces dans les composites). Les mécanismes de déformation associés sont décrits ainsi que les lois d'échelle qui régissent la limite élastique dans les différents régimes. GB : joint de grains. Figure issue de [Misra et Thilly, 2010].

élastique, ceci pour deux valeurs de « κ » ($\kappa = 0,43$ en rouge, et $\kappa = 0,27$ en bleu). Cette analyse, qui repose sur la définition du paramètre « κ », met très clairement en lumière l'impact considérable de la structure atomique de la surface de contact sur l'effet de taille observé.

Le pré-facteur « c » prend ici pour valeurs 54,48 pour $\kappa = 0,27$, et 44,10 pour $\kappa = 0,43$. L'indice de puissance « n » vaut, dans les deux cas, 0,48.

3.2.3 Effet de matériaux

La limite d'élasticité σ_c a été déterminée pour les nanoparticules de cuivre, nickel et aluminium, ceci dans le cas des orientations cristallographiques $\langle 010 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 211 \rangle$. Les résultats sont présentés au tableau 3.3. L'aluminium étant isotrope, on constate logiquement une moindre dépendance de σ_c à l'orientation cristallographique que pour le nickel ou le cuivre,

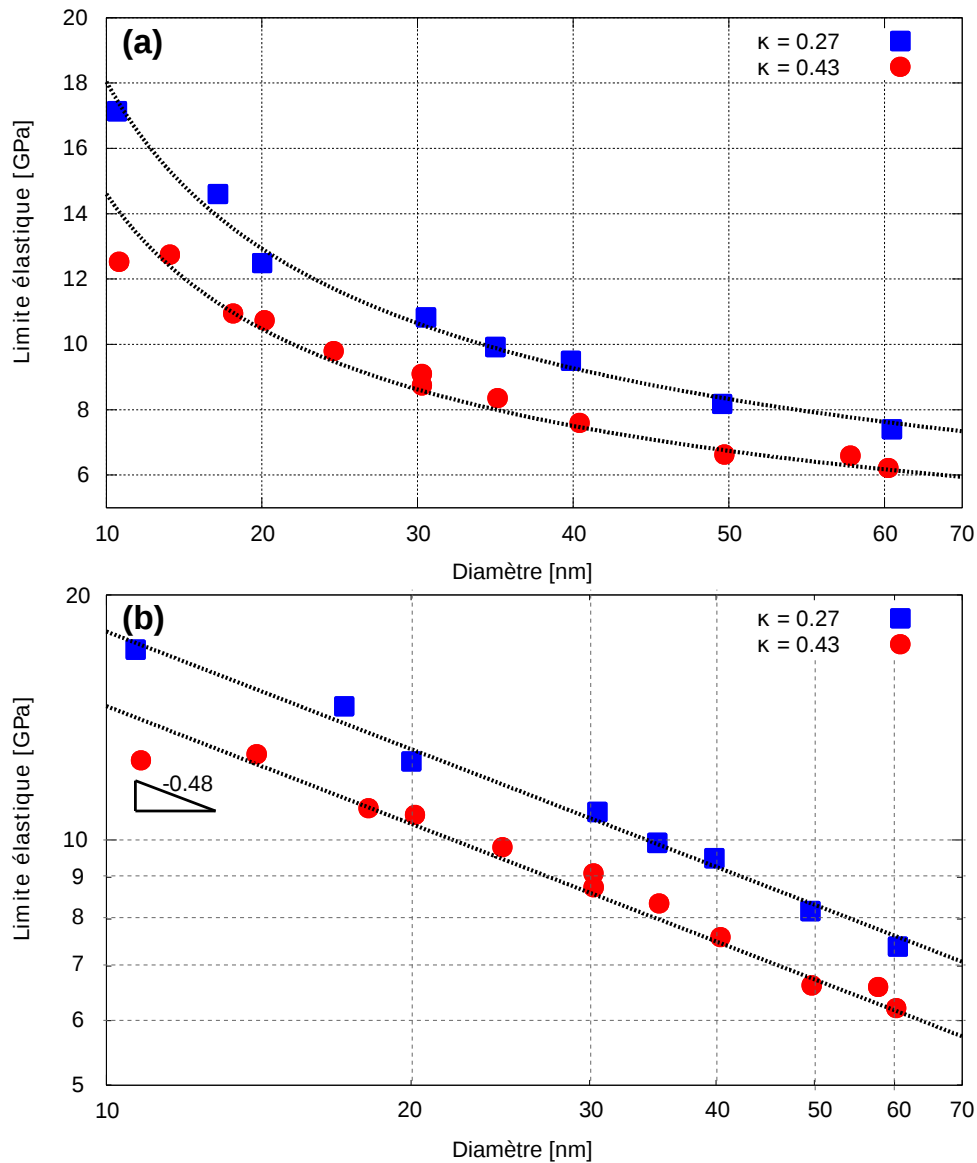


Figure 3.7 – Variation de contrainte limite élastique σ_c en fonction du diamètre D des nanoparticules d'aluminium, orientée $\langle 010 \rangle$. Deux lois puissance ($\sigma_c = c \times D^{-n}$) ont été utilisées pour ajuster les données. Les cercles et les carrés indiquent les résultats de dynamique moléculaire, tandis que la droite correspond à la loi puissance identifiée. Présentation des données : (a) dans un repère cartésien, (b) dans un repère log-log.

matériaux plus anisotropes.

Matériaux	σ_c (GPa)			μ (GPa)	σ_c/μ		
	$\langle 010 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 211 \rangle$		$\langle 010 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 211 \rangle$
Al	12,6	14,8	9,9	28,03	0,45	0,53	0,35
Ni	26,7	54,6	13	78,28	0,34	0,69	0,16
Cu	16,2	21	6	41,23	0,39	0,51	0,15

Table 3.3 – Tableau regroupant les valeurs de la limite élastique (σ_c/μ) pour les trois matériaux testés dans ce chapitre. μ a été déterminé dans le chapitre 2, paragraphe 2.1.5.2

Par ailleurs, et ceci pour les trois matériaux, on remarque également que le rapport σ_c/μ est plus élevé pour des nanoparticules orientées selon $\langle 111 \rangle$ (cf tableau 3.3).

Focalisons-nous sur le cas de l'aluminium. La cisssion résolue critique projetée, laquelle correspond à la nucléation de la première dislocation, a été déterminée selon les deux orientations $\langle 111 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$. On trouve la même valeur $\tau_c = 4,4$ GPa pour ces deux orientations. Rappelons que les facteurs de Schmid pour les deux premiers plans qui s'activent pour une compression selon les orientations $\langle 111 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$, sont respectivement 0,31 et 0,47 (Tableau 1.1). En conséquence, on obtient bien une limite élastique σ_c plus élevée selon $\langle 111 \rangle$ que selon $\langle 010 \rangle$. Ce résultat est donc cohérent.

D'autres facteurs peuvent avoir une influence sur la limite élastique, comme par exemple la forme de la surface de contact. Cela peut être aussi expliquer par le fait que l'orientation $\langle 111 \rangle$ est la surface la plus dense. Concernant l'orientation $\langle 211 \rangle$, nous constatons, pour les trois matériaux, que le rapport σ_c/μ (Tableau 3.3), est plus faible que pour les autres orientations cristallographiques. Ainsi, la loi de Schmid n'est pas respectée dans le cas de l'orientation $\langle 211 \rangle$. Ceci est dû à la particularité de la surface de contact dite en toit d'usine. Pour plus de détails se reporter au paragraphe 4.4. On constate ainsi que la géométrie de la surface peut, dans certains cas, influencer la limite d'élasticité.

3.3 Conclusion

Pour la réponse élastique, les modèles classiques de contact doivent être soigneusement étendus à l'échelle nanométrique. Dans le cadre de notre étude, le modèle de contact hertzien et le modèle de contact à poinçon plat ont été utilisés. Le choix des modèles dépend principalement de la morphologie atomique sous l'indenteur.

Nous nous sommes intéressés à la variation du module d'Young en fonction de la taille de la nanoparticule. On a aussi remarqué que le module d'Young effectif diminue avec la taille.

Concernant l'évolution de la limite élastique en fonction de la taille, on constate que la contrainte à limite élastique diminue lorsque la taille de la nanoparticule augmente, ceci selon une loi de puissance $\sigma_c = c \times D^{-0,48}$, avec un pré-facteur $c = 54,48$. Nous avons constaté que la structure atomique des surfaces de contact joue un rôle considérable quant à l'effet de taille détecté.

Chapitre 4

Mécanisme de plasticité de nanoparticules d'aluminium

Nous avons choisi de débiter l'étude de la plasticité des nanoparticules métalliques par une analyse assez systématique de la compression axiale de nanoparticules d'aluminium. L'aluminium, tout en étant souvent considéré comme l'un des matériaux métalliques CFC de référence, n'avait fait l'objet d'aucune étude de comportement à température ambiante sous forme de nanoparticule isolée. De plus, à la différence du cuivre, autre métal CFC de référence, l'aluminium a une énergie de faute d'empilement de $156,6 \text{ mJ.m}^{-2}$, ce qui laisse potentiellement envisager des mécanismes de déformation différents. Enfin, l'orientation cristallographique est un facteur qui joue un rôle important dans les mécanismes de déformation plastique observés. Or, il a été constaté au début de cette thèse que l'ensemble des résultats connus à propos de la déformation axiale des nanoparticules isolées portait sur l'orientation $\langle 001 \rangle$. Une étude a depuis été publiée à propos de nanoparticules d'or orientées $\langle 111 \rangle$ [Yang et al., 2017]. Il nous a donc semblé nécessaire de s'intéresser à un plus grand nombre d'orientations cristallographiques : $\langle 123 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 211 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$.

Par souci de synthèse, nous limiterons l'objet de ce chapitre à la compression axiale de nanoparticules sphériques de 20 nm de diamètre.

4.1 Description détaillée d'un cas général

Nous commencerons ici par l'étude d'un cas assez "général", à savoir celui de l'orientation cristallographique $\langle 123 \rangle$, laquelle correspond, a priori, à l'activation d'un unique système de glissement.

4.1.1 Premier événement plastique

Le graphique contrainte fonction du déplacement (Figure 4.1) et de l'analyse des configurations atomiques indiquent que le premier signe apparent de déformation plastique se produit à une profondeur de compression $\delta = 9.6 \text{ \AA}$ (4.9 %), pour une valeur de force de 120 nN (correspondant à une contrainte de 7,36 GPa). A ce niveau de déformation, deux dislocations partielles de Shockley sont émises à partir des surfaces de contact supérieure et inférieure de la nanosphère (Figure 4.2 (a)) : $\frac{1}{6} \langle 211 \rangle$ ($1\bar{1}\bar{1}$) en haut et $\frac{1}{6} \langle \bar{2}\bar{1}\bar{1} \rangle$ ($\bar{1}11$) en bas. Il s'agit de celles pour lesquelles le facteur de Schmid est maximal (Tableau 1.1).

Elles se propagent ensuite dans leurs plans de glissement (Figure 4.2 (b, c)). De nouvelles dislocations sont alors nucléées au niveau des marches sur les surfaces de contact, *i.e.* là où les premières dislocations étaient apparues. Ces dislocations se combinent pour former une dislocation parfaite de vecteur de Burgers $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, comme le montre la Figure 4.2 (d, e, f).

On constate ainsi que l'initiation de la plasticité est due à la nucléation de dislocations à partir des surfaces de contact de la nanosphère avec les indenteurs. Ce sera d'ailleurs systématique pour tous les cas étudiés dans cette thèse. Au bord, la couche en contact avec l'indenteur forme une marche avec la couche qui est juste en dessous, et cette marche agit comme des concentrateurs de contrainte (Figure 4.3) [Brochard *et al.*, 2010].

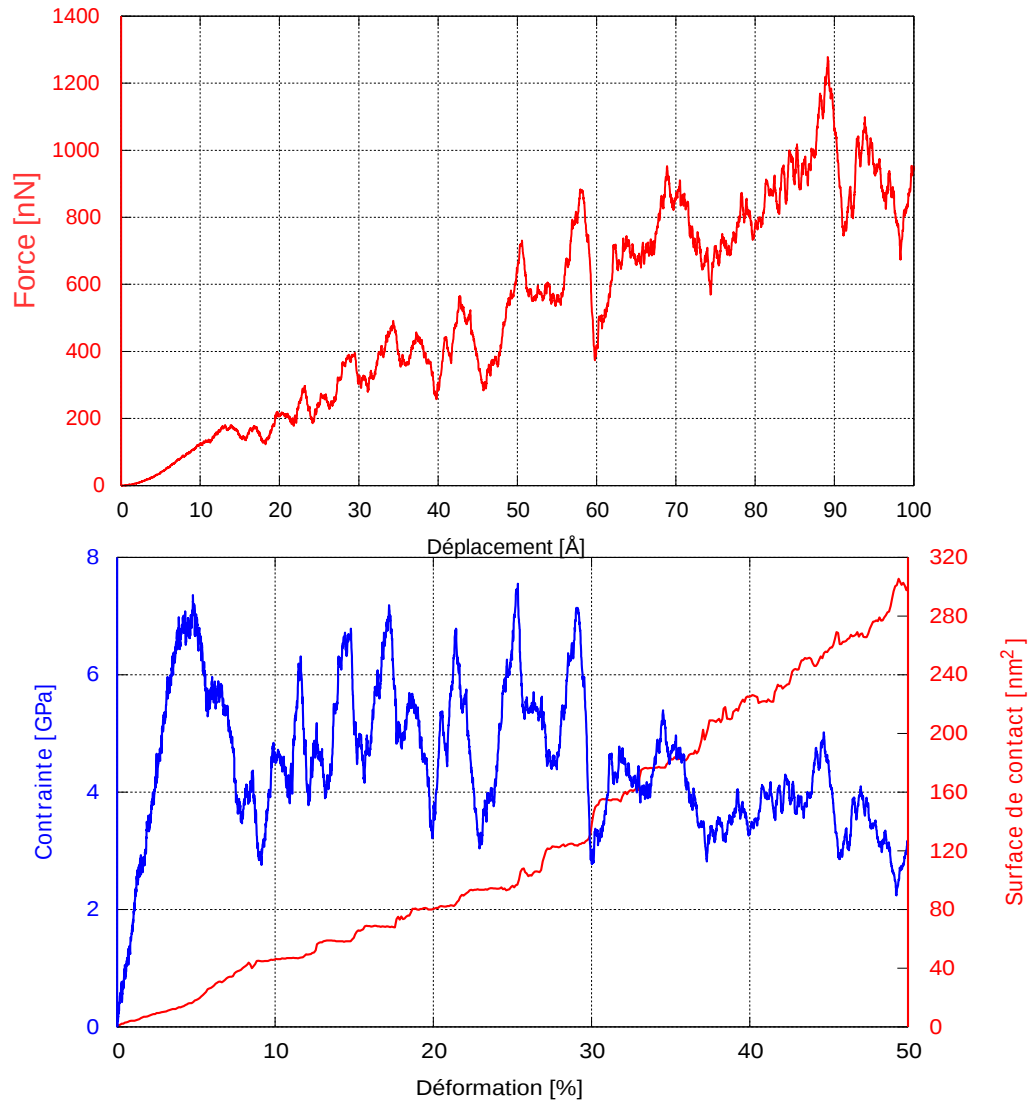


Figure 4.1 – Graphique du haut : force appliquée en fonction du déplacement de l'indenteur. Graphique du bas : contrainte (bleu) et surface de contact (rouge) en fonction du déplacement, pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 20 nm comprimée selon la direction $\langle 123 \rangle$, 10K.

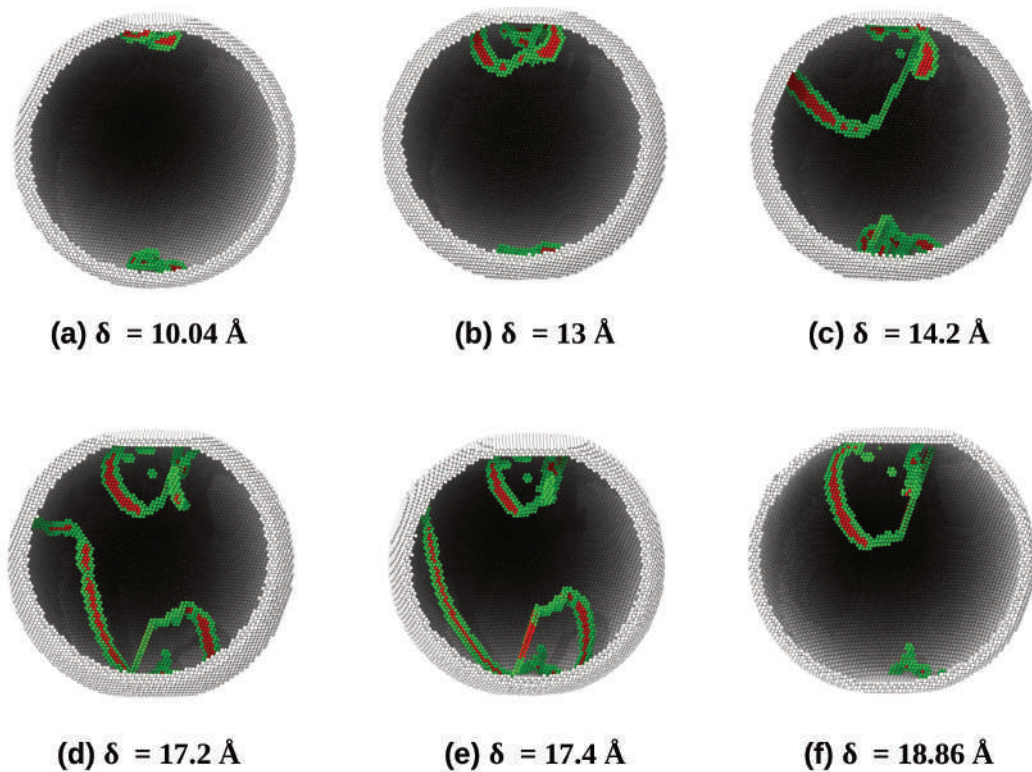


Figure 4.2 – Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale, selon la direction $\langle 123 \rangle$, pour une nanosphère d'aluminium 20 nm de diamètre à 10 K. Les atomes correspondant à une structure parfaite (structure cubique à faces centrées) ne sont pas représentés. Les atomes en rouge relèvent de la structure HCP correspondant ici à des défauts d'empilement, les atomes en vert ne sont ni CFC ni HCP et correspondent aux dislocations partielles de Shockley, les atomes de surface sont représentés en blanc.

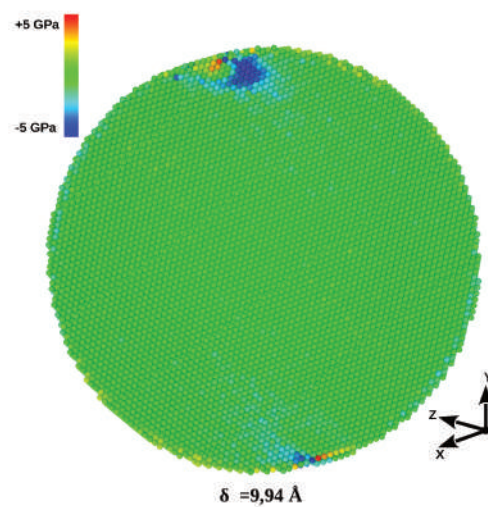


Figure 4.3 – Contraintes de cisaillement par atome σ_{xz} , juste avant la nucléation des dislocations à partir de marche de la surface, pendant une compression uniaxiale selon la direction $\langle 123 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre, et à 10 K.

4.1.2 Développement de la plasticité

Au fur et à mesure de la compression, des dislocations constituées de deux dislocations partielles de Shockley séparées par un défaut d'empilement intrinsèque, sont nucléées à partir de la surface de contact et se propagent à travers la nanoparticule. Ces dislocations interagissent et forment d'autres dislocations telles qu'une stair-rod de vecteurs de Burger $\frac{1}{3} \langle 100 \rangle$, des dislocations partielles de Frank de vecteur $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle$, ou se combinent pour former une dislocation parfaite de vecteur $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, (indiquées respectivement par des lignes jaune, rose et rouge sur la Figure 4.4).

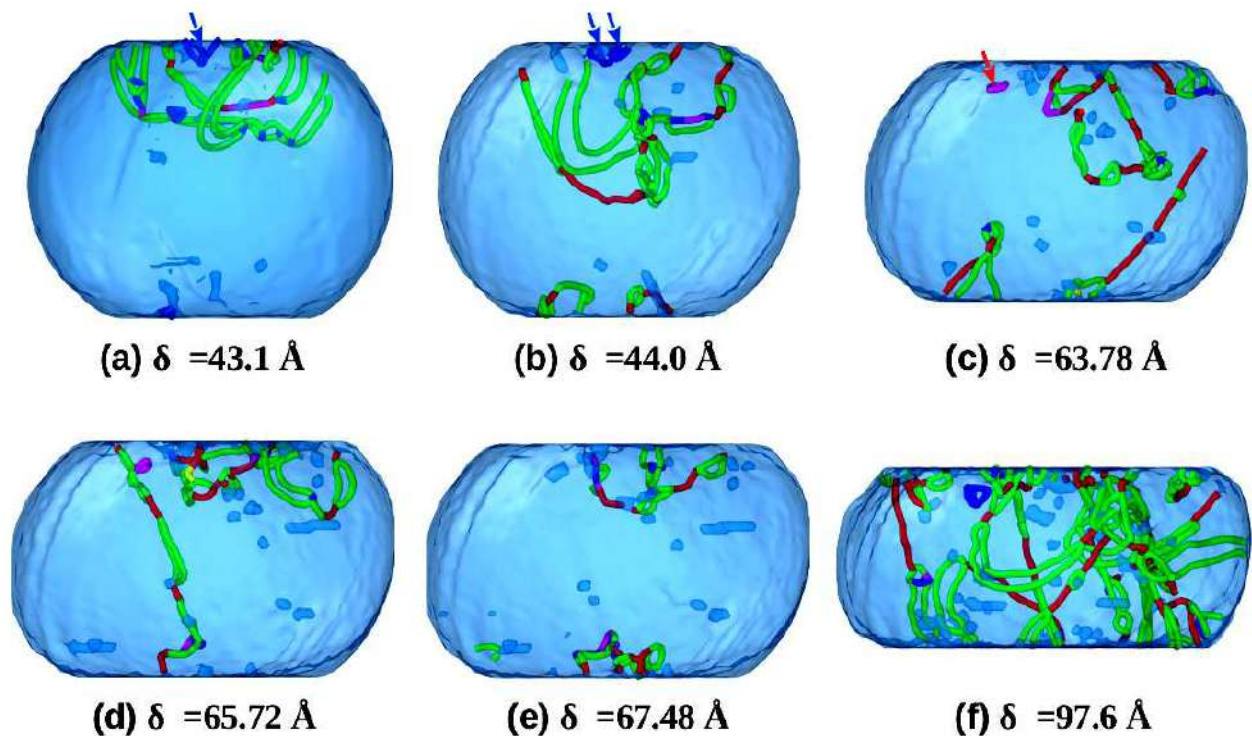


Figure 4.4 – Évolution de la structure de dislocations lors de la compression uniaxiale d'une nanosphère d'aluminium de diamètre 20 nm à 10 K, visualisées à l'aide d'Ovito et l'algorithme d'extraction de dislocations DXA : lignes vertes, dislocations partielles de Shockley avec un vecteurs de Burgers $\frac{1}{6} \langle 112 \rangle$; lignes rouges, dislocations parfaites avec les vecteurs Burgers $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$; lignes roses, dislocations partielles de Frank avec vecteurs Burgers $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle$; lignes jaunes, dislocation stair-rod avec vecteurs de Burgers $\frac{1}{3} \langle 100 \rangle$ et lignes bleus, dislocations stair-rod avec vecteurs de Burgers $\frac{1}{6} \langle 110 \rangle$.

Parmi les mécanismes de déformation observés, on trouve le glissement dévié. Selon le modèle de Friedel-Escaig [Escaig, 1968a] [Escaig, 1968b], le glissement dévié se déroule comme suit (Figure 4.5).

- Formation d'une constriction ponctuelle de la dislocation dissociée dans le plan primaire (Équation 4.1, Figure 4.5(b)) :



- Sous l'effet de la contrainte, ce point de constriction se divise en deux demies constriction limitant un segment de dislocation parfaite, et se dissociant immédiatement dans le plan de déviation (Équation 4.2, Figure 4.5(c)) :



- Si la longueur du segment dévié atteint une valeur critique, toute la dislocation se propage de manière irréversible dans le plan de déviation.

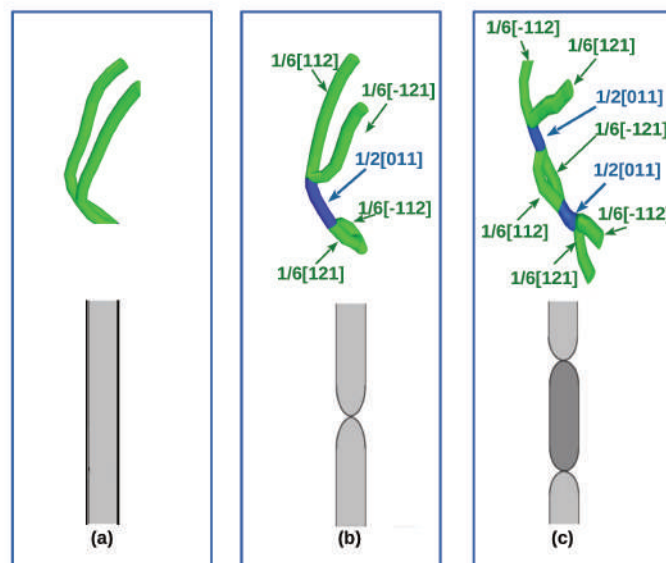


Figure 4.5 – Chemin réactionnel du glissement dévié observé dans notre échantillon comparé à celui décrits par le modèle de Friedel-Escaig [Escaig, 1968a, Escaig, 1968b] dans les métaux CFC. Les observations ont été réalisées à l'aide du logiciel Ovito et de l'algorithme d'extraction de dislocations DXA (Figure 4.5).

En augmentant le taux de compression $\delta = 38.02 \text{ \AA}$ (19,01 %), de nouvelles dislocations partielles de Schockley nucléent à partir des surfaces de contact. L'intersection des dislocations partielles de Schockley forme trois dislocations stair-rod $\frac{1}{6} \langle 110 \rangle$. Ces dislocations stair-rod constituent une structure tétraédrique, indiquée par une flèche bleue (Figure 4.4 (a)). Ce type de structure a été observé sur des métaux CFC endommagés par irradiation [Kiritani, 1997, Figueroa *et al.*, 2015]. Pour un déplacement de $\delta = 44 \text{ \AA}$ (22 %), des nouvelles dislocations partielles de Schockley, nucléées à partir des bords de contact, interagissent et forment un second tétraèdre à côté du premier. Les deux tétraèdres sont indiqués par deux flèches bleues (Figure 4.4 (b)).

Lorsque la compression se poursuit, les dislocations stair-rod qui forment les tétraèdres commencent à se dissocier en partielles de Schockley, qui glissent et s'échappent par les surfaces latérales libres. Notons que cette configuration de deux pyramides a été obtenue uniquement au niveau de la surface de contact supérieure, la symétrie de la géométrie étant perdue en compression sévère.

Durant la compression sévère, $\delta = 63,78 \text{ \AA}$ (31,89 %), une boucle de dislocation homogène de vecteur de Burgers $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ apparaît loin de la surface de contact (indiquée par une flèche rouge sur la (Figure 4.4 (c))) en raison de la concentration de la contrainte de cisaillement à cet endroit. Cette dislocation interagit avec des dislocations partielles de Shockley nouvellement nucléées, puis disparaît (Figure 4.4 (d, e)). Lorsque δ atteint $97,6 \text{ \AA}$ (48,8 %), l'intersection des dislocations partielles de Schockley nucléées à partir de la nouvelle surface, forme des dislocations stair-rod, et par la suite, une nouvelle structure tétraédrique loin de la surface de contact (Figure 4.4 (f)). Les dislocations partielles de Shockley continuent à se nucléer à partir de la surface de contact, ce qui permet par la suite de déconstruire progressivement les structures tétraédriques. La Figure 4.4 (e, f) met en évidence une augmentation importante de la densité de dislocation au cours de la déformation plastique.

Pour conclure cette partie, résumons les mécanismes de déformation observés selon cette orientation cristallographique. Au premier stade de la déformation plastique, il a été constaté

un seul système actif comme prédit par la loi de Schmid. Par la suite, de nouvelles dislocations partielles de Shockley ont été nucléées au niveau de la surface de contact et commencent à se propager à travers la nanoparticule jusqu'à ce qu'elles s'échappent au niveau de la surface latérale. Aussi, ces dislocations peuvent s'intersecter, avant qu'elles ne s'échappent, pour former d'autres types de dislocations (stair-rod), des arrangements de dislocations (tétraèdres), et activer certains mécanismes comme celui de Friedel-Escaig .

4.2 Orientation $\langle 010 \rangle$

De nombreuses études ont été conduites sur les propriétés mécaniques des nano-objets (nanofils, nanocubes, nanoparticules...) [Diao *et al.*, 2003, Liang *et al.*, 2005, Zhou et Huang, 2004, Kang et Hwang, 2001, Amodeo *et al.*, 2014a, Shreiber et Mordehai, 2015, Bian et Wang, 2013]. Elles se sont concentrées sur l'analyse de la déformation, élastique et inélastique, des nano-objets orientés selon $\langle 010 \rangle$. Concernant les nanoparticules de métaux CFC, on notera l'étude [Bian et Wang, 2013] sur une nanoparticule de cuivre de 20 nm de diamètre.

Comme prédit par la loi de Schmid, cette orientation est caractérisée par l'activation de quatre systèmes de glissement (Tableau 1.1 du chapitre 1). On s'attend donc à une plus grande richesse de mécanismes de déformation que pour l'orientation $\langle 123 \rangle$ précédemment décrite. Passée la déformation élastique, les premiers événements plastiques sont associés à la nucléation de huit dislocations partielles de Shockley à une profondeur de compression $\delta = 5,46 \text{ \AA}$ et pour une déformation de 2,75 % (Figure 4.6).

On note que les dislocations se forment plus précisément au niveau des bords de la surface de contact, comme indiqué précédemment pour l'orientation $\langle 123 \rangle$.

Ces huit dislocations partielles de Shockley sont nucléées simultanément à partir de la surface de contact en haut et en bas (quatre en haut et quatre en bas). Elles se propagent, par la suite,

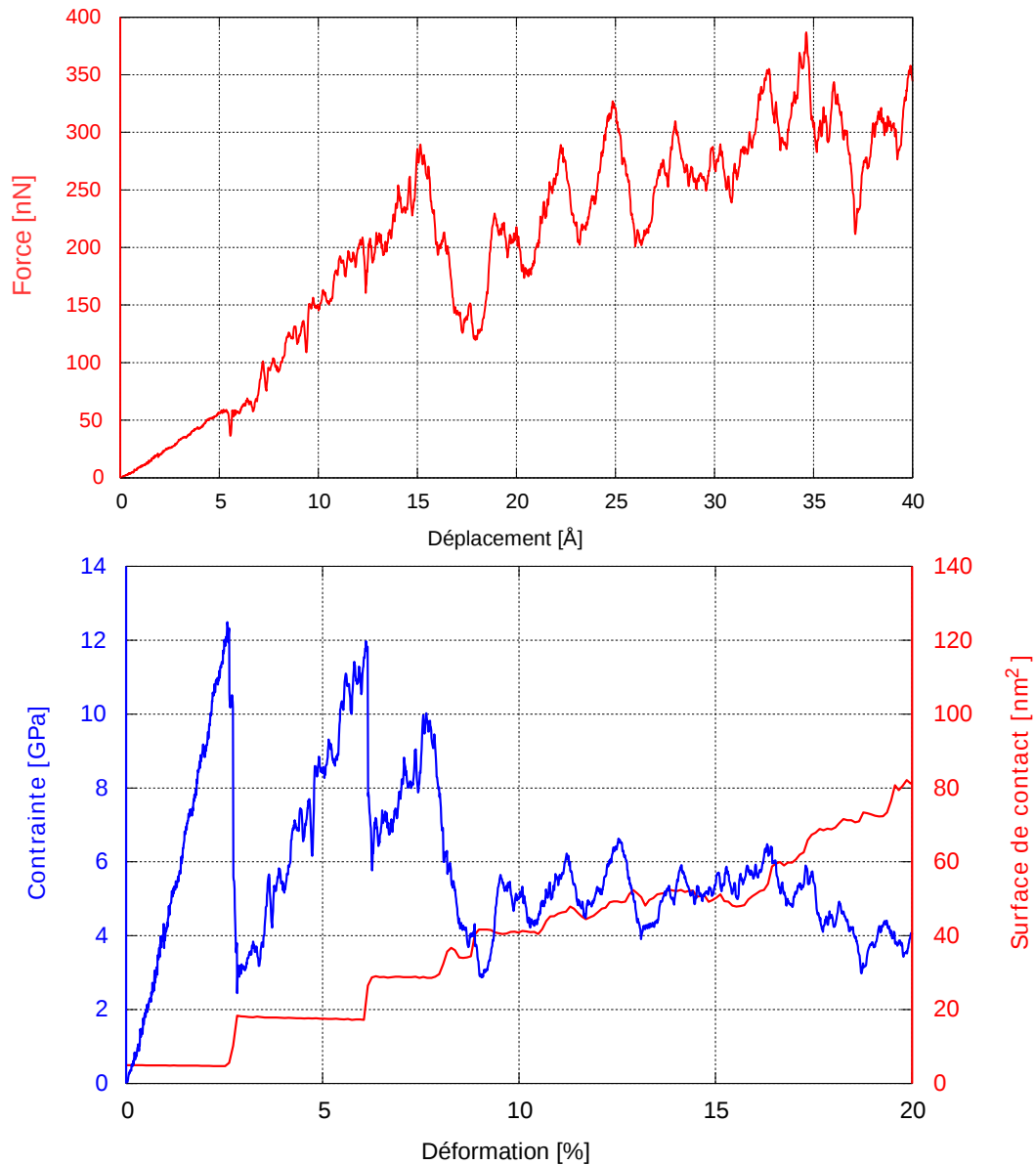


Figure 4.6 – Graphique du haut : Force appliquée en fonction du déplacement. Graphique du bas : la contrainte (bleu) et la surface de contact (rouge) en fonction du déplacement, pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 20 nm comprimée selon la direction $\langle 010 \rangle$, à 10 K.

dans les quatre plans de glissement $\{111\}$.

Si on se focalise sur la zone de contact supérieure, on remarque que les dislocations nucléées commencent à se propager le long des quatre plans denses $\{111\}$ jusqu'à s'intersecter entre elles (Figure 4.7(b)) pour former quatre dislocations stair-rod au niveau de l'intersection de ces quatre plans denses, selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{6}[11\bar{2}] + \frac{1}{6}[1\bar{1}2] = \frac{1}{3}[\bar{1}00]. \quad (4.3)$$

Ces quatre dislocations stair-rod forment les quatre arêtes d'une pyramide comme le montre clairement la Figure 4.7 (c). D'après la Figure 4.8, on remarque aussi que ce mécanisme permet la "descente" de la couche supérieure au niveau de la seconde, ce qui correspond à un passage du premier au deuxième plateau sur la courbe montrant la variation de la surface de contact (Figure 4.6).

En augmentant $\delta = 12,14 \text{ \AA}$ (6,04 %), de nouvelles dislocations sont nucléées au niveau de la surface de contact (Figure 4.7 (d)), et plus précisément, au niveau de la marche entre la deuxième et la troisième couche. Elles se propagent par la suite sur les quatre plans de glissement $\{111\}$, parallèlement à la famille de plans de glissement précédemment activés, formant la première pyramide (Figure 4.7(e)).

Ces dislocations s'intersectent (Figure 4.7 (f)) et forment une deuxième pyramide contenant la première pyramide (Figure 4.7 (g)). Ce type de structure a aussi été observé par [Bian et Wang, 2013] sur une nanoparticule de cuivre de diamètre 20 nm et à la même température que dans notre étude (10 K). Comme vu précédemment, dans le cas de la formation de la première pyramide, la couche au contact et celle inférieure fusionnent pour construire une nouvelle surface de contact, qui correspond au troisième plateau de la courbe surface de contact-déformation, ou encore la deuxième chute sur la courbe contrainte-déformation (Figure 4.6).

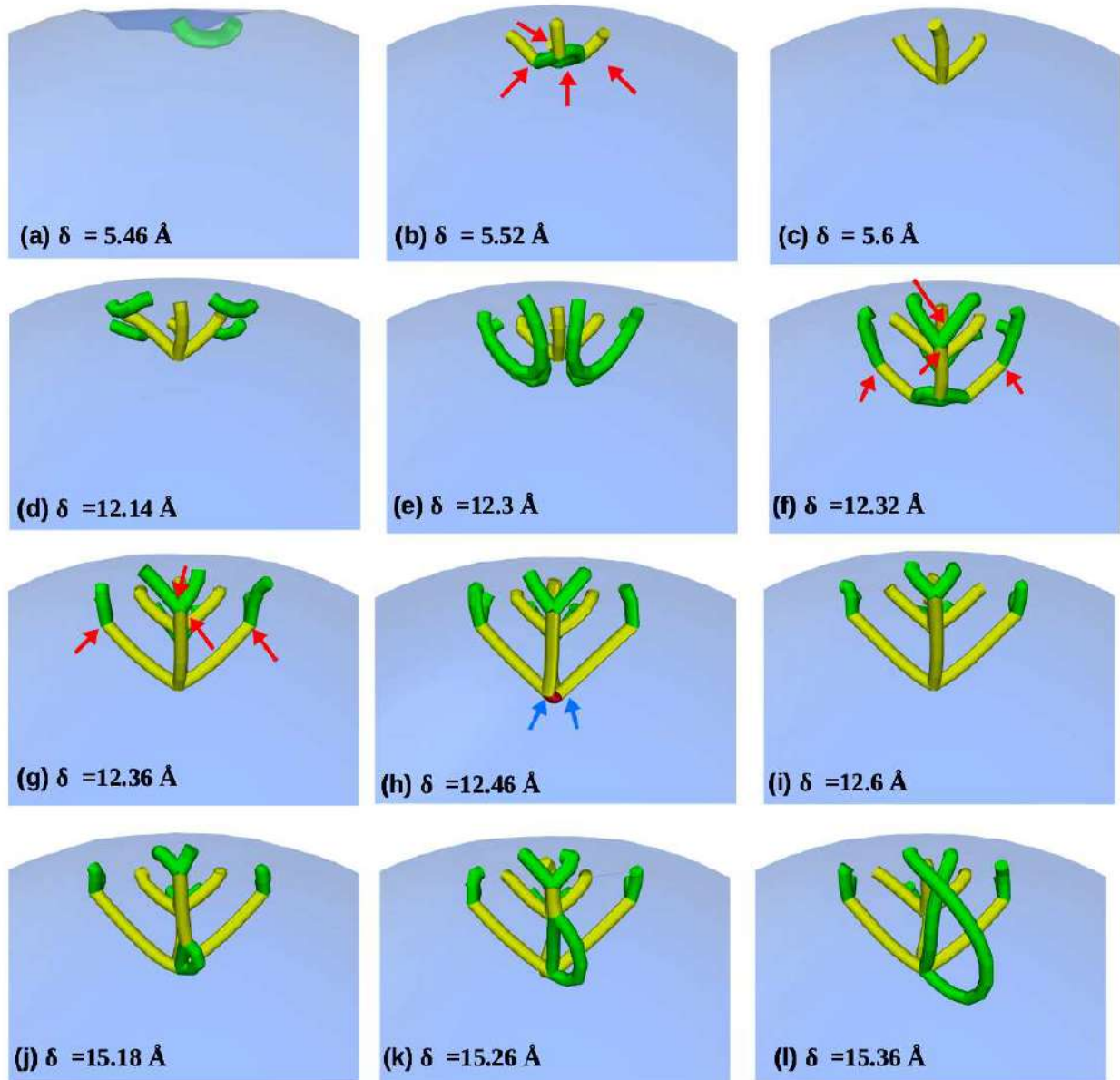


Figure 4.7 – Formation de la première structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon la direction $\langle 010 \rangle$, à 10K, d'une nanosphère d'aluminium de 20,01 nm de diamètre.

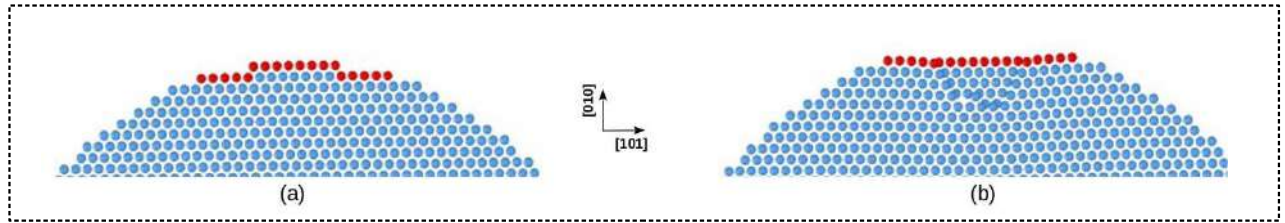


Figure 4.8 – Vue latérale de la nanosphère d'aluminium de 20,01 nm de diamètre, (a) avant la compression ; (b) et après la nucléation de la première structure pyramidale.

Durant la compression, deux dislocations stair-rod de type $\frac{1}{3} \langle 100 \rangle$ peuvent interagir entre elles pour former un nouveau type de dislocations stair-rod $\frac{1}{3} [\bar{1}01]$ comme le montre la Figure 4.7 (h) (flèche bleue), selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{3} [\bar{1}00] + \frac{1}{3} [001] = \frac{1}{3} [\bar{1}01]. \quad (4.4)$$

Il faut préciser qu'on observe ces deux pyramides au niveau des surfaces de contact en haut et en bas. Lorsqu'on décharge à la même vitesse de déformation, nous avons constaté que les quatre lignes de dislocations stair-rod formant les structures pyramidales commencent à se dissocier en 4 dislocations partielles de Shockley. Autrement dit, ces quatre dislocations stair-rod se dissocient tout comme elles s'étaient formées, en suivant l'équation 4.3 mais en sens inverse. Ensuite, ces dislocations partielles glissent progressivement vers la surface de contact, et par conséquent la nanoparticule reprend sa forme initiale, sans défaut. On peut donc considérer, contrairement à [Bian et Wang, 2013], que la plasticité ne commence pas avec la première apparition de dislocations, les structurales pyramidales formées relevant d'un état pseudo-élastique.

On s'intéresse maintenant à nouveau à la structure pyramidale précédemment décrite. En augmentant la compression jusqu'à $\delta = 15,18 \text{ \AA}$ (7,65 %), une dislocation stair-rod commence à se dissocier en deux dislocations partielles de Shockley au niveau de la pointe de la pyramide (Figure 4.7(j)), associée à la troisième chute au niveau de la courbe contrainte-déformation (Figure 4.6). En poursuivant la compression de la nanoparticule, cette dislocation stair-rod continue de se dissocier en deux partielles (Figure 4.7(k)) jusqu'à obtention de deux partielles

avec deux extrémités ancrées au niveau de la pointe de la pyramide et les deux autres extrémités ancrées au niveau de la surface de contact (Figure 4.7(l)). Aussi, la déconstruction de la structure pyramidale, c'est-à-dire le début de la dissociation d'une stair-rod en deux parties de Shockley, correspond à une grosse chute sur la courbe de la force, d'une valeur de 170 nN environ (Figure 4.6). De même, les autres stair-rod formant les pyramides, se dissocient en parties de Shockley.

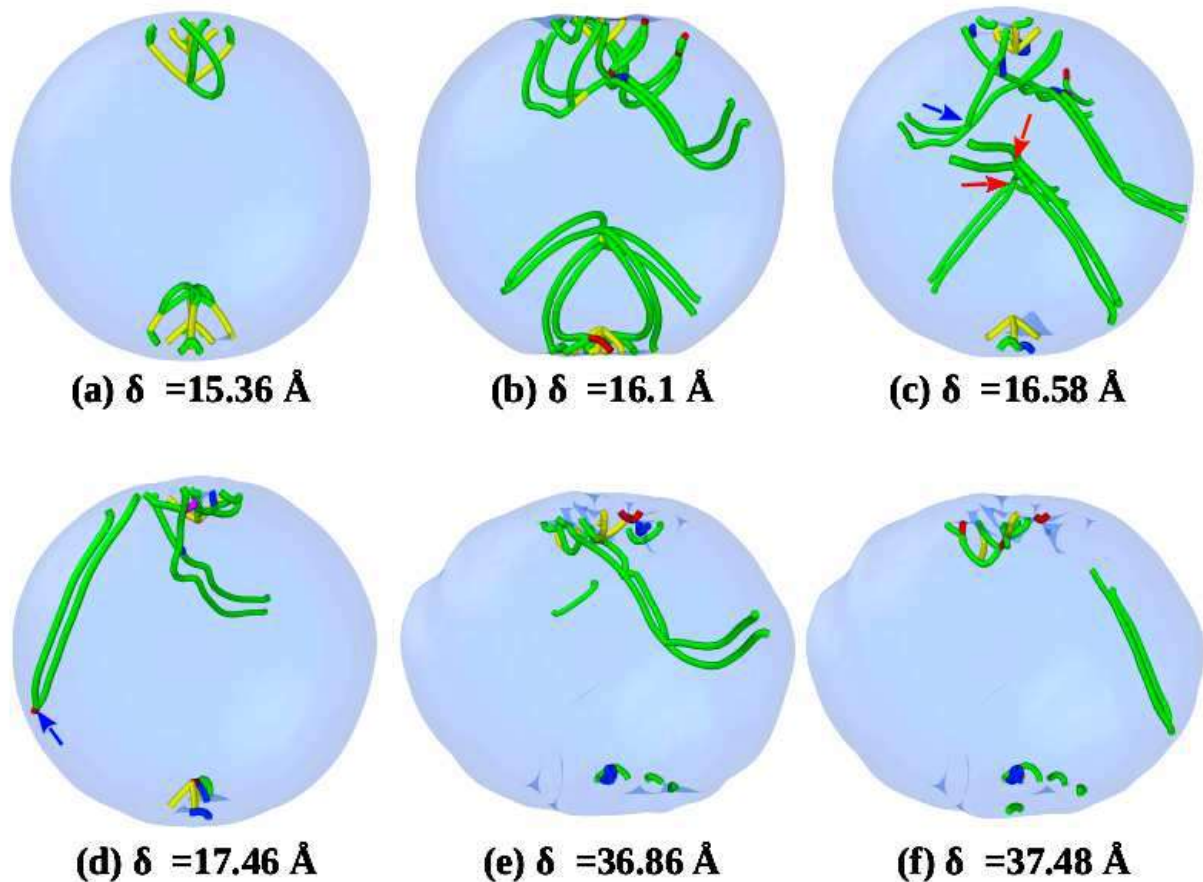


Figure 4.9 – Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon la direction $\langle 010 \rangle$, à 10 K, d'une nanosphère d'aluminium de 20.01 nm de diamètre.

Notons que le début de la décomposition de la structure pyramidale signe la fin du régime pseudo-élastique. En effet, une décharge à ce stade ne permet plus un retour à la structure initiale, les dislocations stair-rod qui forment la structure pyramidale continue à se décomposer en parties de Shockley, déconstruisant progressivement la structure pyramidale. En terme de contrainte-déformation (Figure 4.6), les deux premières chutes correspondent à la formation de deux structures pyramidales (événements pseudo-élastiques), tandis que la troisième corres-

pond au premier événement plastique, autrement dit le début de la dissociation de la structure pyramidale. Les chutes suivantes correspondent aux nucléations de dislocations au niveau des surfaces de contact.

Par la suite, ces dislocations partielles de Shockley, séparées de défauts d'empilement, se propagent à travers la nanoparticule et s'intersectent pour former d'autres types de dislocations tels que les dislocations stair-rod avec un vecteur de Burgers $\frac{1}{3} \langle 100 \rangle$, $\frac{1}{3} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ où elles se combinent pour former des dislocations parfaites avec un vecteur de Burgers $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, et (indiquées respectivement par des flèches orange, rouge et bleu sur la figure 4.9 (c, d)). Ces dislocations partielles se propagent à travers la nanoparticule. Elles ont tendance à se rapprocher au niveau de la surface de contact. La compression de la nanoparticule se poursuivant, de nouvelles dislocations sont nucléées au niveau de la surface de contact. Elles se propagent à travers la nanoparticule jusqu'à s'échapper de la nanoparticule au niveau des surfaces latérales, libre de charge (Figure 4.9 (e, f)). Jusqu'à un stade avancé de déformation, on remarque toujours la nucléation des dislocations partielles au niveau de la surface de contact, ce qui permet de déconstruire progressivement les restes de la structure pyramidale. En outre, on remarque que les dislocations partielles de Shockley se propagent sous forme de paires séparées par une faible distance qui révèle une faute d'empilement. Cette faible distance s'explique par le fait que l'énergie de faute d'empilement est grande pour l'aluminium.

Ainsi donc à la différence de l'orientation $\langle 123 \rangle$ dont le processus de déformation se décompose en deux temps, élasticité et plasticité, la nanoparticule orientée $\langle 100 \rangle$ se déforme en 3 étapes : élasticité, pseudo-élasticité et plasticité.

Il a bien été constaté 8 systèmes actifs, comme prédit par la loi de Schmid (Tableau. 1.1) : quatre systèmes activés au niveau de la surface de contact du haut et quatre au niveau de celle du bas. L'activation de quatre systèmes de glissement engendre la nucléation *simultanée* de quatre dislocations. Elles se propagent et s'intersectent pour former une structure pyramidale. Cette structure pyramidale est un cas spécifique observé uniquement dans le cas de l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$. On attribue l'existence de cette structure à l'activation *simultanée*

de quatre plans de glissement.

Comme il a déjà été mentionné au début de ce paragraphe, Bian et Wang [Bian et Wang, 2013] ont conduit des investigations comparables sur une nanoparticule de cuivre de diamètre 20 nm et à la même température que celle de notre étude (10 K). Leurs travaux montrent une initialisation de la plasticité dans la nanoparticule de cuivre en tout point similaire à ce que nous observons avec l'aluminium : nucléation des dislocations à partir de la surface de contact, puis propagation sur les plans actifs pour former des structures pyramidales. Par contre, pour une déformation plastique sévère ($\epsilon > 10-15\%$), nous avons constaté que les nanoparticules d'aluminium continuent à se déformer par glissement de dislocations et non pas par maclage comme décrit dans le cas de cuivre [Bian et Wang, 2013]. Cette compétition entre déformation par glissement des dislocations et déformation par maclage sera discutée plus tard dans le chapitre 5.

4.3 Orientation $\langle 111 \rangle$

On se focalise désormais sur l'orientation cristallographique $\langle 111 \rangle$. Cette orientation a été étudiée très récemment par [Yang *et al.*, 2017], pour des nanoparticules d'or sous compression uniaxiale, dont le diamètre varie entre 10 et 106 nm. Cette étude a montré que, en plus de la taille de la nanoparticule, la morphologie de la surface à l'échelle atomique induit une fluctuation importante de la limite d'élasticité. Nous avons déjà discuté de cet aspect dans le chapitre 6.

D'après la loi de Schmid, l'orientation cristallographique $\langle 111 \rangle$ correspond à l'activation des 6 systèmes de glissement. On constate en effet, pour une profondeur de compression $\delta = 8,58 \text{ \AA}$, soit une déformation de 4,29 %, la nucléation de trois dislocations partielles à partir de la surface de contact du haut, plus précisément au niveau de la marche de surface entre les 2 couches supérieures (Figure 4.12(a)), suivie par la nucléation des 3 autres dislocations partielles au niveau de la surface de contact inférieure. Le site de nucléation correspond à la concentration

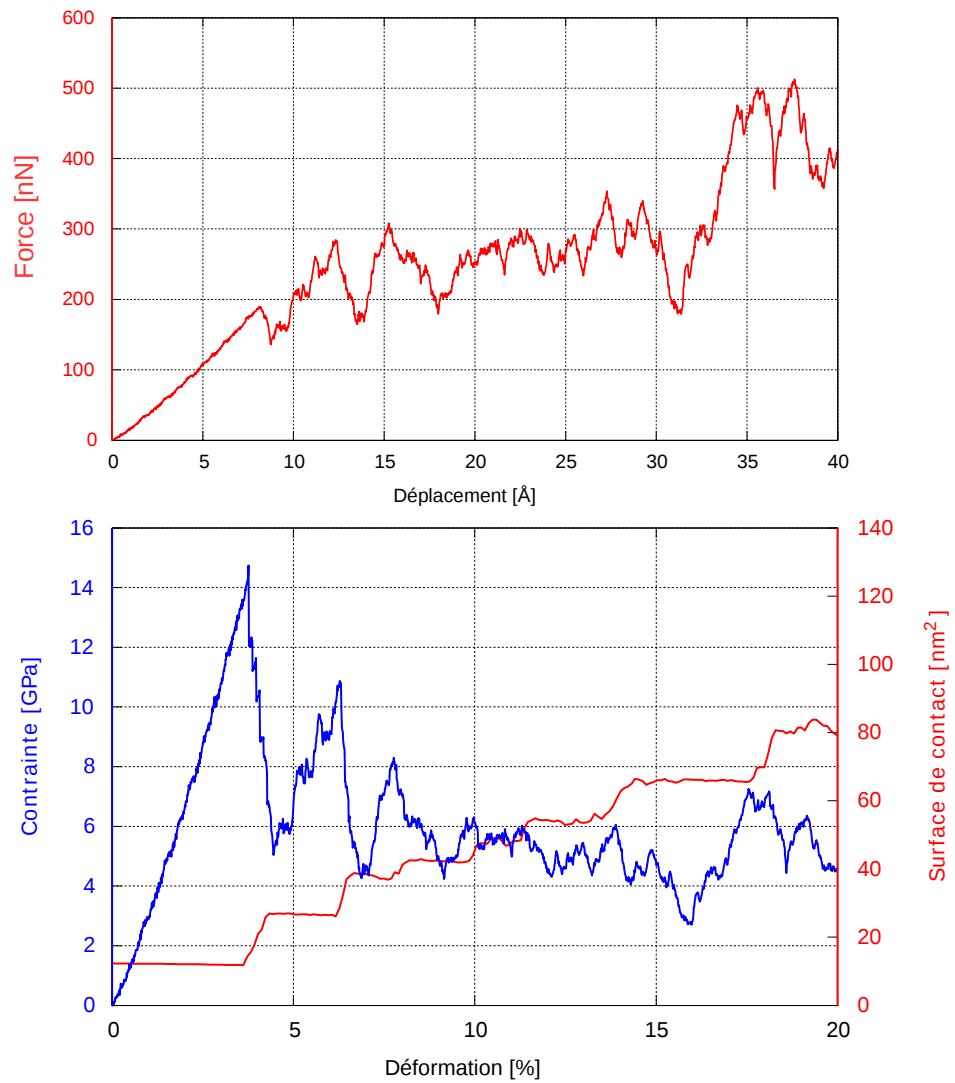


Figure 4.10 – Graphique du haut : Force appliquée en fonction du déplacement. Graphique du bas : Contrainte (bleu) et surface de contact (rouge) en fonction du déplacement pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 20 nm comprimée selon $\langle 111 \rangle$, à 10 K.

maximale de contrainte (Figure 4.11). Ces nucléations de dislocations sont associées avec une faible chute de 60 nN sur la courbe force-déplacement, et une chute plus visible de 10 GPa sur la courbe contrainte-déformation comme le montre la figure 4.10. On observe ensuite la nucléation des 6 dislocations partielles de queue, à une distance d'environ 20 Å des dislocations de tête (Figure 4.12(b)).

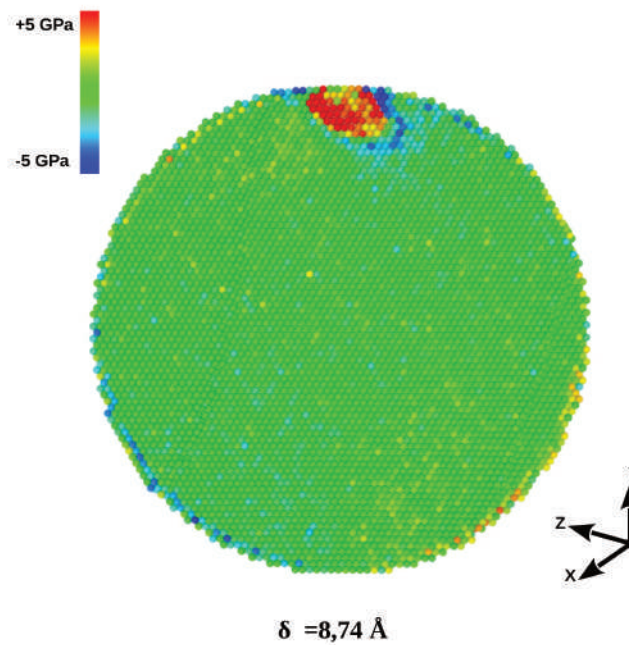


Figure 4.11 – Contraintes de cisaillement par atome σ_{xz} , juste avant la nucléation des dislocations à partir de marche de la surface, pendant une compression uniaxiale selon la direction $\langle 111 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre, et à 10 K.

Les figures 4.12(c) et 4.13 illustrent clairement l'activation des trois systèmes de glissement au niveau de la surface de contact. L'ensemble de ces 3 plans actifs forment un tétraèdre appelé tétraèdre de Thomson dont la base est la surface de contact. Les 6 dislocations partielles (3 dislocations partielles de tête et 3 dislocations partielles de queue séparées par des défauts d'empilement) constituent les trois arêtes du tétraèdre de Thomson. On remarque que ce mécanisme de déformation est comparable à celui obtenu lors d'une compression selon l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$ (Figure 4.7 (c)), à ceci près que trois plans de glissement sont activés au lieu de quatre pour l'orientation $\langle 010 \rangle$. Ces trois plans s'intersectent pour former une structure tétraédrique à la place de la structure pyramidale (Figure 4.7 (c)). En revanche le

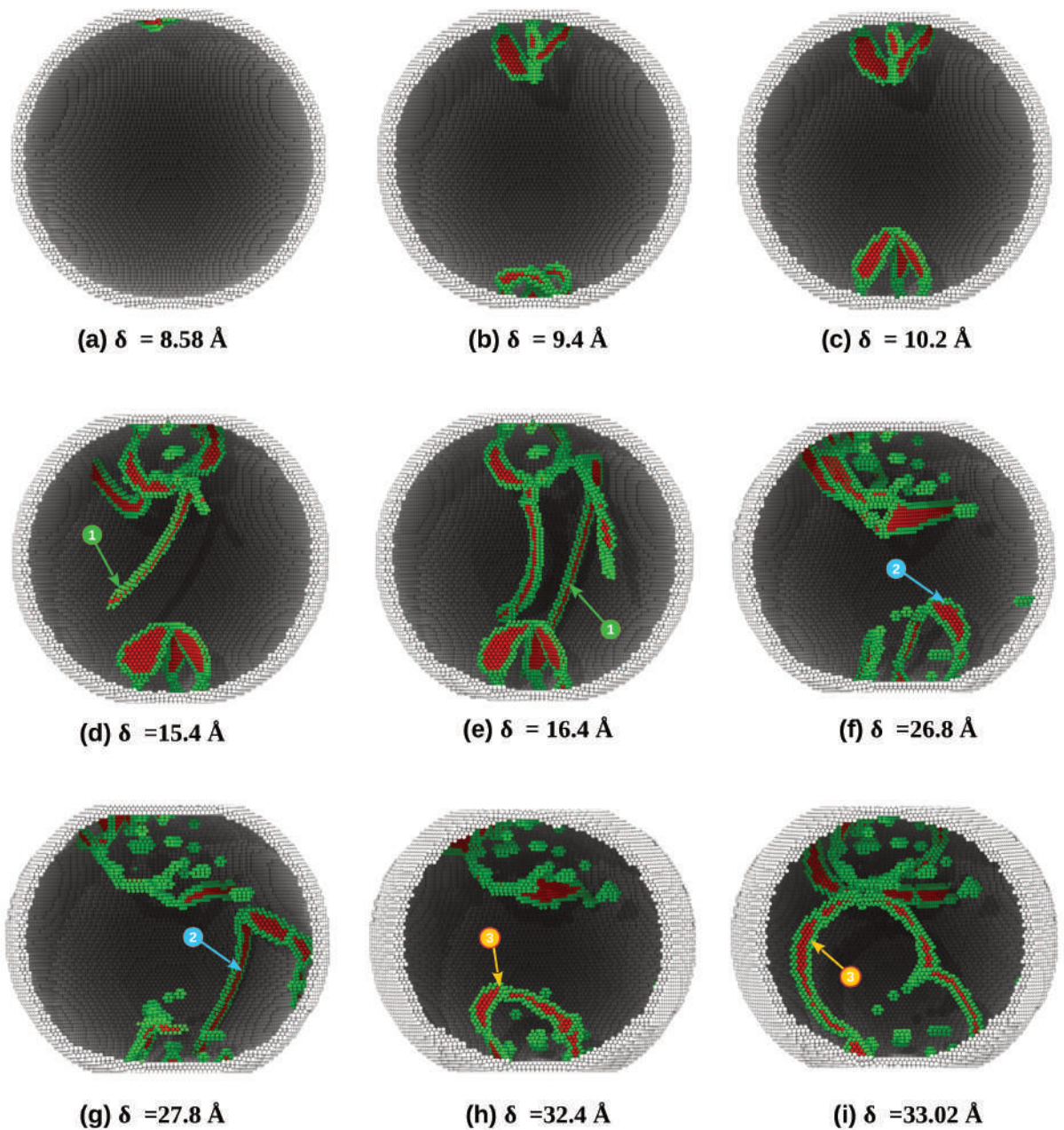


Figure 4.12 – Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon $\langle 111 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre, à 10 K. Les atomes correspondant à une structure parfaite, c'est-à-dire cubique à faces centrées, ne sont pas représentés. Les atomes en rouge correspondent à la structure HCP, *i.e.* à des défauts d'empilement. Les atomes en vert ne sont ni CFC ni HCP et représentent les dislocations partielles de Shockley, les atomes blancs correspondent aux surfaces.

retrait de l'indenteur et la décharge de la nanoparticule à ce stade montre qu'à la différence de l'orientation $\langle 010 \rangle$, le tétraèdre formé relève du régime plastique, et non pseudo-élastique. En effet, la structure tétraédrique persiste après décharge, la déformation est irréversible.

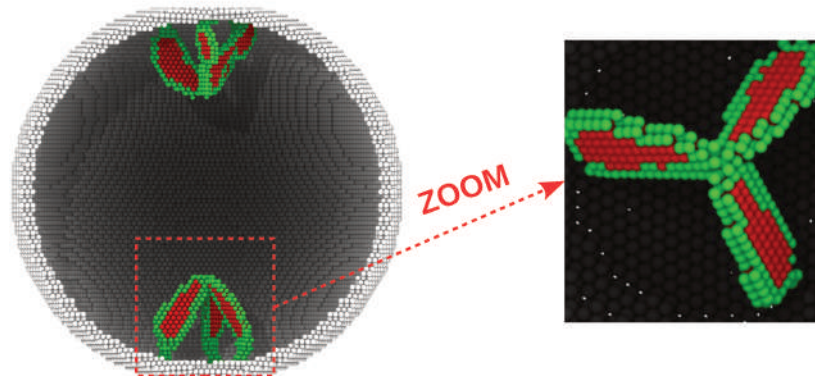


Figure 4.13 – Zoom au niveau de la surface de contact en bas sur la (Figure 4.12 (c)) afin de bien montrer les trois systèmes de glissement actifs. Le code couleurs est donné dans la légende de la figure 4.12. Voir le texte pour plus de détails.

Poursuivant l'essai de compression, de nouvelles dislocations partielles sont nucléées au niveau de la surface de contact, permettant ainsi de déconstruire progressivement les structures tétraédriques formées sur les deux surfaces de contact. Ces dislocations s'intersectent pour former d'autres types de dislocations comme les dislocations stair-rod, ou se combinent pour former des dislocations parfaites. Lorsque la compression se poursuit, de nouvelles dislocations partielles sont nucléées à partir de la nouvelle surface de contact. Ces dislocations se propagent et s'échappent de la nanoparticule au travers des surfaces latérales comme le montrent les figures (4.12(d, e)). Ces mécanismes de nucléation se répètent plusieurs fois (Figure 4.12 (f, g)). Ces dislocations, nucléées à partir de la surface de contact en bas et en haut (Figure 4.12 (h, i)), s'intersectent et laissent derrière elles des défauts.

Pour conclure, on peut donc résumer le mécanisme de déformation observé durant le test de compression selon l'orientation $\langle 111 \rangle$. On a constaté 6 systèmes actifs, comme prédit par la loi de Schmid avec : trois systèmes de glissement activés au niveau de la surface de contact du haut et trois au niveau de la surface de contact du bas. Les trois dislocations partielles nucléées au niveau de la surface de contact, se propagent, et s'intersectent pour former une structure

tétraédrique avec comme base la surface de contact. Cette structure tétraédrique est due à l'activation simultanée des trois plans de glissement. Ce mécanisme de déformation ressemble beaucoup à celui observé dans le cas de compression uniaxiale selon la direction $\langle 010 \rangle$, à ceci près que la formation de la structure pyramidale dans le cas $\langle 010 \rangle$ est déterminée comme étant pseudo-élastique, tandis que la formation de la structure tétraédrique dans le cas $\langle 111 \rangle$ est une phase plastique. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'on a une configuration de structure tétraédrique plus stable que celle de la structure pyramidale.

4.4 Orientation $\langle 211 \rangle$

Dans cette section, on s'intéresse à la compression selon l'orientation $\langle 211 \rangle$. En observant la surface de contact de plus près, on remarque qu'elle a une forme dite en "toit d'usine" (Figure 4.14). Cette surface particulière va nous permettre d'étudier un éventuel effet de géométrie locale sur les mécanisme de déformation.

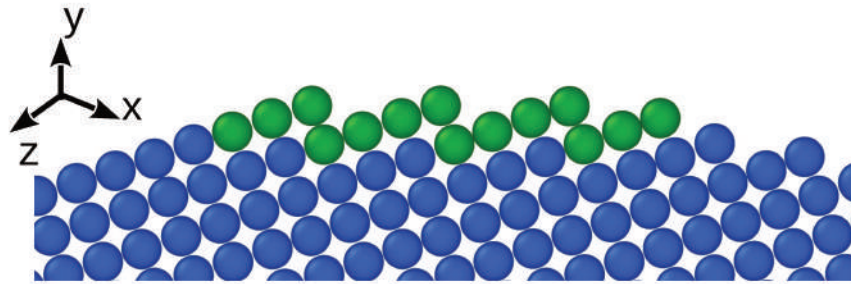


Figure 4.14 – Zoom au niveau de la surface de contact montrant la structure de cette surface de contact sous forme de toit d'usine.

La déformation plastique de la nanoparticule a été associée à l'apparition des premières dislocations partielles de Shockley, pour $\delta = 11,72 \text{ \AA}$ (5,86 %) (Figure 4.15 (a)). Ces premières dislocations partielles sont associées à la première chute au niveau de la courbe contrainte-déformation (Figure 4.16). Ces dernières, nucléées au niveau de la surface de contact supérieure ($\frac{1}{6}[\bar{1}21]$ et $\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$) et de la surface de contact inférieure ($\frac{1}{6}[1\bar{2}\bar{1}]$ et $\frac{1}{6}[12\bar{1}]$), ne correspondent pas au glissement de plus fort facteurs de Schmid : $\frac{1}{6}[121]$ ou $\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$ (Tableau 1.1). Des analyses de

contraintes de cisaillement ont été faites pour expliquer cette apparente contradiction (Figure 4.17). Ces analyses montrent que la concentration de contrainte de cisaillement à cet endroit précis vient de la forme particulière de la surface de contact avec l'indenteur.

Contrairement aux cas précédents, seules les dislocations partielles de tête sont nucléées lors de la première étape de plasticité, laissant donc derrière elle un défaut d'empilement intrinsèque. En augmentant la compression, $\delta = 17,42 \text{ \AA}$ (8,71 %), de nouvelles dislocations partielles sont nucléées à partir du bord du contact dans le plan adjacent aux plans joints de macles préexistants (Figure 4.15 (b, c)).

L'augmentation de la force de compression conduit à la nucléation homogène de dislocations partielles loin des surfaces de contact et dans le plan adjacent aux plans contenant les joints de macles préexistants, comme le montrent les figures 4.15 (d, e) et 4.18. Ces nucléations sont associées à de faibles chutes sur la courbe de force, telle que celle observée à une profondeur de compression $\delta = 20,1 \text{ \AA}$ (10,05 %) par exemple (Figure 4.16).

Ces mécanismes de déformation se répètent (Figure 4.15(f, g)). Du fait de la symétrie des nanoparticules, on constate le même mécanisme de déformation sur la surface de contact du haut (Figure 4.15(h, i)). Ces dislocations continuent de se nucléer de manière homogène et de se propager jusqu'à se rencontrer au centre de la nanoparticule. On ne distingue alors plus les joints de macles, et on obtient une nanoparticule complètement maclée (Figure 4.15(k)).

A un stade de déformation plus poussé encore ($\delta = 79,12 \text{ \AA}$ (39,56 %)), on observe à nouveau la nucléation de dislocations partielles de Shockley, séparées par un défaut d'empilement, au niveau de la surface de contact. Elles se propagent à travers la nanoparticule maclée jusqu'à s'échapper au niveau des surfaces latérales.

Pour conclure, on peut résumer ainsi le mécanisme de déformation observé durant le test de compression selon l'orientation $\langle 211 \rangle$: Contrairement aux différentes orientations cristallographiques étudiées précédemment, la loi de Schmid n'a pas été vérifiée dans cette orientation. De

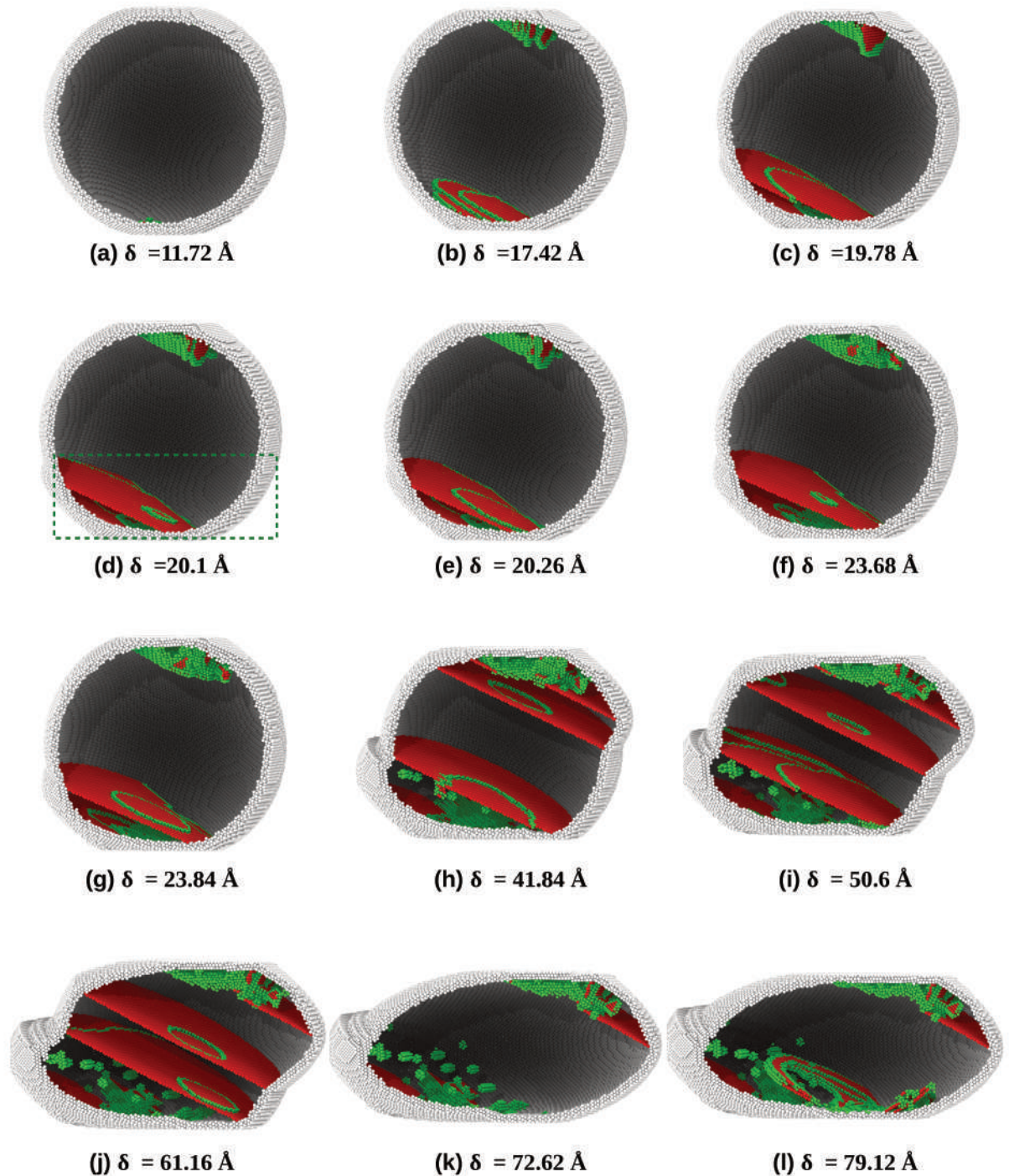


Figure 4.15 – Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon $\langle 211 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre à 10 K. Les atomes dans une structure parfaite, *i.e.* cubique à faces centrées, ne sont pas représentés. Les atomes en rouge correspondent à la structure HCP, *i.e.* des défauts d'empilement ; les atomes en vert ne sont ni CFC ni HCP et représentent les dislocations partielles de Shockley, les atomes blancs correspondent aux surfaces.

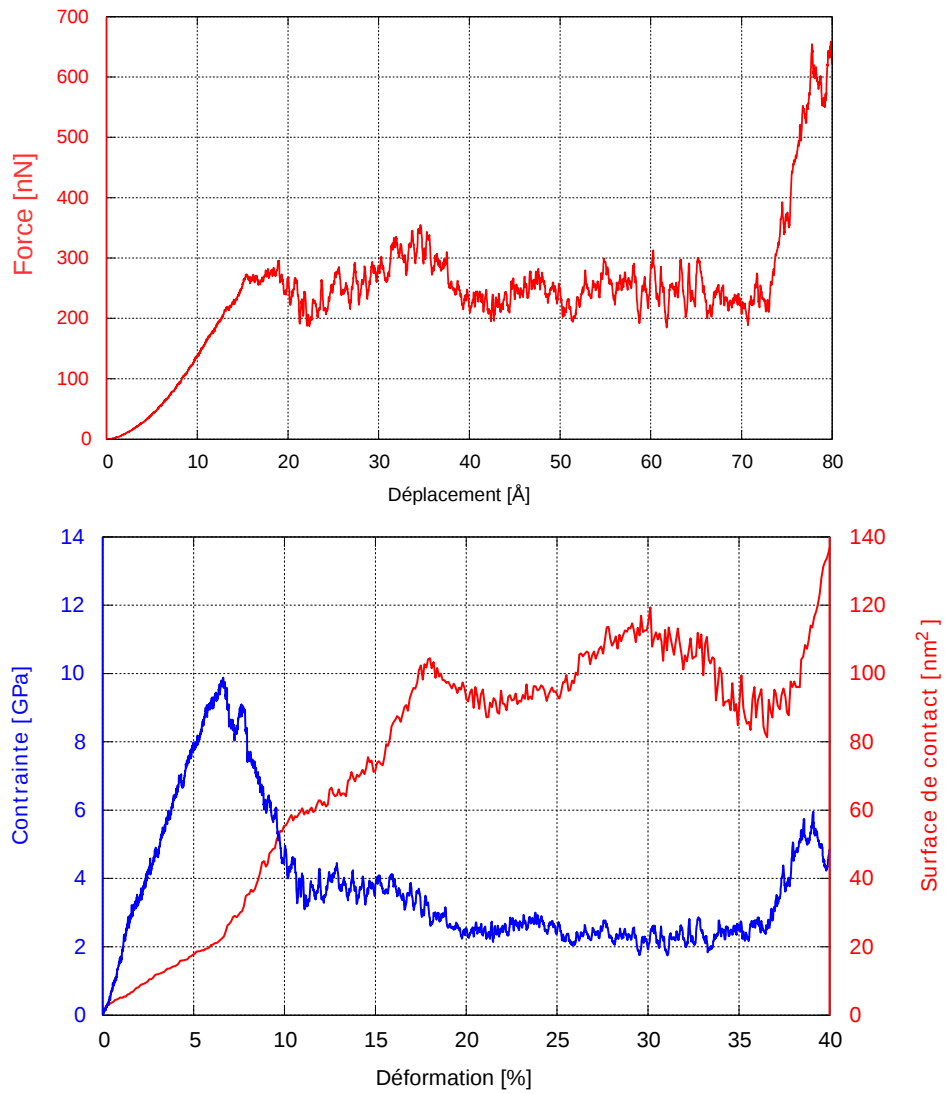


Figure 4.16 – Graphique du haut : force appliquée en fonction du déplacement imposé. Graphique du bas : la contrainte (bleu) et la surface de contact (rouge) en fonction du déplacement pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 20 nm comprimée selon $\langle 211 \rangle$, à 10 K.

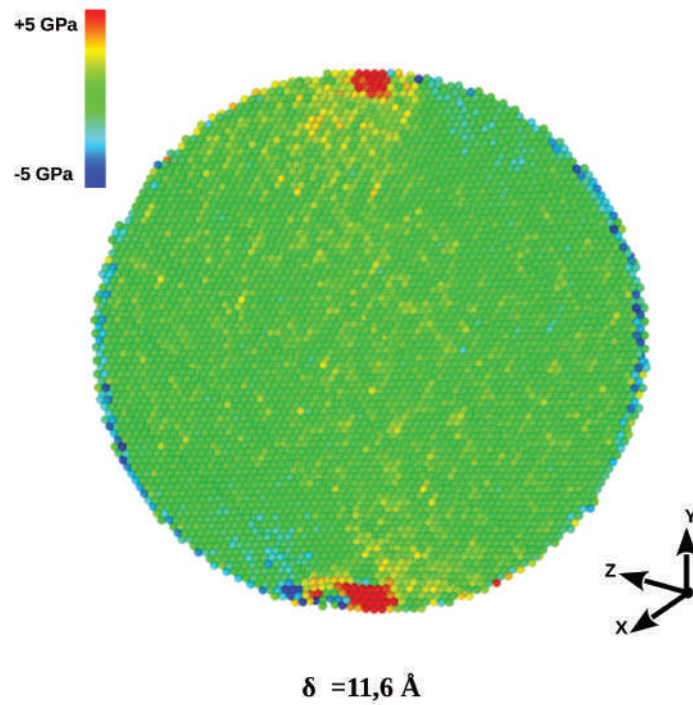


Figure 4.17 – Contrainte de cisaillement par atome σ_{xz} , juste avant la nucléation des dislocations à partir de marche de la surface pendant une compression uniaxiale selon la direction $\langle 211 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre, et à 10 K.

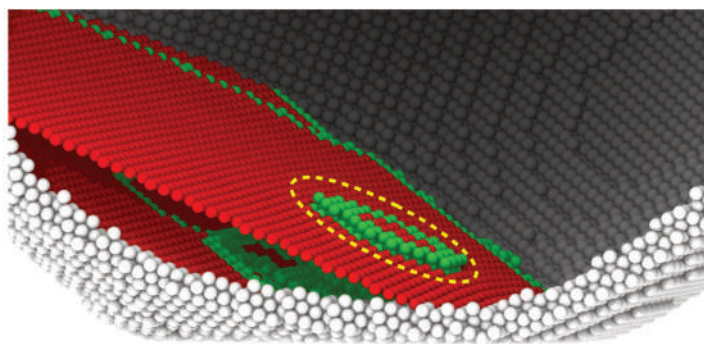


Figure 4.18 – Zoom au niveau de la Figure 4.15 (d) montrant la nucléation homogène de dislocations partielles loin du bord de contact et dans le plan adjacent aux plans contenant les joints de macles préexistants.

plus, dès le premier stade de déformation plastique, la nanoparticule se déforme par maclage et non par glissement de dislocations. Cela s'explique probablement par le fait qu'on a une surface de contact particulière, plus précisément en forme de toit d'usine. Il s'agirait donc d'un effet de surface, donc d'un effet local.

4.5 Orientation $\langle 210 \rangle$

On s'intéresse maintenant à une compression selon l'orientation cristallographique $\langle 210 \rangle$. Au premier stade de déformation plastique $\delta = 17 \text{ \AA}$ (8,5 %), on observe la nucléation d'une dislocation partielle de vecteur de Burgers $\frac{1}{6}[12\bar{1}]$ au niveau de la surface de contact du bas, puis une deuxième partielle de vecteur de Burgers $\frac{1}{6}[\bar{1}1\bar{2}]$, les deux étant séparées d'environ 20 Å. Cette distance de dissociation est très semblable à celle obtenue numériquement (30 Å) par [Hirel, 2008] en utilisant le potentiel [Aslanides et Pontikis, 1998], ainsi qu'à celle obtenue expérimentalement, comprises entre 14 Å et 68 Å [Liao *et al.*, 2004]. Les deux dislocations partielles de Shockley sont donc situées à une faible distance l'une de l'autre, ceci du fait de la forte énergie de faute d'empilement de l'aluminium. Le même mécanisme de déformation a été observé au niveau de la surface de contact supérieure.

En augmentant le taux de compression, des nouvelles dislocations partielles de Schockley, séparées par un défaut d'empilement, sont nucléées (Figure 4.20 (a)). Ensuite, ces dislocations partielles glissent à travers la nanoparticule et s'annihilent à travers les surfaces latérales (Figure 4.20(b, c)). Les intersections entre dislocations peuvent laisser derrière elles des défauts comme le montre la Figure 4.20(d). Le mécanisme se reproduit (Figure 4.20(d, e, f)).

En augmentant la compression, $\delta = 44,14 \text{ \AA}$ (22,07 %), seules les dislocations partielles de têtes sont ensuite nucléées à partir des surfaces de contact, ce qui crée des joints de macles dans la nanoparticule (Figure 4.20 (g)). Des nouvelles dislocations partielles sont par la suite nucléées sur des plans adjacents à un défaut préexistant (Figure 4.20 (h)), modifiant ainsi le dé-

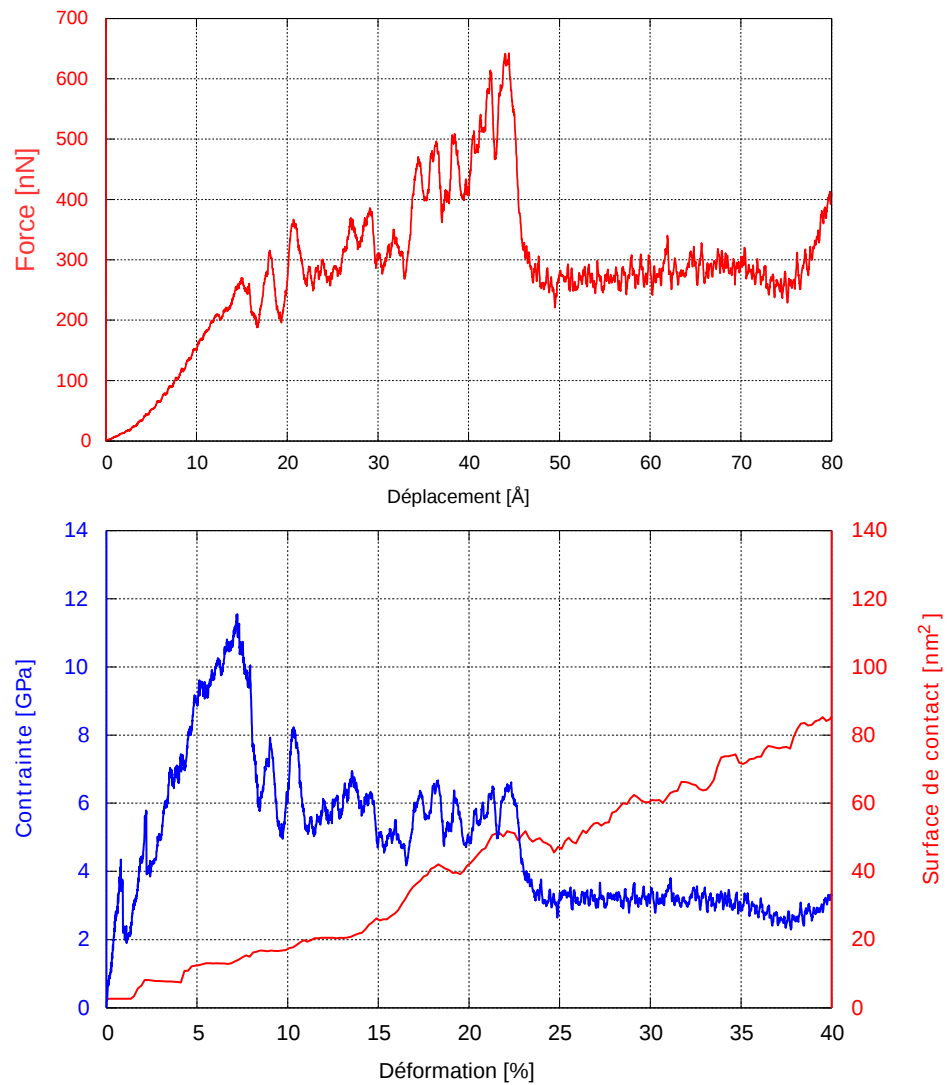


Figure 4.19 – En haut : force appliquée en fonction du déplacement imposé. En bas : contrainte (bleu) et surface de contact (rouge) en fonction du déplacement pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 20 nm comprimée selon $\langle 210 \rangle$, à 10 K.

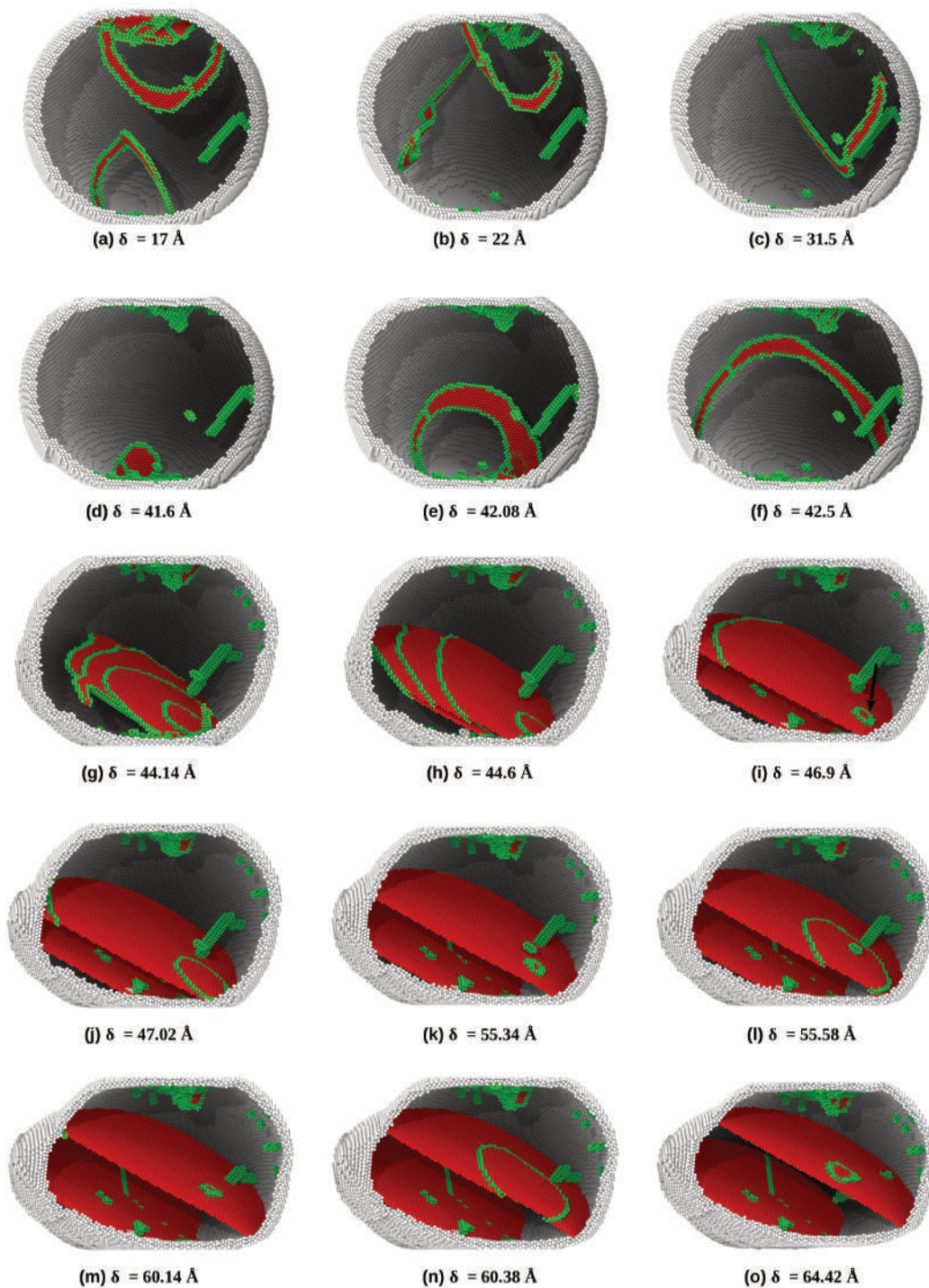


Figure 4.20 – Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon $\langle 210 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre, à 10 K. Les atomes dans une structure parfaite, *i.e.* cubique à faces centrées, ne sont pas représentés. Les atomes en rouge correspondent à la structure HCP, *i.e.* des défauts d'empilement; les atomes en vert ne sont ni CFC ni HCP et représentent les dislocations partielles de Shockley, les atomes blancs correspondent aux surfaces.

faut d'empilement intrinsèque en défaut d'empilement extrinsèque. L'augmentation de la force de compression conduit à la nucléation et à la propagation de dislocations partielles sur des plans adjacents aux plans maclés préexistants, ce qui entraîne en conséquence des migrations successives des joints de macles. Pour une valeur de déplacement de $\delta = 46,9 \text{ \AA}$ (23,45 %), une dislocation est nucléée de façon homogène sur des plans $\{111\}$ adjacents aux plans des maclages préexistants (indiquée par la flèche noire sur la Figure 4.20 (i)) en raison d'une forte contrainte concentrée à cet endroit (Figure 4.21), associée à une chute importante sur la courbe de force (Figure 4.19). Ces dislocations se développent ensuite sans aucune interaction (Figure 4.20 (j)), puis s'échappent de la nanoparticule. Par conséquent, ces dislocations induisent également la migration des joints de maclage (Figure 4.20 (k,l)). Ce mécanisme est répété 35 fois (Figure 4.20 (m, n, o)), jusqu'à obtention d'une nanoparticule presque totalement maclée.

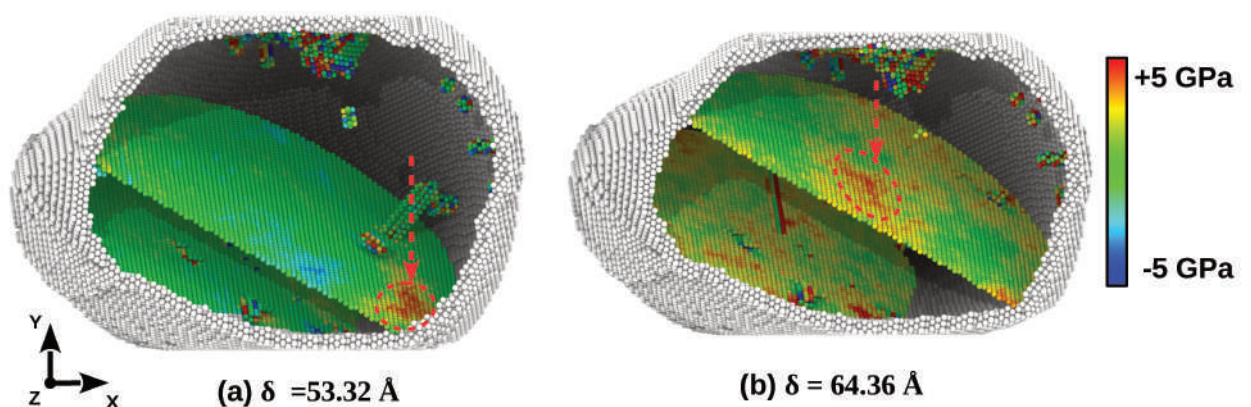


Figure 4.21 – Nucléation homogène de dislocations partielles loin du bord de contact pendant une compression uniaxiale selon la direction $\langle 210 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium 20 nm de diamètre, et à 10 K. la figure montre deux plans parallèles $\{111\}$ où se nucléent les dislocations et le code couleur est fonction des contraintes de cisaillement σ_{xz} . Les flèches rouges indiquent les zones de concentration de contraintes de cisaillement, origine de l'apparition des dislocations.

Pour conclure, on peut donc résumer le mécanisme de déformation observé durant le test de compression selon l'orientation $\langle 210 \rangle$. Il a bien été constaté 2 systèmes actifs, comme prédit par la loi de Schmid, avec nucléation d'une dislocation parfaite dissociée sur chacune des surfaces de contact. Aussi, afin d'expliquer la nucléation homogène, des analyses de contrainte

de cisaillement ont été faites sur les plans de nucléation et de propagation des dislocations homogènes, ce qui a mis en évidence une concentration de contrainte (Figure 4.21) à l'endroit où se produit la nucléation des dislocations.

4.6 Discussion

4.6.1 Premier événement plastique et géométrie de surface.

Dans le cadre de notre étude, et selon les différentes orientations cristallographiques testées, nous avons remarqué que les mécanismes de déformation plastique commencent toujours par la nucléation des dislocations partielles de Shockley au niveau de la surface de contact, et plus précisément depuis la marche de surface au bord entre la première et la seconde couche atomique. Ces marches agissent comme des concentrateurs de contrainte. Par exemple, prenons le cas de l'étude de compression d'une nanoparticule selon l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$. Des analyses de contraintes de cisaillement ont été faites au niveau des marches formées par les couches atomiques. Juste avant l'apparition de la première dislocation, la contrainte maximum (4,4 GPa) a été observée au niveau de la première marche, elle vaut 4 GPa (Figure 4.22), site de nucléation de la première dislocation. Nous avons constaté aussi que la contrainte de cisaillement maximale se produit à proximité de la marche, et que la magnitude est d'environ 4 GPa pour toutes les tailles de nanoparticules.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Hirel et al [Hirel *et al.*, 2007], où il est souligné le rôle très important de la marche surfacique sur l'initiation de la plasticité, par la concentration de contrainte de cisaillement à cet endroit (pour plus de détails, voir le chapitre 1).

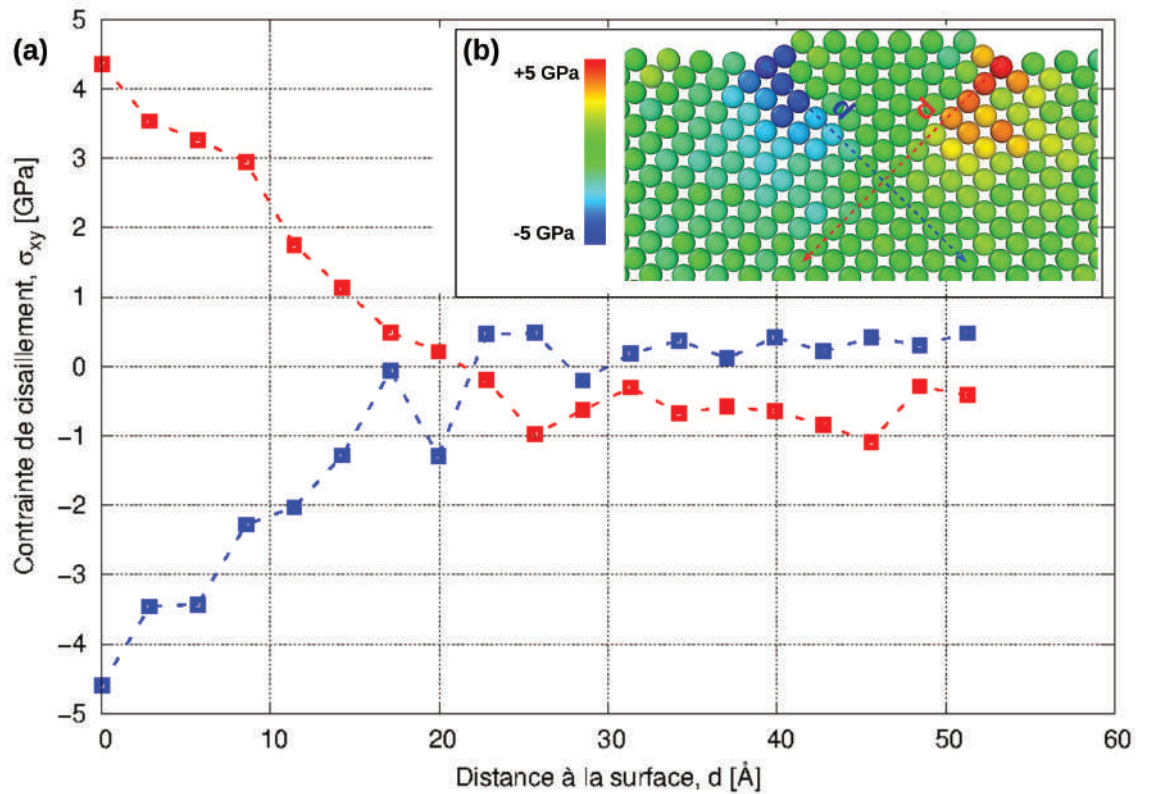


Figure 4.22 – (a) Profils des contraintes de cisaillement au niveau de la surface de la contact, et plus précisément, au voisinage de la marche entre la première et la deuxième couche atomiques. (b) Contrainte de cisaillement par atome σ_{xz} , juste avant la nucléation des dislocations à partir de la marche de surface lors d'une compression uniaxiale selon la direction $\langle 010 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre, et à 10 K. Les lignes pointillées dans (b) correspondent aux courbes dans (a).

4.6.2 Formation de structures pyramidales

Durant l'étude de la compression de la nanoparticule orientée $\langle 010 \rangle$, nous avons détecté la formation d'une structure pyramidale. Nous avons aussi remarqué que cette structure pyramidale est un cas particulier obtenu uniquement dans le cas de l'orientation $\langle 010 \rangle$. Bian et Wang [Bian et Wang, 2013] ont aussi observé la formation de cette structure durant un test de compression uniaxiale sur une nanoparticule de cuivre de 20 nm de diamètre. Le but de ce paragraphe est d'analyser l'effet d'une faible désorientation (2°) par rapport à l'orientation $\langle 010 \rangle$.

Comme pour les différentes orientations testées précédemment, la nanoparticule commence par se déformer élastiquement. Par la suite, la plasticité débute par la nucléation de dislocations partielles au niveau de la surface de contact. On constate l'activation de quatre systèmes de glissement (deux en haut et deux en bas) au lieu de huit. Ces dislocations se propagent à travers la nanoparticule et s'intersectent pour former deux demies-structures pyramidales (une supérieure et une inférieure, (Figure 4.23 (a))). En augmentant $\delta = 7,9 \text{ \AA}$ (3,95 %), les quatre systèmes de glissement (deux en haut et deux en bas) restants s'activent pour former deux structures pyramidales (Figure 4.23 (b)). Les deux premières couches atomiques fusionnent. Lorsque la compression se poursuit, de nouveaux systèmes de glissements s'activent au niveau de deux nouvelles surfaces de contact, ceci permet la nucléation de nouvelles dislocations (Figure 4.23 (c)).

Ces dislocations, séparées de défauts d'empilement, se propagent à travers la nanoparticule (Figure 4.23 (d)) jusqu'à s'échapper de la nanoparticule au niveau de la surface latérale (Figure 4.23 (e)). Le mécanisme ainsi décrit se répète (Figure 4.23 (f, g, h)).

La nucléation de nouvelles dislocations au niveau de la surface de contact se poursuit jusqu'à un stade bien avancé de déformation (Figure 4.23 (i, j, k)). Cela permet de déconstruire les structures pyramidales qui ont été formées au premier stade de déformation plastique (Figure 4.23 (l)). On confirme donc que la formation de la structure pyramidale est propre à l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$, puisqu'on y observe qu'une seule structure pyramidale, au lieu de

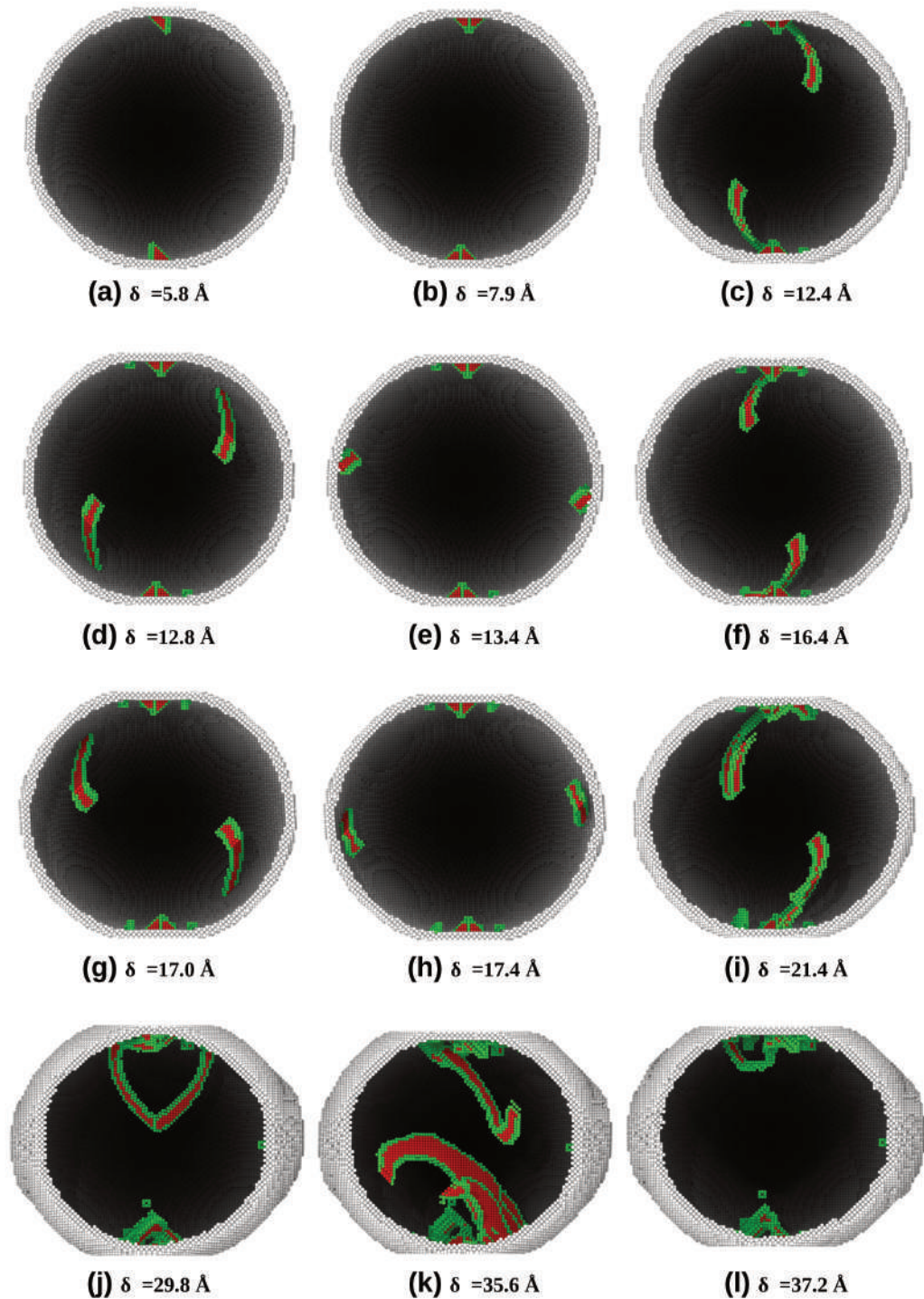


Figure 4.23 – Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre à 10 K désorienté de 2 degrés par rapport à l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$. Les atomes dans une structure parfaite, *i.e.* cubique à faces centrées, ne sont pas représentés. Les atomes en rouge correspondent à la structure HCP, *i.e.* des défauts d'empilement; les atomes en vert ne sont ni CFC ni HCP et représentent les dislocations partielles de Shockley.

deux, lorsqu'on désoriente la nanoparticule de 2° par rapport à l'orientation $\langle 010 \rangle$.

La formation des structures pyramidales (ou tétraédriques selon $\langle 111 \rangle$) s'explique par l'action quasi simultanée de plusieurs plans de glissement. Il est possible que cette simultanéité soit due à une vitesse de déformation très élevée typique des simulations de dynamique moléculaire, ou à la basse température (dans notre cas 10 K). Pour vérifier ces hypothèses, des simulations à vitesse de déformation plus faible (10^7 s^{-1} , parmi les limites de notre méthode) ont été effectuées et les mêmes mécanismes de déformation ont été obtenus. Des tests de compression à 10^6 s^{-1} ont également été réalisés sur une nanoparticule plus petite, de 8 nm de diamètre, et ils prouvent aussi la formation des structures pyramidales. Ensuite, des simulations à la température de 300 K ont été réalisées et nous avons constaté cette fois la formation d'une seule structure pyramidale au lieu de deux. On obtient donc deux structures pyramidales pour des compressions avec deux vitesses de déformation différentes 10^9 s^{-1} et 10^7 s^{-1} à une température de 10 K. Par contre, nous n'obtenons qu'une seule structure pyramidale à 300 K au lieu de deux à 10 K et à la même vitesse de déformation 10^9 s^{-1} . On peut donc conclure que la formation de la structure pyramidale semble plus sensible à la variation de température qu'à la vitesse de déformation.

4.6.3 Maclage

Il est connu que le maclage au cours de la déformation dans l'aluminium nanocristallin est extrêmement difficile à obtenir en raison de l'énergie élevée de faute d'empilement. *A contrario*, nos simulations en dynamique moléculaire ont montré que la déformation par maclage peut se produire dans les nanoparticules d'aluminium, dans le cas de surface de contact particulière telle que la surface dite en "toit d'usine". Dans le même contexte, des simulations en dynamique moléculaire [Yamakov *et al.*, 2002b, Yamakov *et al.*, 2002a, Frøseth *et al.*, 2004], ainsi que des études expérimentales [Chen *et al.*, 2003, Liao *et al.*, 2003a, Liao *et al.*, 2003b, Wu *et al.*, 2008] ont montré que la déformation par maclage peut se produire dans l'aluminium nanocristallin sous déformation plastique sévère.

[Xu *et al.*, 2013] ont observé différents mécanismes de déformation plastique pour les quatre orientations testées sur les nanopiliers d'aluminium orientés [111], [112], [265] et [010]. Dans les nanopiliers orientés [111], [112] et [265], le glissement de dislocation est le principal mécanisme responsable de la déformation plastique. En revanche, sur des nanopiliers orientés selon [010], le maillage est le mécanisme dominant. Cette différence en terme de mécanismes a été expliquée par l'analyse des facteurs de Schmid. Dans les cas de [111], [112] et [265], le facteur de Schmid est plus élevé sur la dislocation de queue que pour la dislocation de tête. La dislocation partielle de queue se déclenche immédiatement et rattrape la dislocation partielle tête, de telle façon que des dislocations apparaissent sans que des défauts d'empilement étendus ne soit générés.

4.6.4 Densité de dislocations

Les densités de dislocations ont été calculées au cours de la compression des différentes nanoparticules (Figure 4.24). On remarque une stabilisation de la densité de dislocations accompagnée d'une fluctuation locale importante (entre 1 et $4 \cdot 10^{16} m^{-2}$) au cours de la déformation des nanoparticules. Ceci est probablement dû au fait que nous travaillons sur des petites tailles de particules. Aussi, cet effet de fluctuation diminue avec la nucléation homogène de la première dislocation partielle loin du bord de contact dans les cas des orientations $\langle 210 \rangle$ et $\langle 211 \rangle$. On peut donc conclure que l'orientation cristallographique a un faible effet sur la densité de dislocations, et qu'un éventuel effet de durcissement de la nanoparticule, s'il existe, reste modéré.

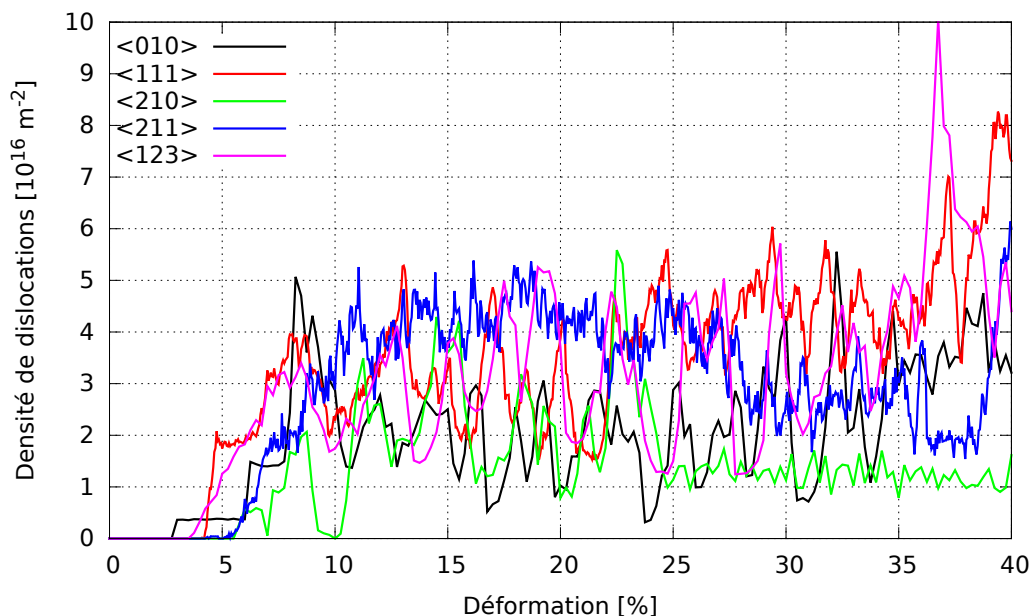


Figure 4.24 – Variation de la densité de dislocations en fonction de la déformation pour des nanoparticules d'aluminium de 20 nm de diamètre à 10 K, et différentes orientations cristallographiques.

4.6.5 Plasticité d'une nanoparticule sphérique : comparaison avec les autres formes du matériau

4.6.5.1 Matériau massif

Généralement, dans les matériaux massifs, la déformation plastique est attachée à la nucléation de dislocations à partir de sources préexistantes, comme les sources de Frank-Read. Nos particules étant initialement sans défauts, la nucléation de dislocations à partir de telles sources n'est donc pas possible. De plus, en se basant sur la théorie de l'élasticité, Frank [Frank, 1950] a montré que les rayons critiques devraient être trop grands pour qu'une boucle de dislocation puissent se nucléer en volume dans un cristal parfait. À la différence du matériau massif, les nanoparticules sont caractérisées par l'importance des surfaces, qui permettent la nucléation hétérogène des dislocations.

4.6.5.2 Polycristaux à nanograins

A titre de comparaison, [Van Swygenhoven *et al.*, 2004, Van Swygenhoven *et al.*, 2006] prouvent que la réduction de la taille de grains, de l'échelle microscopique à nanométrique, entraîne un changement majeur en terme de nucléation de dislocations : on passe de la génération de dislocation à partir des sources de Franck-Read pour les grains de grandes tailles, à la génération de dislocations à partir des joints de grains. A ce titre, on peut faire le parallèle avec les nanoparticules, l'apparition des dislocations se faisant obligatoirement à la surface. En revanche, les nanograins ne représentant pas de surface libre, le durcissement est plus important. En effet, les surfaces libres de la nanoparticule isolée permettent aux dislocations de s'échapper, n'occasionnant de fait que peu d'interactions, peu ou pas de verrous, un libre parcours moyen stable et donc peu de durcissement.

4.6.5.3 Nano-objets

Dans le cadre de notre étude, c'est à dire pour des nanoparticules sphériques, nous avons remarqué que les mécanismes de déformation plastique débutaient toujours par la nucléation des dislocations partielles de Shockley au niveau de la surface de contact, plus précisément depuis la marche de bord entre la première et la seconde couches atomiques (paragraphe 4.6.1). L'étude de la littérature montre que le site d'initiation de la plasticité et de nucléation des premières dislocations dépend de la forme de la nanoparticule. [Mordehai *et al.*, 2011b] ont ainsi repéré l'apparition des premières dislocations au niveau des arêtes de nanoparticules CFC facettées. [Issa *et al.*, 2015] ont montré que l'apparition du premier événement plastique sur des nanocubes de céramique dépend de la taille, et peut se situer au niveau du coin, de l'arête, ou de la surface du nanocube. L'effet de taille sur la variation des mécanismes de déformation plastique sera analysé en détails au chapitre 6.

4.7 Conclusion

Nos simulations ont montré que la déformation plastique pour des nanosphères commence toujours par la nucléation de dislocations partielles de Shockley au niveau de surface de contact, et plus précisément depuis la marche de surface entre la première et la seconde couche des atomes. L'analyse de profil de contrainte de cisaillement montre qu'il y a une concentration locale de contrainte au niveau des marches formées par les sous-couches d'atomes. Lorsque la compression se poursuit, nous avons aussi remarqué la formation de structures propre à certaines orientations cristallographiques bien déterminées. Par exemple, on a détecté la formation d'une structure pyramidale pour l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$ ou une structure tétraédrique propre à l'orientation $\langle 111 \rangle$. Contrairement aux différentes orientations cristallographiques étudiées, la loi de Schmid n'a pas été validée pour l'orientation $\langle 211 \rangle$, la nanoparticule se déformant par maclage depuis le début de la déformation plastique. Cela peut s'expliquer par un mécanisme de nucléation relatif à une spécificité de la morphologie de la surface de contact.

Chapitre 5

Cuivre et Nickel : plasticité par maclage

L'objectif de ce chapitre est de confronter les scénarii observés en terme de mécanismes de déformation, et notamment de plasticité, des nanoparticules métalliques CFC pour des matériaux dont l'énergie de faute d'empilement diffère fortement $\gamma_{isf}(Al) > \gamma_{isf}(Ni) > \gamma_{isf}(Cu)$. Cette analyse porte sur des compressions uniaxiales, réalisées sur des nanoparticules de cuivre, nickel et aluminium, pour différentes orientations cristallographiques.

Des tests de compression ont été réalisés sur des nanoparticules de 20 nm de diamètre pour trois matériaux CFC : aluminium, nickel et cuivre. On se limite dans ce chapitre, à trois orientations cristallographiques : $\langle 010 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 211 \rangle$.

5.1 Mécanismes de plasticité

5.1.1 Orientation $\langle 010 \rangle$

Tout d'abord, comme décrit dans le chapitre 3, la nanoparticule d'aluminium orientée $\langle 010 \rangle$ se déforme de manière élastique jusqu'à l'apparition des premières dislocations partielles au niveau des surfaces de contact. Ces dislocations se propagent selon les quatre plans actifs et s'intersectent pour former quatre dislocations de type stair-rod, lesquelles constituent les quatre arrêtes d'une structure pyramidale dont la base est la surface de contact. Par la suite, on observe la formation d'une deuxième structure pyramidale qui se forme de la même manière que la première structure. Ces structures pyramidales sont pseudo-élastiques. En cas de décharge, les dislocations formant la structure pyramidale, se dissocient à nouveau. A noter, comme décrit dans le chapitre 3, que la formation d'une structure pyramidale pseudo-élastique est un cas spécifique observé uniquement pour l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$.

Par la suite, la charge appliquée augmentant, la structure pyramidale se décompose par la dissociation des dislocations stair-rod formant les quatre arêtes de la pyramide, en dislocations partielles. Ces dislocations partielles se propagent à travers la nanoparticule et s'échappent au niveau des surfaces latérales. En augmentant la compression, de nouvelles dislocations sont nucléées au niveau de la surface. Celles-ci se propagent et s'échappent, ou s'intersectent pour former de nouvelles dislocations, telles que des stair-rods. Ces mécanismes se répètent au cours de la déformation.

Intéressons-nous maintenant aux mécanismes de plasticité des nanoparticules de nickel. De même que pour les nanoparticules d'aluminium, les nanoparticules de nickel se déforment

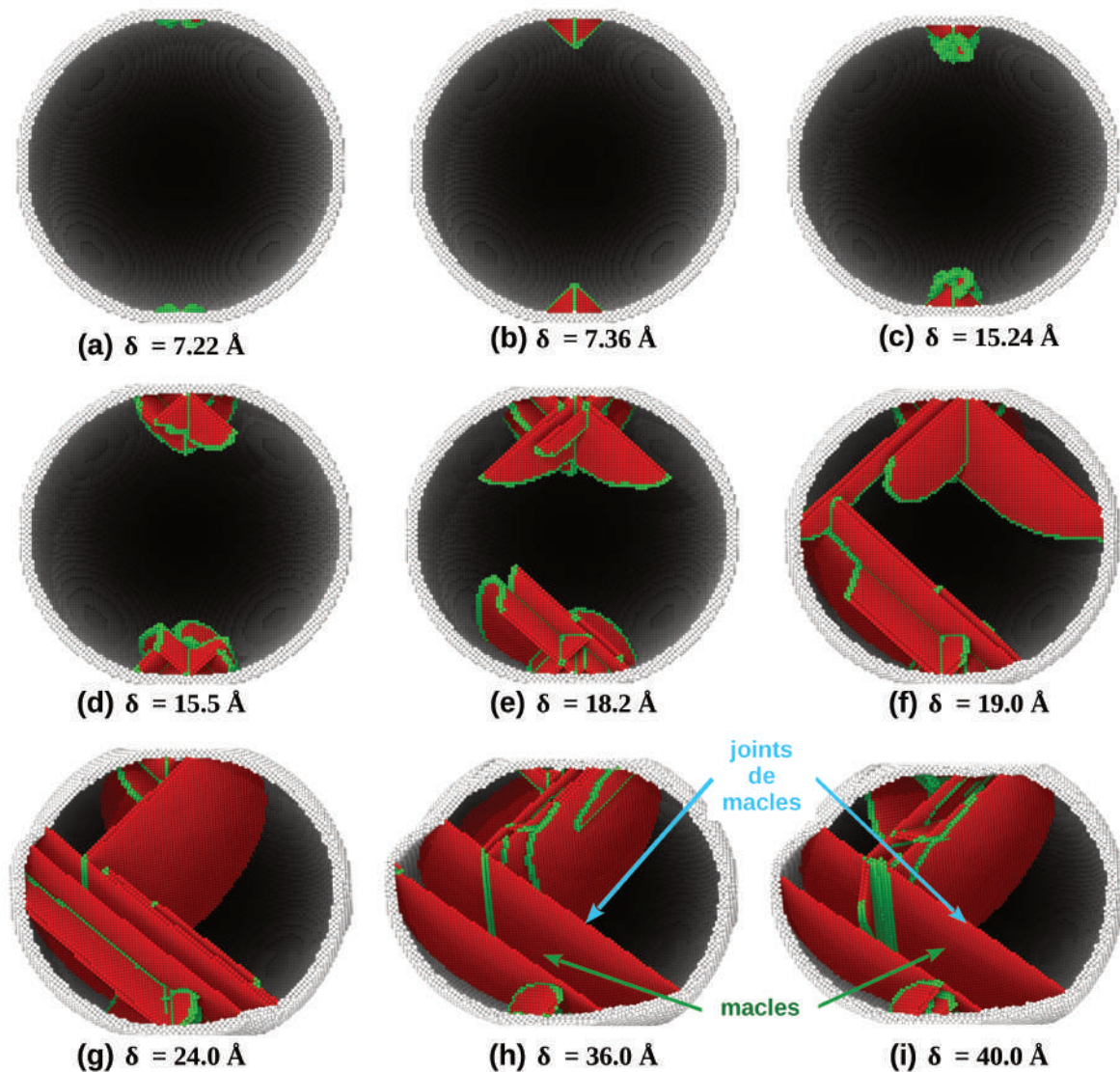


Figure 5.1 – Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale à 10 K d'une nanosphère de nickel de 20 nm de diamètre, orientée selon $\langle 010 \rangle$. Les atomes correspondant à une structure parfaite, c'est-à-dire respectant la structure cubique à faces centrées, ne sont pas représentés. Les atomes ici en rouges sont des atomes correspondant à une structure HCP, et correspondant donc à des défauts d'empilement. Les atomes ici en vert ne sont ni CFC ni HCP, et correspondent à une dislocation de type partielle, stair-rod.

élastiquement jusqu'à l'apparition de la première dislocation partielle au niveau des surfaces de contact. Cette apparition de la première dislocation est associée à une faible chute sur la courbe de charge. Ces dislocations se propagent selon les quatre plans actifs et s'intersectent pour former quatre stair-rod, qui constituent la première structure pyramidale. Jusqu'à ce stade de déformation, le mécanisme observé est identique à celui des nanoparticules d'aluminium. En augmentant la charge, les dislocations stair-rod se dissocient en dislocations partielles de Shockley. Ces dislocations se propagent à travers la nanoparticule, et laissent derrière elles des défauts d'empilement. Ces dislocations s'échappent ensuite au travers des surfaces latérales. En augmentant la compression, de nouvelles partielles de Shockley de tête sont nucléées au niveau de la surface de contact. Ces partielles se propagent sur les plans $\{111\}$ adjacents aux défauts d'empilements déjà existant, laissés par les premières dislocations. Les défauts d'empilement intrinsèques se transforment ainsi en défauts d'empilement extrinsèques. On peut alors parler de structure nanomaclée laquelle précède la structure maclée. En augmentant la compression, de nouvelles partielles de Shockley de tête sont nucléées et se propagent à leur tour selon le plan $\{111\}$, parallèlement au joint de macles, laissant derrière elles des défauts d'empilement. Ce mécanisme se répète plusieurs fois. En conséquence, le joint de macles migre, permettant ainsi l'augmentation de la densité de macles, et de leur largeur (Figure 5.1). En conclusion, on constate donc, dans le cas des nanoparticules de nickel orientées $\langle 010 \rangle$, à la différence des nanoparticules d'aluminium de même orientation, un mécanisme de déformation par maclage.

Enfin la même analyse a été conduite pour des nanoparticules de cuivre. On constate le même mécanisme que celui observé sur les nanoparticules de nickel. Une fois les structures pyramidales dissociées, la nanoparticule se déforme par maclage. A noter que, dans le cas du cuivre, ce processus de déformation a été constaté par [Bian et Wang, 2013] sur une nanoparticule de même taille.

5.1.2 Orientation $\langle 111 \rangle$

Intéressons-nous maintenant aux nanoparticules orientées $\langle 111 \rangle$. On constate cette fois-ci que les mécanismes de déformation observés sont les-mêmes pour les nanoparticules d'aluminium ou de nickel. La nanoparticule se déforme élastiquement jusqu'à l'activation de six systèmes de glissement, comme prédit par la loi de Schmid. Ces six systèmes de glissement correspondent aux trois systèmes de glissement activés au niveau de la surface de contact inférieure et trois au niveau de la surface de contact supérieure.

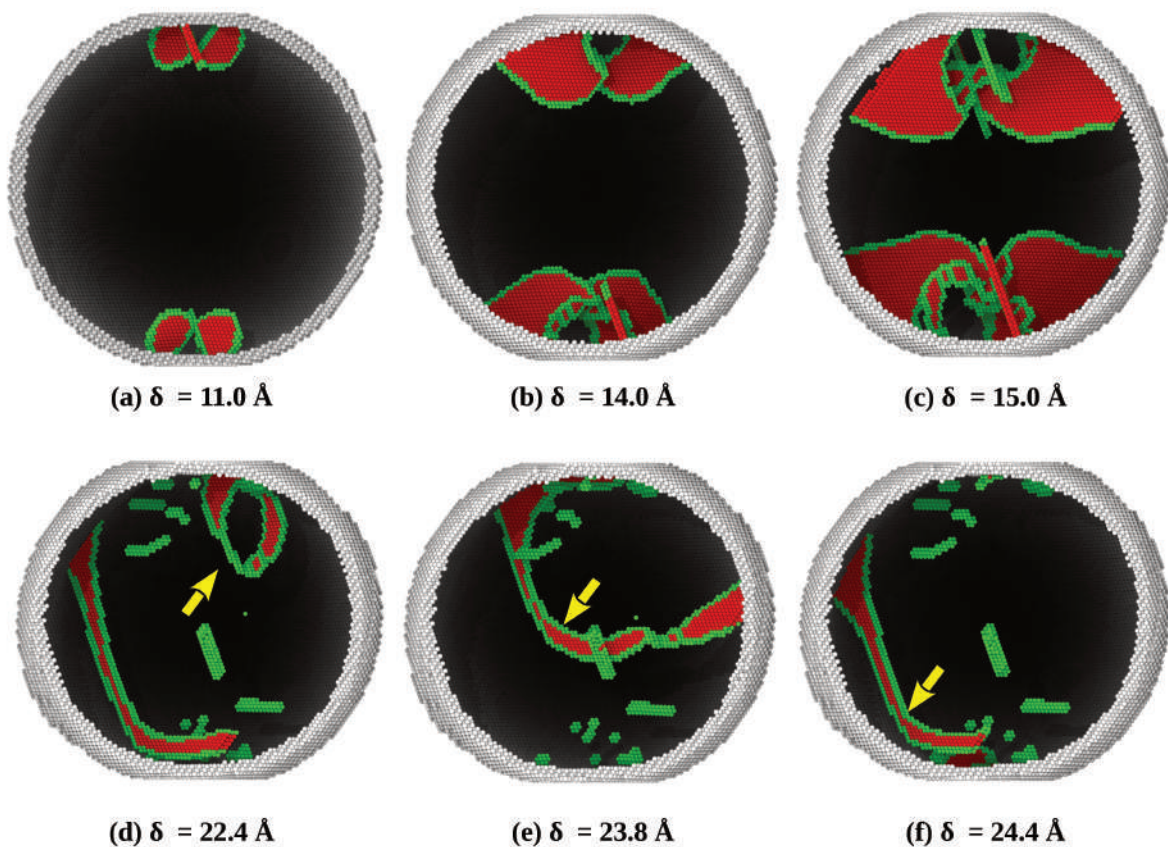


Figure 5.2 – Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale à 10 K d'une nanosphère de nickel de 20 nm de diamètre, orientée $\langle 111 \rangle$. Les atomes correspondant à une structure parfaite, c'est-à-dire respectant la structure cubique à faces centrées, ne sont pas représentés. Les atomes ici en rouge sont des atomes correspondant à une structure HCP, et correspondent à des défauts d'empilement. Les atomes ici en vert ne sont ni CFC ni HCP, et correspondent à une dislocation de type partielle, stair-rod.

Ces trois dislocations nucléées au niveau de la surface de contact se propagent, et s'intersectent pour former une structure tétraédrique dont la base est formée par la surface de contact (Figure 5.2 (a)). De nouvelles dislocations sont nucléées au niveau de la surface de contact déconstruisant progressivement les structures tétraédriques. Ces tétraèdres ainsi obtenus ne relèvent pas d'un régime pseudo-élastique, mais plastique. On note que, dans le cas des nanoparticules de nickel, la distance entre les dislocations partielles de tête et de queue peut atteindre 90 Å (Figure 5.2 (b, c)), tandis qu'elle ne dépasse pas 30 Å dans celui des nanoparticules d'aluminium. Cela s'explique par le fait que le nickel possède une énergie de défaut d'empilement basse moins élevée que celle de l'aluminium (Tableau 5.1). Lorsque la compression se poursuit, de nouvelles dislocations partielles sont nucléées à partir de la surface de contact. Ces dislocations se propagent et s'échappent de la nanoparticule à travers la surface libre comme le montrent les figures 5.2 (d, e, f).

Le même mécanisme de déformation a été observé pour le cuivre, avec une distance entre les dislocations partielles de tête et de queue qui peut atteindre jusqu'à 110 Å.

5.1.3 Orientation $\langle 211 \rangle$

Intéressons-nous maintenant aux nanoparticules orientées $\langle 211 \rangle$. La nanoparticule se déforme d'abord élastiquement, ceci jusqu'à la nucléation de la première dislocation au niveau de la surface de contact (cf Figure 5.3). Seules les dislocations partielles de tête sont ensuite nucléées laissant derrière elles des défauts d'empilement. Le même mécanisme est observé pour le cuivre, le nickel, ou l'aluminium. La compression augmentant, des dislocations sont nucléées de façon homogène sur des plans $\{111\}$ adjacents au plan du joint de macles préexistant en raison d'une concentration de contrainte à cet endroit. Ce processus a été bien détaillé dans le paragraphe 4.4 du chapitre 3.

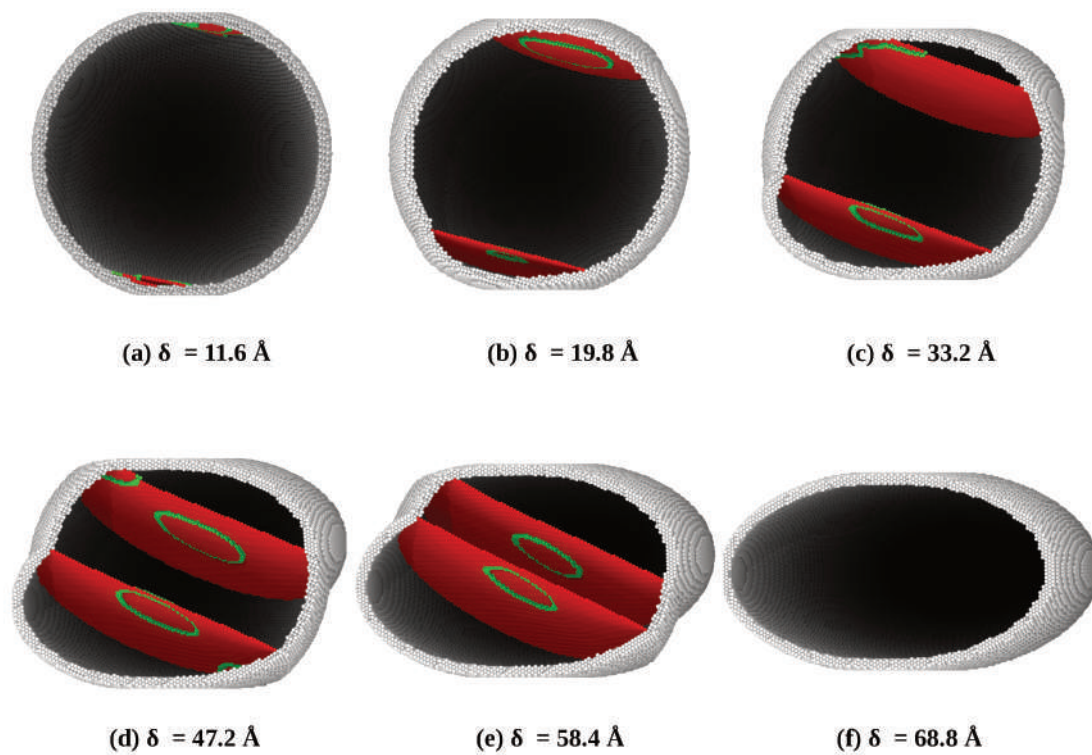


Figure 5.3 – Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale à 10 K d'une nanosphère de nickel de 20 nm de diamètre, orientée $\langle 211 \rangle$. Le même code couleur que celui de la figure 5.2 a été utilisé.

5.2 Analyses des résultats obtenus

En confrontant les résultats obtenus pour les trois matériaux, on peut se rendre compte que les mécanismes de déformations plastiques sont matériau-dépendants. En effet, pour l'orientation $\langle 010 \rangle$, on constate que les nanoparticules d'aluminium se déforment par glissement de dislocations quel que soit le niveau de sollicitation, tandis que pour le nickel ou le cuivre, elles se déforment par maclage. Autrement dit, dans le cas de l'aluminium, la nucléation des dislocations partielles de tête est immédiatement suivie par la nucléation de dislocations partielles de queue alors que dans le cas du nickel et du cuivre, on observe uniquement la nucléation de dislocations de tête. La faible distance entre les partielles de tête et les partielles de queue dans le cas des nanoparticules d'aluminium s'explique par la valeur élevée de l'énergie de faute d'empilement. A l'inverse, la faible valeur d'énergie de faute d'empilement du nickel et du cuivre explique l'absence des dislocations partielles de « queue ». Ainsi l'écart entre les énergies de défaut d'empilement explique la différence observée en terme de mécanismes de déformations sur les nanoparticules de matériaux différents, comprimées selon la même orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$.

Un raisonnement similaire permet également de comprendre les comportements plastiques observés dans le cas de l'orientation cristallographique $\langle 111 \rangle$. En effet, dans le cas de la nanoparticule de nickel, on a remarqué que la distance entre les dislocations partielles de tête et de queue pouvait atteindre 90 Å (Figure 5.2 (b, c)), très proche de celle obtenue pour la nanoparticule de cuivre (110 Å). *A contrario*, la distance entre partielles de tête et de queue est beaucoup plus faible dans le cas de l'aluminium : 30 Å. Cela s'explique par le fait que le nickel et le cuivre ont une énergie de faute d'empilement basse par rapport à l'aluminium (Tableau 5.1).

Toutefois, contrairement aux deux cas précédents, les nanoparticules, de diamètre 20 nm comprimées selon l'orientation cristallographique $\langle 211 \rangle$, se déforment toutes trois par maclage pour les trois matériaux. Cela s'explique par le fait qu'on a une structure de surface particulière,

sous forme de toit d'usine. Ainsi, on peut en conclure que cet effet de géométrie locale domine l'effet matériau.

Cependant, la compétition entre déformation par glissement des dislocations et déformation par maclage, ne s'explique pas toujours uniquement par les valeurs d'énergie de défaut d'empilement. Comme indiqué au chapitre 1, les travaux sur les nanoparticules sont très limités. Par contre, beaucoup d'études ont été conduites sur ces deux modes majeurs et concurrents de déformation plastique dans les métaux CFC. Quels autres facteurs peuvent modifier le mécanisme de déformation des métaux CFC ?

De nombreuses études ont montré que de multiples facteurs peuvent influencer la transition entre ces deux modes de déformation plastique. Ceux-ci sont extrinsèques comme la température de déformation, la présence de joints du grain, l'extrémité d'une fissure en cas d'endommagement, la taille du grain ; mais aussi intrinsèques comme l'énergie de faute d'empilement. Dans le cadre de cette analyse, Tadmor et son équipe [Tadmor et Hai, 2003, Tadmor et Bernstein, 2004, Bernstein et Tadmor, 2004] ont proposé un critère pour prédire le maclage à partir d'une pointe de fissure. Ils ont considéré qu'une pointe de fissure pouvait être considérée comme une source d'émission de dislocations. Un critère a été déduit basé sur la concurrence entre la nucléation de dislocation et la formation de micro-macle. Plus tard, Asaro et Suresh [Asaro et Suresh, 2005] ont également donné un autre critère de maclage en fonction de la nucléation de dislocations à partir des joints de grain. Dans leur étude, la formation de maclages a également été considérée comme un mécanisme concurrent de l'émission de dislocations à partir des joints de grain. Ces deux critères ne s'appliquent pas à notre étude pour déterminer le mécanisme dominant en raison de l'hypothèse prise en compte : l'existence d'une pointe de fissure ou d'un joint de grain. En 2010, [Li et al., 2011] proposent un nouveau critère de maclage (terme en anglais : *inherent twinnability*) dans des matériaux monocristallins CFC parfaits, sans pointe de fissure et sans joint de grains, orientés arbitrairement par rapport à la direction de chargement. Nous pouvons donc appliquer ce critère dans notre étude puisqu'on travaille sur des nanoparticules de monocristal CFC parfaites sans défaut. Ce critère s'appuie sur la concurrence directe entre la nucléation de partielles de tête et la nucléation de partielles de queue. Autrement dit, la déformation par ma-

clage se produit lorsqu'une dislocation partielle sur un premier plan est suivie d'une dislocation partielle de même vecteur de Burgers sur un plan de glissement adjacent, ce qui laisse induit le micromaillage. Ce critère, P , défini à l'équation 5.1, fait appel à 3 paramètres du matériau : l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque γ_{isf} , l'énergie de défaut d'empilement instable γ_{usf} , et l'énergie de défaut de macle instable γ_{utf} :

$$P = \frac{6}{\Pi} \arctan \left[\frac{2(\gamma_{usf} - \gamma_{isf})}{\sqrt{3}(\gamma_{utf} - \gamma_{isf})} - \frac{1}{\sqrt{3}} \right]. \quad (5.1)$$

Considérant les paramètres des matériaux (γ_{isf} , γ_{usf} et γ_{utf}) des trois potentiels choisis pour les différents matériaux (pour plus de détails sur les calculs de ces paramètres, voir le chapitre 2), le facteur de « *twinnability* » a été calculé (tableau 5.1) en appliquant l'équation 5.1. Il apparaît alors que : $P_{Cu} > P_{Ni} > P_{Al}$ avec $P_{Al} = 0$. On peut en déduire que le cuivre et le nickel présentent une tendance assez forte à se déformer par maillage, tandis que l'aluminium ne devrait pas mailler. Nos résultats montrent les limites à l'utilisation de ce critère pour des nanoparticules puisque nous obtenons néanmoins du maillage pour l'aluminium dans des cas particuliers.

Métal	γ_{isf}	γ_{usf}	γ_{utf}	P
Cu	44,7	180,6	203	0,75
Ni	122,3	382,5	442,9	0,66
Al	156,6	189	240,1	0

Table 5.1 – Énergies des diverses fautes d'empilement (γ_{isf} , γ_{usf} et γ_{utf}) en [mJ.m^{-2}]. P est le facteur de « *twinnability* », ici respectivement donné pour le cuivre, le nickel et l'aluminium. Pour plus de détails sur les calculs de ces quantités, se rapporter au chapitre 2.

5.3 Effet du matériau sur l'évolution de la densité des dislocations

Dans ce paragraphe, on s'intéresse à l'effet du matériau et des mécanismes de plasticité (déformation par glissement des dislocations ou par maillage) sur l'évolution de la densité de dislocations au cours de la déformation.

Intéressons-nous tout d'abord aux nanoparticules orientées $\langle 010 \rangle$. On remarque que la densité totale de dislocations est deux fois plus élevée dans les nanoparticules de nickel et de cuivre que dans les nanoparticules d'aluminium (Figure 5.4 (a)). Afin de mieux comprendre, nous avons réalisé des tests de compression sur une nanoparticule de taille plus grande, à savoir 50 nm de diamètre. Il apparaît alors (5.4 (b)) que la différence en terme de densité totale de dislocations entre nanoparticules de nickel et d'aluminium devient plus marquée et plus visible. Les dislocations nucléent aussi plus vite dans les nanoparticules de cuivre que dans celle de nickel. Ainsi, une densité de dislocation de $2 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ est atteinte à 8,7% de déformation dans le cas du nickel, et 6,9% pour le cuivre. Enfin, à partir de 7,5% de déformation environ, on constate la même évolution moyenne des densités totales de dislocations (représentées par des traits fins sur la figure 5.4 (b)) pour les nanoparticules de nickel et cuivre. Pour mémoire, ces deux matériaux se déforment par maclage dans le cas des nanoparticules ici considérées.

Intéressons-nous aux variations de densité de dislocations mobiles $\rho_{mobiles}$ et de dislocations immobiles $\rho_{immobiles}$ au cours de la déformation des nanoparticules. Les dislocations mobiles comprennent les dislocations partielles de Shockley avec un vecteur de Burgers $\frac{1}{6} \langle 112 \rangle$, et les dislocations parfaites avec un vecteur de Burgers $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$. D'autre part, les dislocations immobiles comprennent les dislocations stair-rod avec vecteur de Burgers $\frac{1}{3} \langle 100 \rangle$ ou avec un vecteur de Burgers $\frac{1}{6} \langle 110 \rangle$, et les dislocations partielles de Frank avec un vecteur Burgers $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle$. Dans notre étude, la densité de dislocations immobiles a été définie comme la densité totale de dislocations moins les dislocations partielles et parfaites.

On note, pour les deux tailles (20 et 50 nm), une grande densité de dislocations immobiles $\rho_{immobiles}$ pour les nanoparticules de nickel et de cuivre par rapport à celle des nanoparticules d'aluminium (Figure 5.4 (c, d)). Particulièrement, dans le cas de nanoparticules de 50 nm, on remarque très clairement que l'évolution moyenne des densités de dislocations immobiles (représentée par des traits fins sur la figure 5.4 (d)) sont 15 et 16 fois plus importantes pour les nanoparticules de cuivre et de nickel que pour celles d'aluminium, qui restent, elles, à peu près constantes. Cela pourrait s'expliquer par l'interaction des dislocations avec les joints de macles présents dans les nanoparticules de nickel et de cuivre. Ces interactions forment des obstacles au

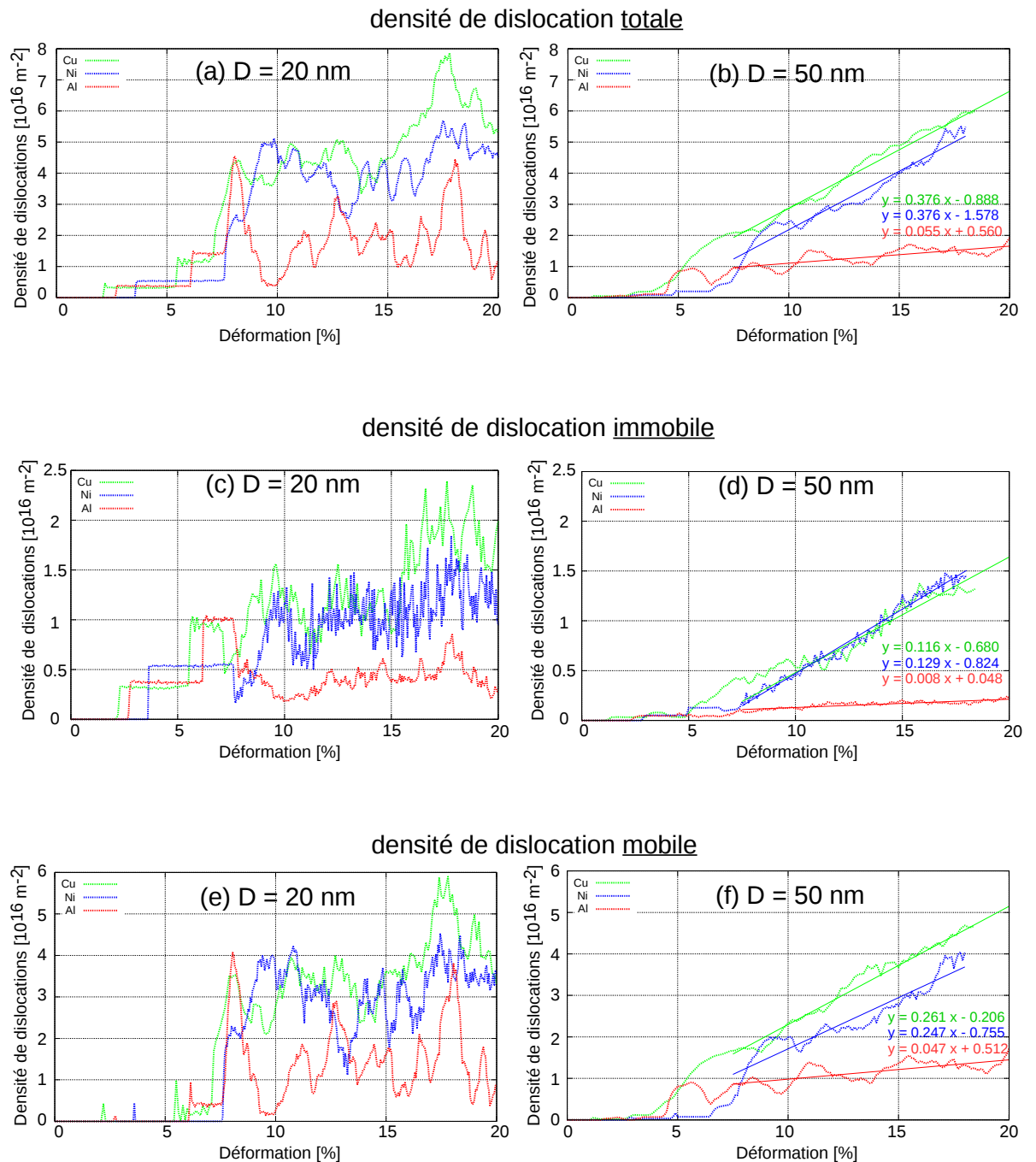


Figure 5.4 – Évolution de la densité de dislocations en fonction de la déformation au cours de la compression uniaxiale selon orientation $\langle 010 \rangle$ des nanosphères de cuivre, de nickel et d'aluminium à 10 K : densité totale de dislocations des nanoparticules (a) de 20 nm et (b) 50 nm de diamètre ; densité de dislocations immobiles des nanoparticules (c) de 20 nm et (d) 50 nm de diamètre ; densité de dislocations mobiles des nanoparticules (e) de 20 nm et (f) 50 nm de diamètre.

déplacement des dislocations et introduisent du stockage via l'immobilisation de dislocations. Ainsi, ces obstacles peuvent s'opposer au mouvement des dislocations, de façon comparable aux « arbres de la forêt » présents dans le matériau massif. Toutefois, le durcissement occasionné reste bien plus faible.

En regardant maintenant l'évolution de la densité de dislocations mobiles ρ_{mobile} (Figure 5.4), on observe à peu près la même évolution que de la densité de dislocation totale. Cela se traduit par la faible densité de dislocation immobile comparativement à la densité totale de dislocation. Par exemple, pour une déformation de 15%, les densités de dislocations mobiles pour le cuivre, le nickel et l'aluminium représentent respectivement 78%, 72% et 88% des densités totale de dislocation. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus sur des nanopiliers [Yaghoobi et Voyiadjis, 2016] dont le diamètre est égal à 135 nm et de longueur comprise entre 30 et 75 nm. On remarque aussi que les densités de dislocations mobiles pour le nickel et le cuivre sont plus importantes que pour l'aluminium (Figure 5.4 (e, f)). En effet, les joints de macles peuvent aussi être l'échappement des dislocations de la nanoparticule. D'un autre côté, ces joints peuvent devenir une nouvelles sources de dislocations. Tous ces effets peuvent justifier l'écart en terme de densité de dislocations mobiles.

On s'intéresse maintenant à la densité de dislocations des nanoparticules comprimées selon l'orientation cristallographique $\langle 111 \rangle$, l'orientation selon laquelle toutes les particules de ces différents matériaux se déforment plastiquement par glissement des dislocations. On remarque alors (Figure 5.5) qu'on a à peu près les mêmes variations de densité de dislocations (totales, immobiles et mobiles). Cela peut s'expliquer probablement par le fait qu'on observe le même mécanisme de déformation.

Considérons maintenant les nanoparticules comprimées selon l'orientation cristallographique $\langle 211 \rangle$, orientation selon laquelle toutes les nanoparticules se déforment par maclage, indépendamment du matériau utilisé, et ce dès le début de la plasticité. On obtient également des variations de densité de dislocations de même ordre pour les différentes particules testées (Figure 5.6). C'est une conséquence logique due au fait qu'on obtient le même mécanisme de déformation.

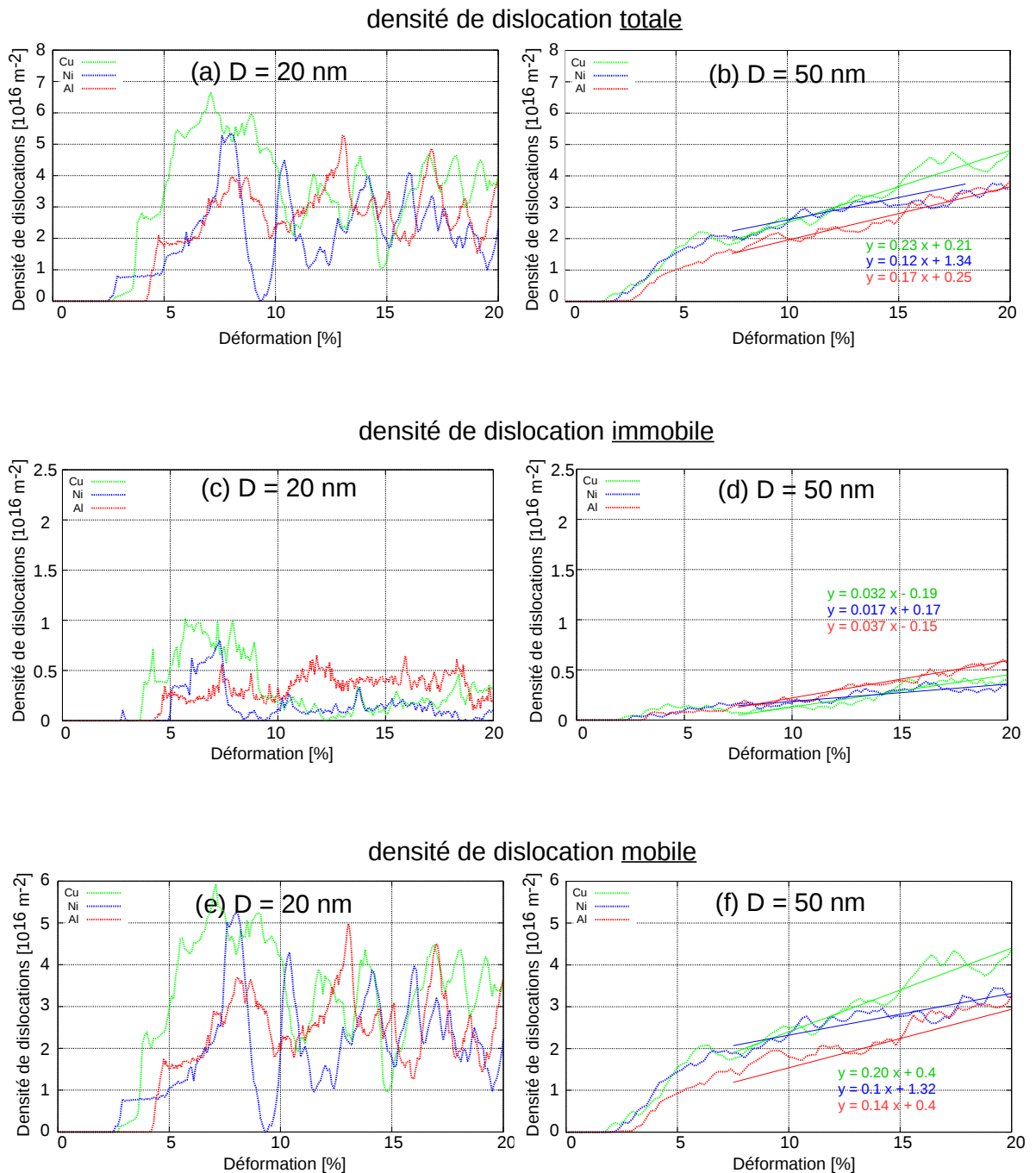


Figure 5.5 – Évolution de la densité de dislocations fonction de la déformation au cours de la compression uniaxiale selon orientation $\langle 111 \rangle$ des nanoparticules de cuivre, de nickel et d'aluminium à 10 K : densité totale de dislocations des nanoparticules (a) de 20 nm et (b) 50 nm de diamètre ; densité de dislocations immobiles des nanoparticules (c) de 20 nm et (d) 50 nm de diamètre ; densité de dislocations mobiles des nanoparticules (e) de 20 nm et (f) 50 nm de diamètre.

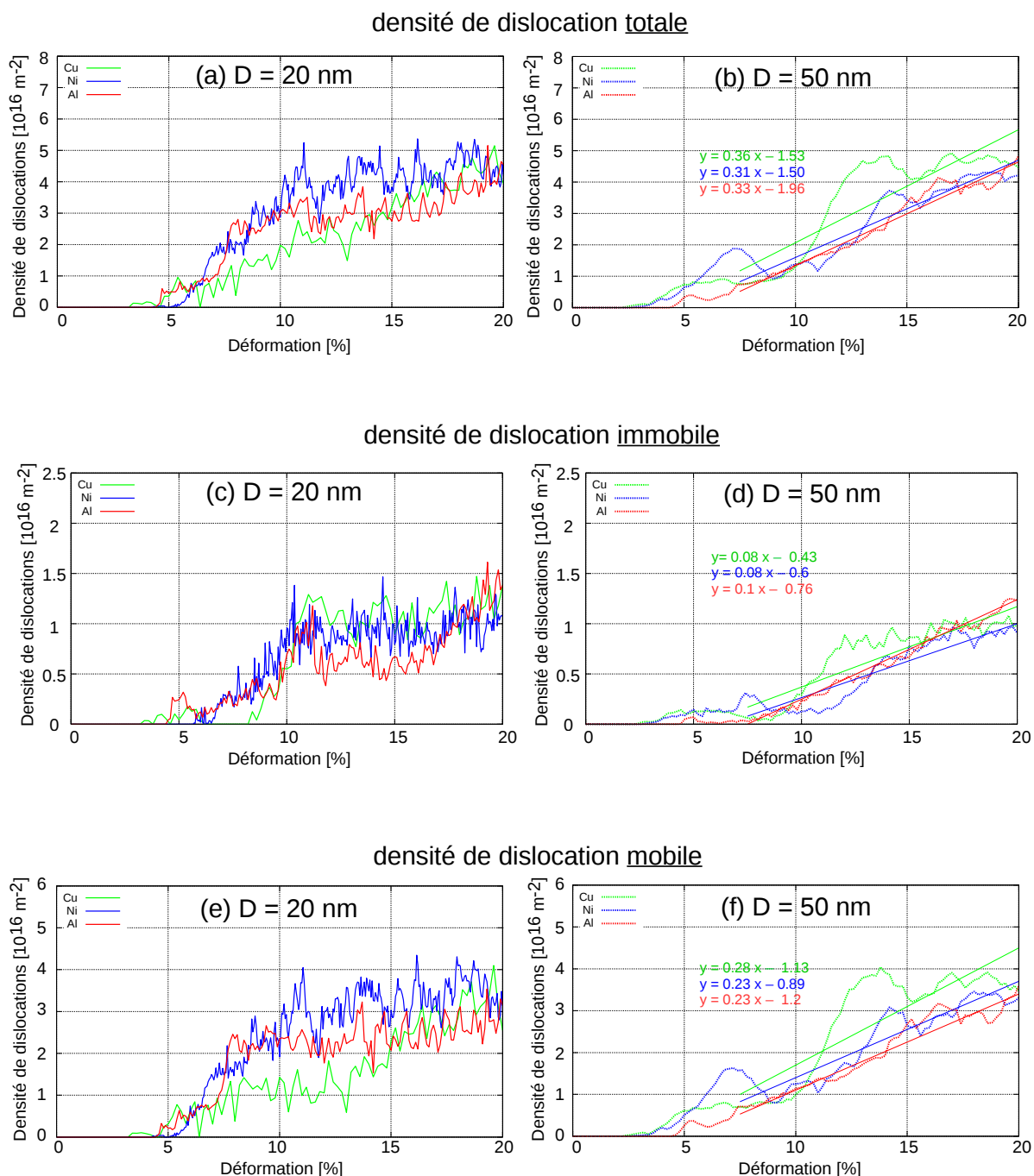


Figure 5.6 – Évolution de la densité de dislocations fonction de la déformation au cours de la compression uniaxiale selon orientation $\langle 211 \rangle$ des nanoparticules de cuivre, de nickel et d'aluminium à 10 K : densité totale de dislocations des nanoparticules (a) de 20 nm et (b) 50 nm de diamètre ; densité de dislocations immobiles des nanoparticules (c) de 20 nm et (d) 50 nm de diamètre ; densité de dislocations mobiles des nanoparticules (e) de 20 nm et (f) 50 nm de diamètre.

5.4 Conclusion

En conclusion, les mécanismes de déformation, soit par maclage soit par glissement des dislocations, dépendent fortement des matériaux dans les nanoparticules isolées. En prenant l'exemple de la compression selon l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$, diminuer l'énergie de défaut d'empilement fait basculer d'un mécanisme de déformation par glissement de dislocations pour l'aluminium à un mécanisme de déformation par maclage pour le cas du nickel et du cuivre. Toutefois, dans certains cas l'effet matériau est dominé par d'autres facteurs comme la géométrie de la surface de contact. Par exemple, au cours de la compression selon l'orientation cristallographique $\langle 211 \rangle$, nous obtenons le même mécanisme de déformation pour trois matériaux testés dans les mêmes conditions.

Chapitre 6

Effet de taille

On s'intéresse dans ce chapitre à l'effet de taille sur les différents mécanismes de plasticité des nanoparticules sphériques. Dans le cadre de cette étude, on se concentre sur l'aluminium et l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$. La gamme de taille étudiée varie de 4 à 80 nm en terme de diamètre¹.

1. Une partie des résultats portant sur les mécanismes de plasticité de nanoparticules de diamètre compris entre 4 et 20 nm ont fait l'objet de communications : 8ème International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM), Dijon, Octobre 2016 [Bel Haj Salah *et al.*, 2017a]; International Conference on Plasticity, Damage, and Fracture, Puerto Vallarta, janvier 2017 [Bel Haj Salah *et al.*, 2017c]; 146ème of Annual Meeting and Exhibition, San Diego, Etats-Unis, Février 2017 [Bel Haj Salah *et al.*, 2017d]. Ils font également l'objet d'un article dans une revue à comité de lecture [Bel Haj Salah *et al.*, 2017b].

6.1 Premiers mécanismes de plasticité

6.1.1 Nanoparticule de 20 nm

Les mécanismes de plasticité pour une nanoparticule d'aluminium de 20,01 nm de diamètre ont été présentés au chapitre 3. On résume ici les différentes observations aux premiers stades de la déformation plastique au cours d'un test de compression selon l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$.

Aux premiers stades de la déformation plastique (ou plus exactement pseudo-élastique, comme il a été défini dans le chapitre 3), on détecte l'apparition d'une première dislocation au niveau du bord de la surface de contact, plus précisément au niveau de la marche entre la première et la deuxième couche atomique, événement associé à la première chute importante sur la courbe contrainte-déformation (Figure 6.1 (c)). Par la suite, ces dislocations se propagent et s'intersectent pour former une structure pyramidale au niveau des deux surfaces de contact. En augmentant le déplacement des indenteurs, on note la formation d'une seconde pyramide, laquelle contient la première. En augmentant encore la compression, les dislocations stair-rod se dissocient en deux dislocations partielles, permettant ainsi de déconstruire les structures pyramidales. Par la suite, ces dislocations partielles de Shockley, séparées par des défauts d'empilement, se propagent à travers la nanoparticule et se combinent pour former une dislocation parfaite ou interagissent et forment d'autres dislocations telles qu'une stair-rod.

6.1.2 Nanoparticule de 8 nm

Intéressons-nous maintenant à la compression d'une nanoparticule sphérique de diamètre 8,01 nm. Le premier événement plastique a été détecté à une profondeur de compression $\delta = 4,68 \text{ \AA}$, soit 6,1% de déformation. Cet dernier se traduit par la nucléation de dislocations au

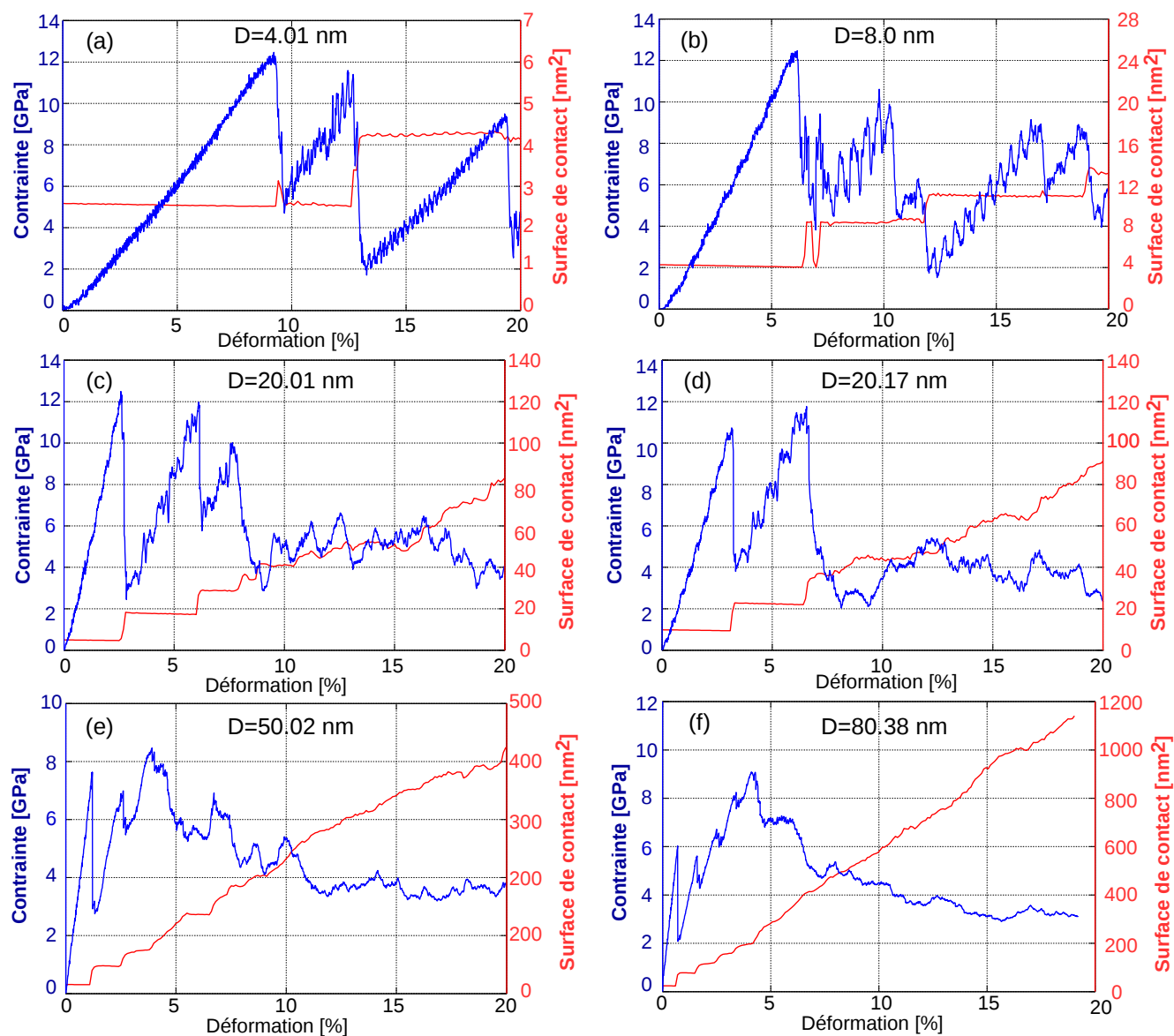


Figure 6.1 – Contrainte (en bleu) et surface de contact (en rouge) en fonction de la déformation, pour une nanoparticule d'aluminium comprimée selon $\langle 010 \rangle$. Diamètres des nanoparticules : (a) $D = 4,01$ nm, (b) $D = 8,0$ nm, (c) $D = 20,01$ nm, (d) $D = 20,17$ nm, (e) $D = 50,02$ nm et (f) $D = 80,38$ nm .

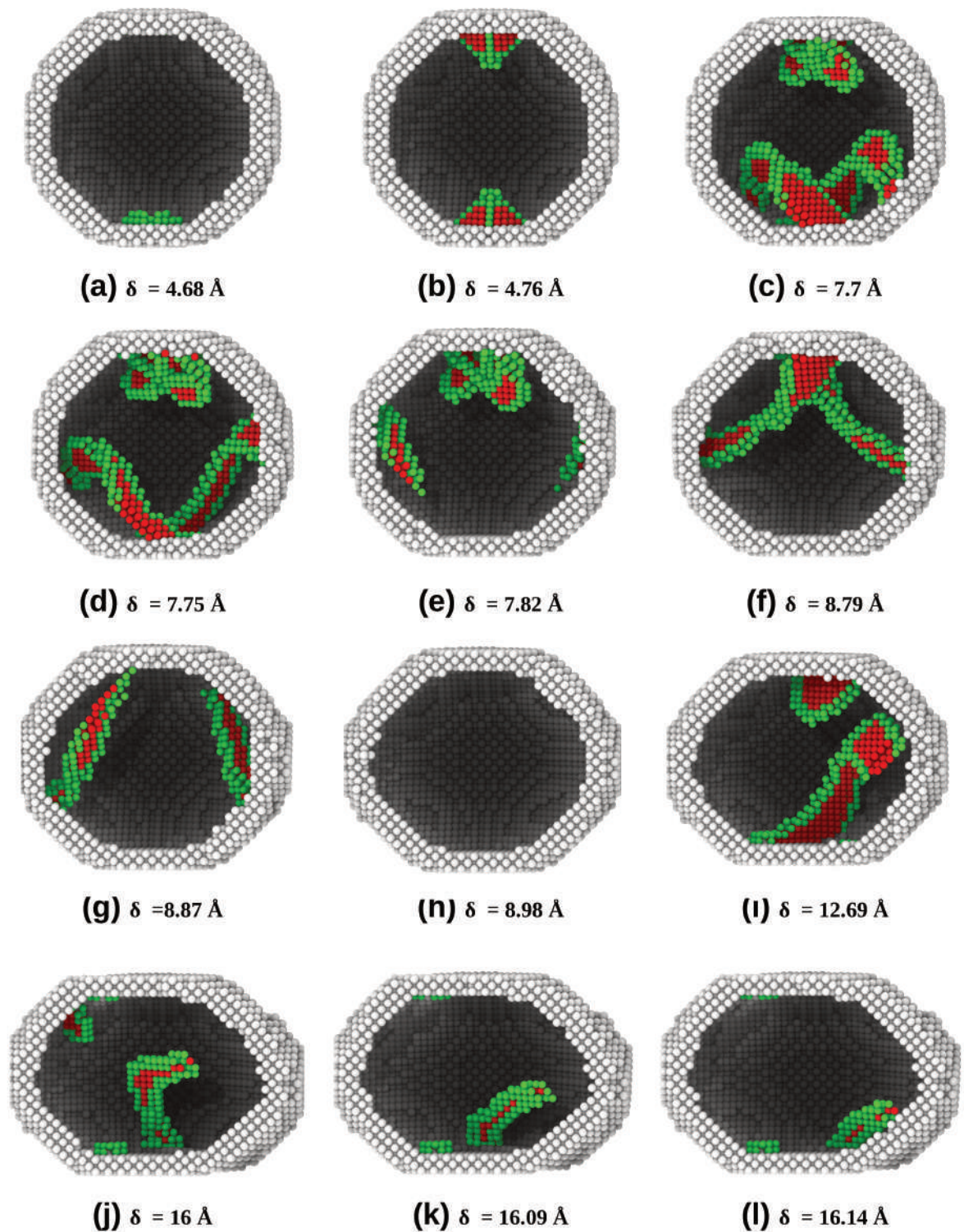


Figure 6.2 – Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon $\langle 010 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 8,01 nm de diamètre, à 10 K. Les atomes correspondant à une structure parfaite, *i.e.* cubique à faces centrées, ne sont pas représentés. Les atomes en rouge correspondent à la structure HCP, et donc à des défauts d'empilement. Les atomes en vert ne sont ni CFC ni HCP. Ils correspondent aux dislocations partielles de Shockley.

niveau de la marche entre la première et la deuxième couche atomique (Figure 6.2(a)), comme nous l'avons déjà vu dans le cas des nanoparticules de 20,01 nm, et qui est associé à la première chute sur la courbe de contrainte-déformation (Figure 6.1 (b)). En augmentant la compression, ces dislocations se propagent sur les huit plans de glissement possibles (quatre en haut et quatre en bas), et s'intersectent pour former huit dislocations de type stair-rod et une première structure pyramidale (Figure 6.2(b)) sur chacune des surfaces de contact.

En augmentant à nouveau la profondeur de compression, la structure pyramidale située au niveau de la surface de contact du bas, commence à se dissocier en dislocations partielles (Figure 6.2(c)), lesquelles par la suite, se propagent à travers la nanoparticule jusqu'à s'échapper au niveau de la surface opposée (Figure 6.2(d, e)). La structure pyramidale se trouvant au niveau de la surface de contact du haut commence ensuite à se dissocier à son tour en dislocations partielles de Shockley (Figure 6.2(f)). Comme précédemment, ces dislocations partielles se propagent au travers de la nanoparticule jusqu'à s'échapper au niveau de la surface opposée (Figure 6.2(g, h)).

La compression se poursuivant, de nouvelles dislocations apparaissent au niveau de la surface de contact (Figure 6.2(i, j)). Ces dislocations, soit se propagent à travers la nanoparticule jusqu'à s'échapper par les surfaces (Figure 6.2(k, l)), soit se combinent pour former une dislocation parfaite ou interagissent et forment d'autres dislocations telles qu'une stair-rod.

On constate ainsi un mécanisme de formation légèrement différent par rapport à celui observé sur une nanoparticule de diamètre 20,01 nm. Tout d'abord, il ne se forme pas deux pyramides par surface de contact, mais une seule. Ensuite, les deux pyramides formées sur chaque surface de contact ne se dissocient pas simultanément mais au contraire l'une après l'autre. Ce phénomène peut s'expliquer par la faible taille de la nanoparticule, laquelle engendre un champ de contrainte accrue. En effet, la distance entre les deux surfaces de contact étant faible, la contrainte ressentie par les dislocations nucléées à la surfaces supérieure est plus élevée du fait de la présence de dislocations à la surface inférieure.

6.1.3 Nanoparticule de 4 nm

Intéressons-nous maintenant aux mécanismes de déformation d'une nanoparticule de diamètre de 4,01 nm, la taille la plus petite testée dans notre étude. Il convient de noter tout d'abord que la géométrie de cette particule est assez éloignée de la sphère compte-tenu du faible nombre d'atomes. On travaille donc ici avec une nanoparticule dont la géométrie se situe entre celle de la nanoparticule sphérique et celle de la nanoparticule facettée. Le premier événement plastique a été détecté à une profondeur de compression $\delta = 3,40 \text{ \AA}$ (9,3 %), événement qui correspond à l'apparition des premières dislocations au niveau de la marche entre la première et la deuxième couche d'atomes, et qui est associé à la première chute sur la courbe de contrainte-déformation (Figure 6.1 (a) et Figure 6.3 (a)).

Ces dislocations se propagent ensuite à travers la nanoparticule (Figure 6.3 (b, c)) et laissent derrière elles, à partir de la surface, une faute d'empilement intrinsèque sur une distance de l'ordre de 15-20 \AA . Puis, ces partielles s'échappent au niveau de la surface opposée (Figure 6.3 (d)). Cela montre le rôle important joué par la surface latérale sur le mécanisme de plasticité lorsque la taille des nanoparticules devient de plus en plus petits. Et cela s'explique par le fait que le rapport surface-sur-volume devient plus important en diminuant la taille de nanoparticule.

Pour une profondeur de compression $\delta = 4,62 \text{ \AA}$ (12,72 %), une nouvelle dislocation partielle apparaît au niveau de la surface de contact (Figure 6.3 (e)). Cette dislocation se propage à travers la nanoparticule (Figure 6.3 (f)) puis s'échappe au travers des surfaces latérales. En augmentant la profondeur de compression $\delta = 7,05 \text{ \AA}$ (19,38 %), le mécanisme se répète au niveau de la surface de contact du bas (Figure 6.3 (g, h, i)). Ainsi, on constate qu'à aucun stade du processus de déformation, ne se forme la/les structure(s) pyramidale(s) précédemment observée(s) pour des nanoparticules respectivement de 20 et 8 nm. L'absence de cette structure pyramidale s'explique par le fait qu'il n'y a pas suffisamment de place au sein de la particule pour former ce type de structure.

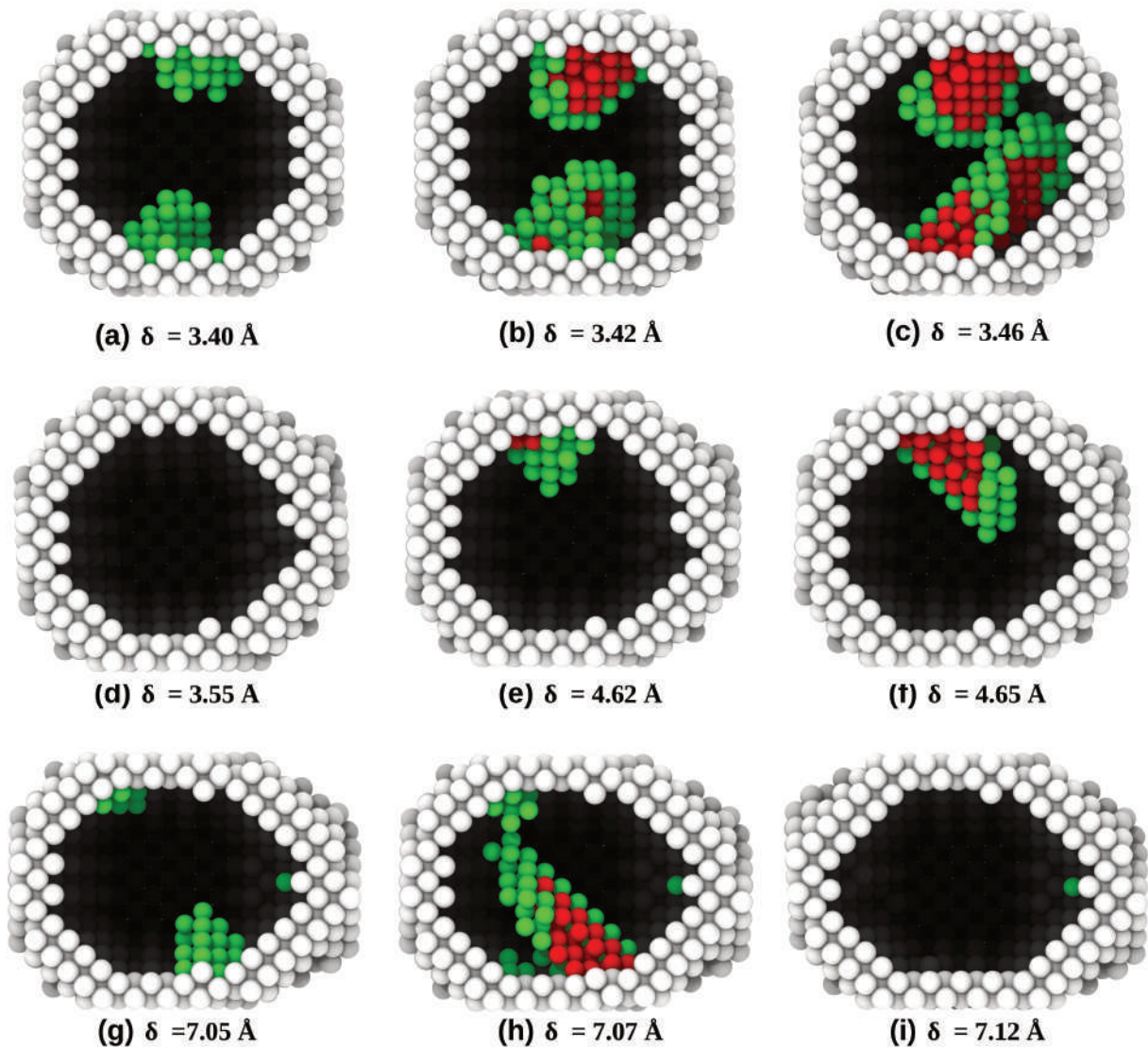


Figure 6.3 – Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon $\langle 010 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 4,01 nm de diamètre, à 10 K. Les atomes correspondant à une structure parfaite, *i.e.* cubique à faces centrées, ne sont pas représentés. Les atomes en rouge correspondent à la structure HCP, et donc à des défauts d'empilement. Les atomes en vert ne sont ni CFC ni HCP. Ils correspondent aux dislocations partielles de Shockley ou aux surfaces.

6.1.4 Nanoparticule de 50 nm

On s'intéresse désormais à des particules plus grandes, ici 50,02 nm de diamètre. On observe le même mécanisme de déformation plastique que celui décrit pour une nanoparticule de diamètre de 20,01 nm. L'apparition de la première dislocation a été détectée à une profondeur de compression $\delta = 6,05 \text{ \AA}$ (1,2 %) au niveau de la marche entre la première et la deuxième couche d'atomes, événement associé à la première chute sur la courbe de contrainte-déformation. Par la suite ces dislocations partielles conduisent à la formation de deux structures pyramidales, caractéristiques du domaine pseudo-plastique.

Par la suite, de façon similaire au cas de la nanoparticule de 20,01 nm de diamètre, la nanoparticule se déforme plastiquement en commençant par la dissociation de la structure pyramidale en dislocations de Shockley, lesquelles se propagent ensuite au travers de la nanoparticule jusqu'à s'échapper par les surfaces libres opposées. En augmentant le taux de compression, on observe la nucléation de nouvelles dislocations au niveau des surfaces de contact. Ces dislocation se propagent à travers la nanoparticule, puis, soit se propagent dans la nanoparticule jusqu'à s'échapper, soit s'intersectent pour former de nouveaux types de dislocations comme la stair-rod. Il convient de noter que nous n'observons pas de formation de troisième pyramide. Ce point sera discuté ci-après.

6.1.5 Nanoparticule de 80 nm

La même analyse que précédemment a enfin été conduite sur une nanoparticule de 80,38 nm de diamètre. On constate les mêmes mécanismes de déformation, que pour les nanoparticules respectivement de 20,01 nm et 50,02 nm (Figure 6.4). On note que même pour un diamètre de 80 nm, il n'y a pas formation d'une troisième pyramide pseudo-élastique.

Ainsi, il semble que le nombre de structures pyramidales pseudo-élastiques formées augmente

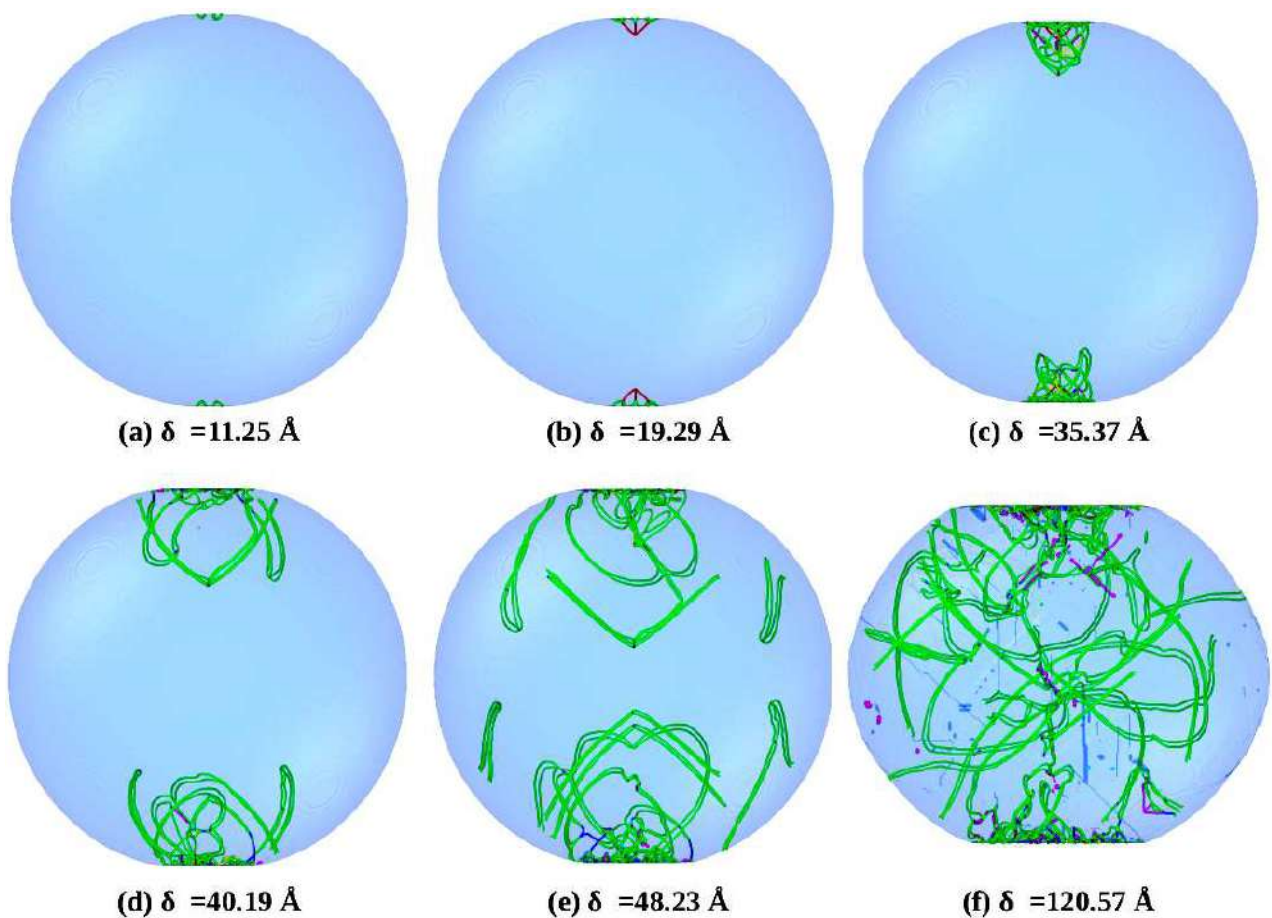


Figure 6.4 – Évolution de la structure de dislocations lors de la compression uniaxiale d'une nanosphère d'aluminium de diamètre 80,38 nm, à 10 K, visualisées à l'aide d'Ovito et l'algorithme d'extraction de dislocation DXA : ligne verte, dislocations partielles de Shockley avec un vecteur de Burgers $1/6 \langle 112 \rangle$; ligne rouge, dislocations parfaites avec un vecteur de Burgers $1/2 \langle 110 \rangle$; ligne rose, dislocations partielles de Frank avec un vecteur de Burgers $1/3 \langle 111 \rangle$; ligne jaune, dislocations stair-rod avec un vecteur de Burgers $1/3 \langle 100 \rangle$ et ligne bleu, dislocations stair-rod avec un vecteur de Burgers $1/6 \langle 110 \rangle$.

avec la taille : aucune pyramide dans le cas d'une nanoparticule de 4,01 nm de diamètre, une pyramide pour la nanoparticule de 8,01 nm de diamètre, puis deux pyramides pour des nanoparticules de plus grande taille (20 nm de diamètre, et plus). Il convient toutefois de s'interroger sur l'absence de formation d'une troisième pyramide pour les particules de plus grandes tailles (50 et 80 nm de diamètre).

6.1.6 Effet de la structure atomique de la surface de contact

Afin d'étudier l'effet de la structure atomique de la surface de contact sur les mécanismes de déformation, on s'intéresse en premier lieu à deux nanoparticules qui ont un rapport de surface κ différent, mais un diamètre comparable, le même nombre d'atomes, le même volume et la même surface totale, à savoir les particules de diamètre : 20,01 nm et 20,17 nm. Rappelons que κ est ici le rapport entre la surface initiale de contact avec l'indenteur et l'aire de la courbe atomique située juste en dessous.

Concernant la nanoparticule de diamètre 20,01 nm ($\kappa = 0,27$), les différents mécanismes de déformation rencontrés ont été rappelés au début du chapitre. Intéressons-nous maintenant à la nanoparticule de 20,17 nm ($\kappa = 0,43$) de diamètre. Au premier stade de déformation, la nanoparticule se déforme élastiquement jusqu'à l'apparition des premières dislocations au niveau de la marche de surface, lesquelles s'intersectent pour former une première structure pyramidale. Juste après, on constate le début de la formation d'une deuxième structure pyramidale par la nucléation de nouvelles dislocations à partir de la deuxième marche de surface. Mais, à la différence du mécanisme observé pour la nanoparticule de 20,01 nm de diamètre, cette fois-ci, ces dislocations partielles de Shockley interagissent avec la première structure pyramidale déjà formée. Puis, les structures pyramidales commencent à se dissocier en dislocations partielles. Par la suite, on observe le même mécanisme que celui détecté sur une nanoparticule de 20,01 nm de diamètre : nucléation des dislocations au niveau de la surface de contact, puis, interaction entre elles pour former d'autres types de dislocations, soit propagation à travers la nanoparticule jusqu'à s'échapper par les surfaces latérales. Autrement dit, contrairement au cas de la

nanoparticule de diamètre 20,01 où on a constaté la formation de deux structures pyramidales sur chacune des surfaces de contacts, dans le cas de la nanoparticule de 20,17 nm, une seule structure pyramidale par surface de contact a été détectée. la géométrie de la surface de contact apparaît donc comme très marquant, voire prépondérant, sur le mécanisme de déformation.

Afin de clarifier notre propos et d'étudier plus en détail l'effet de géométrie des surfaces, deux paramètres λ_1 et λ_2 ont été définis : λ_1 représente la demie différence de largeur entre la première et la deuxième couche atomique, tandis que λ_2 représente de même la demie différence de largeur entre la deuxième et la troisième couche atomique de la nanoparticule orientée selon [101] comme le montre la figure 6.5.

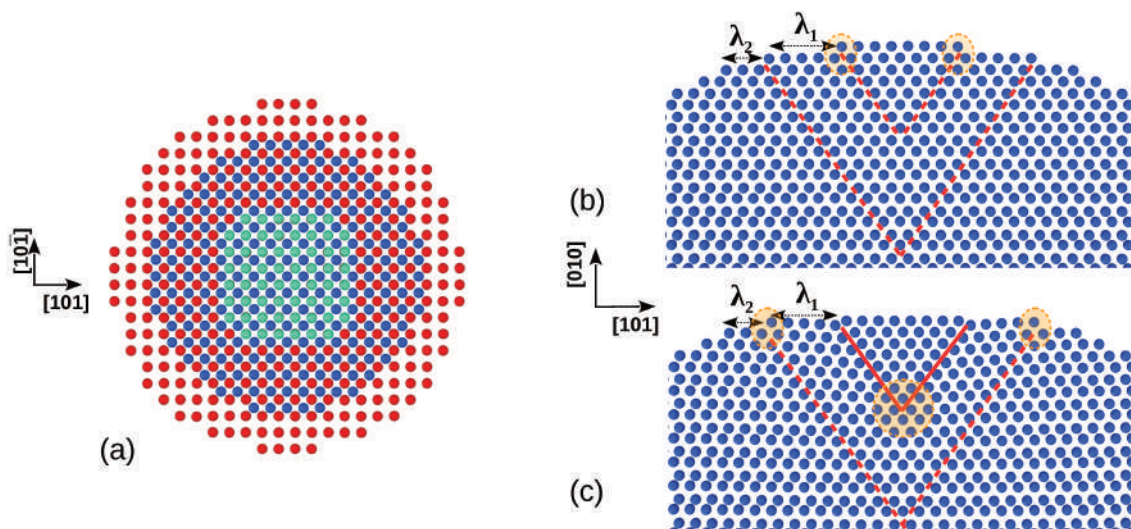


Figure 6.5 – (a) Vue de dessus de la nanosphère de 20,01 nm, selon l'orientation cristallographique [010]. Seules les trois premières couches atomiques sont représentées avec des couleurs différentes pour plus de clarté. (b, c) Vue latérale de la même nanosphère, avant la compression (b) et après la nucléation de la première structure pyramidale (c). Les lignes rouges montrent les plans $\{111\}$, et les zones oranges, les régions où les contraintes atomiques sont les plus importantes pendant la compression. λ_1 (respectivement λ_2) est la distance le long de l'axe [101], entre le premier et second (respectivement deuxième et troisième) bords de couche atomique.

L'analyse de la structure atomique de la surface de contact de la nanoparticule de diamètre 20,17 nm, montre qu'on a une faible valeur de λ_1 (Tableau 6.1). Cette faible distance explique l'interaction des dislocations nucléées au niveau de la deuxième marche avec la première de structure pyramidale déjà formée. Cette interaction empêche la formation d'une nouvelle structure

ϕ [nm]	$\lambda_1[\sqrt{2}a_0/4]$	$\lambda_2[\sqrt{2}a_0/4]$	σ_1^c [GPa]	κ
4,01	3	1	12,46	0,56
8,00	3	3	12,47	0,51
20,01	9	5	12,49	0,27
20,17	7	5	10,74	0,43
50,02	11	7	7,63	0,33
80,38	15	11	6,03	0,32

Table 6.1 – Données caractéristiques de la structure de nanoparticule (se reporter à la figure 6.5 pour les définitions de ϕ , λ_1 et λ_2). σ_1^c est la valeur de la contrainte correspond à la limite élastique.

pyramidale. A l'inverse, la valeur élevée de λ_1 , dans le cas de la nanoparticule de 20,01 nm (Tableau 6.1), diminue l'interaction et explique ainsi la formation de deux structures pyramidales au lieu d'une. On notera la faible valeur de λ_1 pour la nanoparticule de 8,00 nm de diamètre, ce qui est cohérent avec l'absence de seconde pyramide.

Venons-en maintenant à la question de la non-formation de la troisième pyramide. Le tableau 6.1 montre une faible valeur de λ_2 pour les nanoparticules de 20,01 , 20,17 et 50,02 nm de diamètre, ce qui est cohérent et pourrait expliquer l'absence de troisième pyramide. En revanche, la valeur λ_2 pour la nanoparticule de 80,38 nm de diamètre est élevée et devrait donc aller de paire avec la formation d'une troisième structure pyramidale que nous n'observons pourtant pas. La différence entre la largeur des plans atomiques et la marche ainsi géométriquement occasionnée ne suffisent donc pas à justifier la formation, ou non-formation, d'une troisième pyramide pseudo-élastique.

Intéressons-nous maintenant aux contraintes de cisaillement au niveau des « marches » qui distinguent les trois premières couches atomiques. On constate alors que, pour toutes les tailles de nanoparticule étudiées, jusqu'à 50,02 nm, la valeur de contrainte de cisaillement est d'environ 4 GPa juste avant l'apparition des dislocations partielles au niveau de la marche entre les couches atomiques. *A contrario*, dans le cas de la nanoparticule de 80,38 nm, la contrainte de cisaillement ne dépasse pas 0,9 GPa au même stade. Cette faible valeur de contrainte de cisaillement ne permet pas la nucléation de nouvelles dislocations partielles au niveau de la

marche entre la deuxième et la troisième couches atomiques. Il n'y a donc pas formation d'une troisième pyramide.

6.2 Déformation sévère

Au-delà de l'étape pseudo-élastique de la formation, puis dissociation des structures pyramidales, on observe la nucléation de nouvelles dislocations au niveau des surfaces de contact. Ces dislocations se propagent à travers la nanoparticule, puis s'échappent par les surfaces latérales, soit s'intersectent pour former de nouveaux types de dislocations telle que la stair-rod. Ce type de mécanisme se répète plusieurs fois au cours de la déformation des nanoparticules. Intéressons-nous maintenant, à ce niveau de déformation, aux variations de la contrainte et à la densité de dislocation en fonction de la déformation (Figure 6.6).

Tout d'abord, pour une nanoparticule de 4 nm de diamètre (Figure 6.6(a)), on remarque que les chutes au niveau de la courbe de contrainte fonction de la déformation correspondent à la présence des pics sur la courbe de densité de dislocations en fonction de la déformation. La forme de ces pics montre aussi que, dès que les dislocations apparaissent, elles s'échappent très vite de la nanoparticule. Tout comme dans le cas précédent, des chutes de contrainte associées à des pics de densité de dislocations ont été détectées dans la nanoparticule de 8 nm de diamètre. On note aussi un plateau de la densité de dislocations pour une déformation variant entre 5,8 et 9,4%, ce qui correspond à la formation de la structure pyramidale.

Pour les nanoparticules de 20,01 et 20,17 nm de diamètre, on note des profils de contrainte, ou densité de dislocations, fonction de la déformation, assez similaires. La contrainte diminue brutalement lorsque la profondeur de compression augmente. Ceci est dû à plusieurs raisons, dont la plus évidente est le changement discret de zone de contact, comme mentionné au chapitre 3. Ainsi, le taux de déformation plastique est déterminé par le nombre de dislocations nucléées,

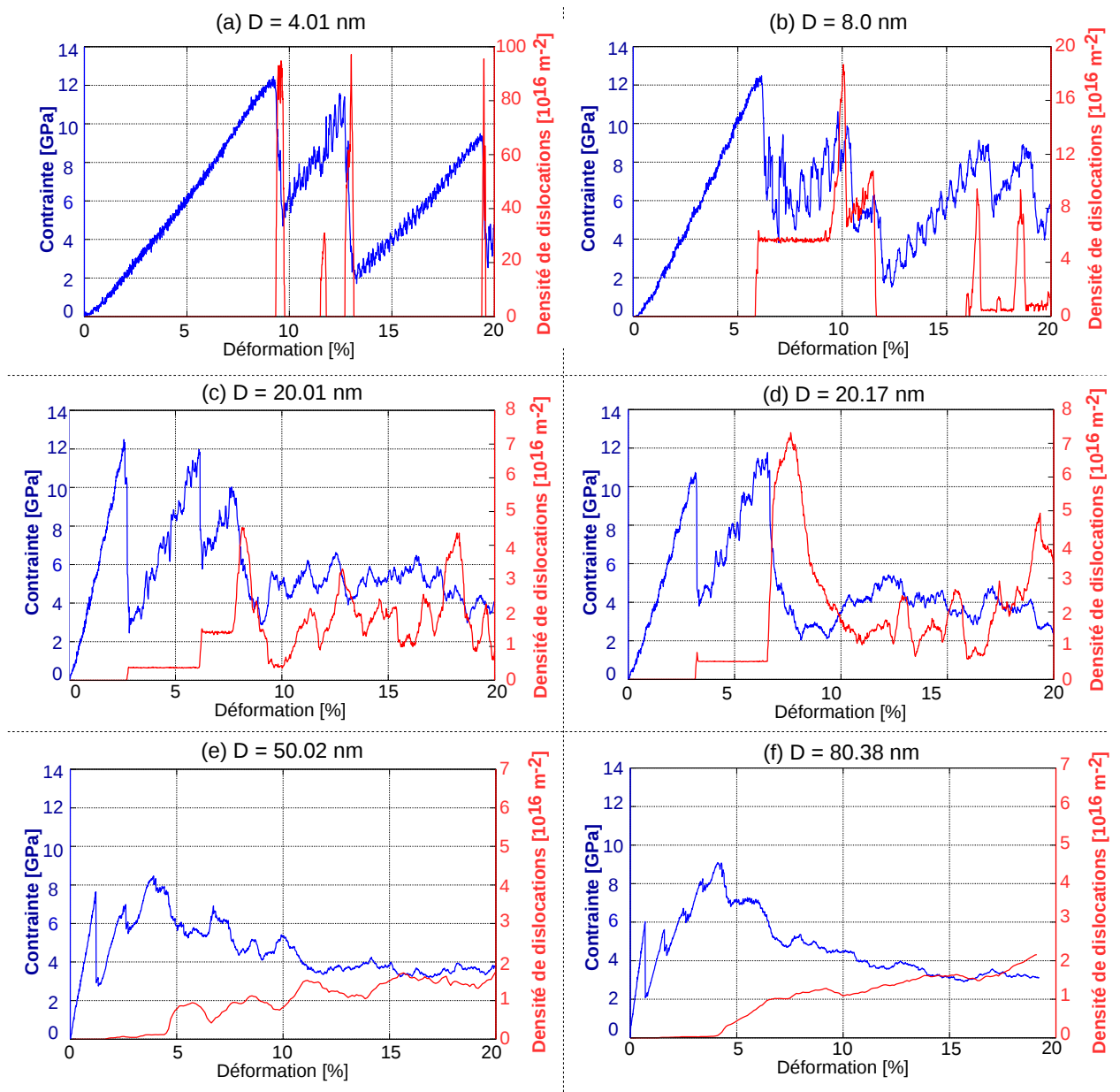


Figure 6.6 – Variation contrainte-déformation (en bleu) et densité de dislocation-déformation (en rouge) pour les nanoparticules de diamètre : (a) $D = 4,01 \text{ nm}$, (b) $D = 8,0 \text{ nm}$, (c) $D = 20,01 \text{ nm}$, (d) $D = 20,17 \text{ nm}$, (e) $D = 50,02 \text{ nm}$ et (f) $D = 80,38 \text{ nm}$.

mais la relaxation des contraintes diminue lors de la libération des dislocations au niveau des surfaces libres (Figure 6.6 (e)). On remarque que les chutes sur les profils de contrainte, ainsi que l'évolution de la densité de dislocations sont moins brutales que celles pour une nanoparticule de diamètre 20,01 nm. Cela s'explique par le fait qu'on travaille sur des nanoparticules de plus grande taille. Cette tendance se confirme pour le cas d'une nanoparticule de diamètre de 80,38 nm. On remarque ainsi que le profil de contraintes présente beaucoup moins de chutes par rapport aux autres tailles testées, et une diminution beaucoup moins marquée à forte déformation.

A forte compression et sur des tailles de nanoparticules entre 20,01 nm et 80,38 nm, la densité de dislocations tend à converger entre 2 et $4 \times 10^{16} \text{m}^{-2}$ pour une déformation de 20%. Ces valeurs de densité de dislocations restent très proches de celles obtenue par Voyiadis et Yaghoobi [Yaghoobi et Voyiadjis, 2016, Voyiadjis et Yaghoobi, 2017] sur des nanopiliers (CFC) contenant à peu près le même nombre d'atomes. Par contre, ces densités de dislocations restent beaucoup plus élevées par rapport à celles obtenues dans le cadre d'approche expérimentales [Dimiduk *et al.*, 2005], ou dans celui de simulations en dynamique des dislocations (DDD) [Weygand *et al.*, 2008, Cui *et al.*, 2014, Senger *et al.*, 2008]. Cela s'explique certainement par le fait qu'on applique des vitesses de déformation très élevées par rapport à ces deux dernières techniques, de l'ordre de 10^9s^{-1} .

La Figure 6.7 montre que la contrainte pour les deux plus grosses nanoparticules, de diamètre 50,02 nm et 80,38 nm, diminue de façon plus lisse et converge vers la même valeur. La variation de longueur moyenne \bar{L} de dislocations en fonction de la déformation a été tracée pour ces deux tailles de nanoparticule (Figure 6.8), avec :

$$\bar{L} = \frac{L}{N}, \quad (6.1)$$

où L est la longueur totale de ligne de dislocations et N le nombre total de dislocations.

Les variations de \bar{L} sont comparables pour les deux tailles : la longueur moyenne de disloca-

tions tend à diminuer légèrement avec l'augmentation de la déformation. Cela est probablement dû à la hausse du taux de contrainte imposé et, par conséquent, impose une forte densité de dislocations. L'étude conduite par El-Awady [El-Awady, 2015], effectuée sur des microcristaux ayant des diamètres $D < 10 \mu\text{m}$, montre que pour des densités de dislocations élevées, la longueur moyenne de la dislocation ne dépend pas de la taille de l'échantillon, et suit une relation inverse avec la densité de dislocation. Par conséquent, et pour un stade de déformation avancé ($\epsilon > 8\%$), on obtient le même profil de contrainte (Figure 6.7) pour ces deux nanoparticules.

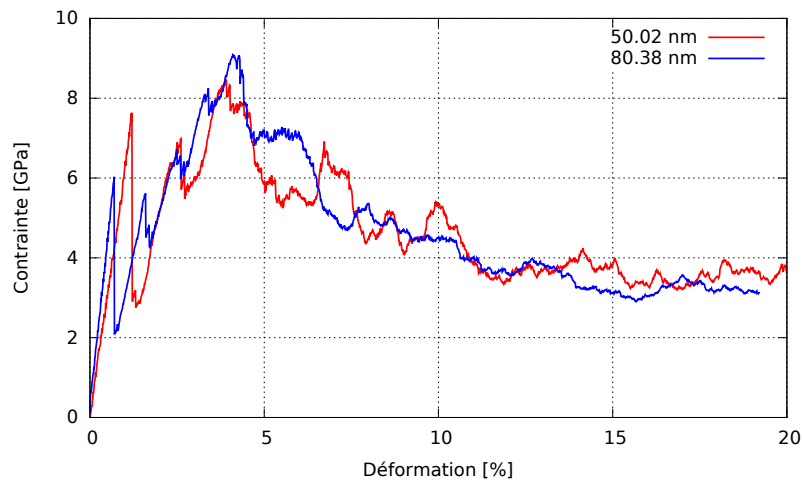


Figure 6.7 – Contrainte en fonction de la déformation pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 50,02 nm et 80,38 nm comprimée selon $\langle 010 \rangle$.

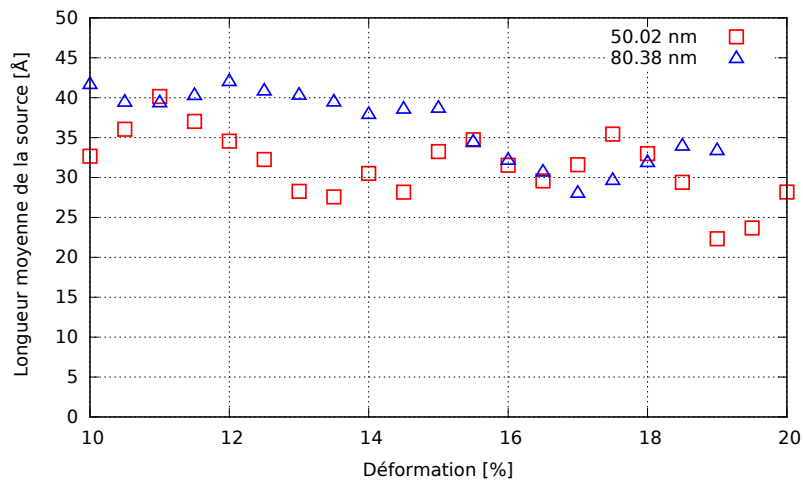


Figure 6.8 – Variation de la longueur moyenne de dislocation en fonction de la déformation pour les nanoparticules d'aluminium de diamètre 50,02 nm et 80,38 nm.

6.3 Conclusion

Le premier signe de déformation plastique, ou plus précisément pseudo-élastique, correspond à la nucléation de dislocations partielles de Shockley à partir des surfaces de contact hautes et basses. Pour les nanoparticules ayant un diamètre supérieur ou égal à 8 nm, ces partielles de Shockley s'intersectent sur les quatre plans actifs $\{111\}$ pour former des structures pyramidales ancrées sur les surfaces de contact. Une seconde structure pyramidale est susceptible de se former autour de la première. Ceci dépend à la fois de la géométrie de la surface de contact, elle-même très sensible aux variations de la taille, et des contraintes de cisaillement au niveau de la marche entre 2 plans atomiques. A noter l'absence de structure pyramidale dans le cas de la plus petite nanoparticule (4,01 nm de diamètre) : compte-tenu de la faible distance entre les surfaces, une dislocation nucléée est immédiatement attirée par les surfaces libres.

Enfin une analyse de la densité de dislocations a été conduite sur ces nanoparticules dont le diamètre varie entre 4,01 et 80,38 nm. En augmentant la taille des particules, les courbes contrainte-déplacement présentent beaucoup moins de fluctuations. Cela s'explique par de faibles variations locales de la densité de dislocation d'un côté et de l'autre, par une augmentation linéaire de la surface de contact.

Conclusion

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés mécaniques de nanoparticules sphériques de métaux de structure cubique à faces centrées (CFC), au cours d'essais de compression uniaxiale simulés par une approche de type dynamique moléculaire. Nous avons considéré trois métaux, l'aluminium, le cuivre et le nickel, des diamètres de nanoparticule variant entre 4 et 80 nm, ainsi que cinq orientations différentes de compression. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux domaines élastiques et plastiques, en relation avec l'influence de la taille de la nanoparticule et de l'orientation de la compression.

En régime élastique, nos analyses suggèrent tout d'abord que le modèle de contact Hertzien est le plus approprié pour décrire les compressions selon les orientations $\langle 123 \rangle$, $\langle 211 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$. Par contre, le modèle de contact de type poinçon plat s'impose pour les orientations $\langle 010 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Nous expliquons ces résultats par la morphologie à l'échelle atomique de la surface en contact avec l'indenteur. Nous montrons également que le module d'Young diminue avec la taille de la nanoparticule pour une orientation $\langle 010 \rangle$. Toujours pour cette même orientation, nous avons constaté que la contrainte à la limite élastique diminue lorsque la taille de la nanoparticule augmente, en suivant la loi puissance $\sigma = 54.5 D^{-0.48}$, en excellent accord avec la littérature [[Feruz et Mordehai, 2016](#)]. Nos analyses révèlent aussi que la structuration à l'échelle atomique des surfaces de contact pouvait avoir une influence considérable sur cet effet de taille.

En nous focalisant ensuite sur le régime plastique et les nanoparticules d'aluminium, nous

avons tout d'abord remarqué que la déformation plastique était toujours initiée par la nucléation de dislocations partielles de Shockley aux extrémités de la surface de contact, et plus précisément depuis les marches formées par l'empilement entre la couche atomique au contact et celle suivante. Ces marches de surface jouent un rôle critique dans la réponse mécanique des nanoparticules. En effet, l'analyse des profils des contraintes de cisaillement montre qu'il y a une concentration locale de contrainte à ces endroits. Lorsque la compression se poursuit, nous avons observé la formation de structures particulières, pour certaines orientations cristallographiques bien déterminées. Par exemple, nous avons détecté la formation d'une structure pyramidale propre à l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$, et une structure tétraédrique propre à l'orientation $\langle 111 \rangle$. Enfin, un autre résultat concernait l'orientation $\langle 211 \rangle$. Contrairement aux autres orientations cristallographiques étudiées, les simulations montrent que la déformation plastique ne suit pas la loi de Schmid, car la nanoparticule se déforme par maclage dès l'initiation de la plasticité. Ce résultat s'explique certainement par un effet de nucléation, dû à la géométrie particulière de la surface de contact.

Nous avons effectué une étude similaire pour d'autres matériaux CFC comme le cuivre et le nickel. Différents mécanismes de déformation impliquant du glissement des dislocations, ou du maclage, ont été obtenus. Ces résultats s'expliquent assez bien par des arguments basés sur les différences de propriétés entre ces matériaux, comme l'énergie de défaut d'empilement. Cependant, dans certains cas, "l'effet de matériau" est dominé par d'autres facteurs comme la géométrie de la surface de contact. Ainsi, au cours de la compression selon l'orientation cristallographique $\langle 211 \rangle$, nous obtenons les mêmes mécanismes de déformation pour les trois matériaux testés dans les mêmes conditions.

Enfin, nous avons effectué une étude approfondie de l'effet de taille sur les mécanismes de plasticité, en nous focalisant sur une nanoparticule d'aluminium comprimée selon l'orientation $\langle 010 \rangle$. Pour des systèmes ayant un diamètre supérieur ou égal à 8 nm, les partielles de Shockley, nucléées au niveau des marches de la surface de contact, s'intersectent sur les quatre plans actifs $\{111\}$ pour former des structures pyramidales ancrées sur les surfaces de contact. Une seconde structure pyramidale, plus grande, est susceptible de se former autour de la première. Ceci

dépend à la fois de la géométrie de la surface de contact, elle-même très sensible aux variations de la taille, et des contraintes de cisaillement au niveau des marches. Dans le cas des plus petites nanoparticules (4 nm de diamètre), nous avons remarqué l'absence de structure pyramidale, ce qui peut s'expliquer par le faible volume disponible, ainsi que la proximité des surfaces latérales, attirant les dislocations nucléées.

Malgré l'amélioration de notre compréhension du comportement mécanique des nanoparticules sphériques grâce à notre étude, il reste toutefois un grand nombre de pistes qui pourraient s'avérer intéressantes de creuser dans le futur. Plusieurs d'entre elles sont énumérées ci-dessous.

Pour compléter notre étude, il serait premièrement intéressant d'étudier : l'effet de taille sur la réponse plastique de nanoparticules de cuivre et de nickel d'une part, et augmenter le nombre d'orientations de compression pour obtenir une vue plus globale d'autre part. Dans cette étude, nous nous sommes limités à l'étude de nanoparticules sphériques. Toutefois, d'autres formes sont possibles, comme par exemple des nanoparticules comportant des facettes, construites par une procédure de type Wulff. Il serait particulièrement intéressant de voir comment la forme de la nanoparticule pourrait influencer sur les modules élastiques, la limite d'élasticité, ainsi que sur les mécanismes de plasticité. Il serait également enrichissant de confronter l'effet de taille à un éventuel effet de forme, pour voir lequel serait prédominant pour des nanoparticules.

Un autre axe de recherche concerne les systèmes coeur/coquille. Ces systèmes pourraient être par exemple des systèmes modèles et de nature bi-métallique. L'intérêt serait alors d'étudier la compétition entre surface et interface lors de la déformation plastique. Ils pourraient par ailleurs être de type coeur métallique avec une coquille oxyde, ceci afin de tendre vers des systèmes de plus en plus proches de l'expérience. L'influence potentielle de cette couche d'oxyde sur les propriétés mécaniques est encore mal connue.

Nous nous sommes limités à des nanoparticules de métal CFC dans cette thèse, mais il existe un intérêt fort pour d'autres classes de matériaux comme les métaux de structure cubiques centrée, ou les hexagonaux. En particulier, ces derniers ont été pour l'instant très peu examinés,

et la possible compétition entre glissement et maclage reste inexplorée.

Enfin, il est certain que les simulations de dynamique moléculaire souffrent de limitations importantes spatialement et temporellement. Pour surmonter partiellement ces limites, il serait souhaitable de réaliser des simulations multi-échelles, par exemple en couplant la dynamique moléculaire avec des éléments finis, ou bien avec une approche de type dynamique des dislocations discrètes.

Liste des tableaux

1.1	Les facteurs de Schmid pour les différentes dislocations partielles et les différentes orientations testées dans le cadre de notre étude.	25
2.1	Constantes élastiques issues des différents potentiels EAM testés.	51
2.2	Diamètres des différentes tailles de nanoparticules d'aluminium obtenus pour différentes définitions (cf. 2.2.1), ϕ correspondant au diamètre dit de coupure utilisé dans le cadre des simulations effectuées avec le code LAMMPS.	53
2.3	Volumes des différentes tailles de nanoparticules d'aluminium obtenus pour différentes définitions (cf. 2.2.1), ϕ correspond au diamètre dit de coupure utilisé dans LAMMPS.	54
3.1	Caractéristiques élastiques de nanoparticules d'aluminium d'un diamètre de 20 nm, à 10 K, pour différentes orientations cristallographiques : E Module d'Young de la nanoparticule ; E_∞ celui du matériau massif ; δ_c , ϵ_c , F_c , et σ_c , respectivement déplacement, déformation, force, et contrainte à la limite élastique.	67
3.2	Tableau regroupant différentes valeurs de E_{NP} , E_∞ et E_{NP}/E_∞ pour une orientation donnée.	69
3.3	Tableau regroupant les valeurs de la limite élastique (σ_c/μ) pour les trois matériaux testés dans ce chapitre. μ a été déterminé dans le chapitre 2, paragraphe 2.1.5.2	75
5.1	Énergies des diverses fautes d'empilement (γ_{isf} , γ_{usf} et γ_{utf}) en mJ.m^{-2} . P est le facteur de « <i>twinnability</i> », ici respectivement donné pour le cuivre, le nickel et l'aluminium.	127

- 6.1 Données caractéristiques de la structure de nanoparticule (se reporter à la figure 6.5 pour les définitions de ϕ , λ_1 et λ_2). σ_1^c est la valeur de la contrainte correspond à la limite élastique. 147

Table des figures

1.1	Test de traction uniaxiale sur des micro-piliers de Cu avec différents rapports d'aspect fabriqué par FIB montrant l'initiation progressive de glissement. . . .	11
1.2	Contraintes de cisaillement résolues normalisées par le module de cisaillement accordé sur le système de glissement en fonction du diamètre divisé par le vecteur de Burgers [Greer et De Hosson, 2011].	13
1.3	Le module d'Young de nanofils de pristine et ZnO passivé par l'hydrogène, en fonction du diamètre D du nanofil. L'insert est le paramètre de maille à l'équilibre L_0 (exprimé en % de déformation par rapport au matériau massif) des deux types de nanofils. [Qi et al., 2009]	14
1.4	Configuration atomique de la simulation de compression axiale en dynamique moléculaire d'une nanoparticule d'or de hauteur 4,9 nm. [Mordehai et al., 2011b].	18
1.5	Contrainte σ_c à l'apparition du premier événement plastique en fonction de la taille de la nanoparticule : (a) résultats obtenus par dynamique moléculaire, (b) mesures expérimentales. [Mordehai et al., 2011b].	19
1.6	Analyse tridimensionnelle par éléments finis d'une particule d'or. (a) Géométrie du modèle réalisée d'après les informations extraites des images MEB. (b) Champ de contraintes de von Mises selon un plan de coupe x-y du cristal. La ligne pointillée indique un plan $(11\bar{1})$ dans la direction $[112]$. (c) Contrainte de cisaillement résolue, normalisée par la contrainte de compression, en fonction de la distance à la surface le long d'une direction $[112]$. Dans l'insert : dépendance de la contrainte à la distance de la surface, reportée en coordonnées logarithmiques. [Mordehai et al., 2011b].	20

1.7	(a) Contrainte de compression critique en fonction de la hauteur des nanoparticules dans la simulation MD. Les cercles indiquent les résultats MD et les lignes correspondent à la loi de la puissance. (b) La contrainte est normalisée par le module de cisaillement et la hauteur des particules est normalisée par le vecteur de Burgers. [Feruz et Mordehai, 2016].	20
1.8	La contrainte à la limite élastique en fonction du diamètre équivalent révélerait un effet de taille pour les nanocubes de Ni ₃ Al : la tendance est plus nette sur les données issues des analyses FIB que sur celle issues des données MEB [Maaß et al., 2012].	21
1.9	(a) Nanoparticule de Mg soumise à compression uniaxiale en dynamique moléculaire. (b) La contrainte de nucléation de la première dislocation, i.e. la contrainte à limite élastique, σ_y , augmente lorsque la taille de nanoparticule D diminue selon une loi puissance. [Yu et al., 2015].	21
1.10	Illustration de la loi de Schmid en compression uni-axiale, d'après Hosford [Hosford, 1993].	24
1.11	Image MEB d'un nanopilier de Ni de 10 μm de diamètre après la compression. La flèche pointe les marches laissées en surface par les dislocations échappées. [Uchic et al., 2004].	26
1.12	Courbes charge-déplacement typiques pour des monocristaux d'or selon trois orientation cristallographique [111], [100] et [110] [Corcoran et al., 1997]. . .	27
1.13	Modèle de nucléation de dislocations lors de la compression axiale d'une nanoparticule de silicium [Gerberich et al., 2003].	27
1.14	(I) Chargement élastique d'une nanoparticule de silicium : a) Avant chargement, b) Particule chargée, c) Après décharge. (II) Chargement plastique, jusqu'à la rupture, d'une nanoparticule de silicium : d) juste avant la rupture, e) f) après l'événement de rupture [Deneen et al., 2006].	28

- 1.15 Structures de défauts atomiques à l'intérieur de la nanosphère maclée sous différentes directions de chargement. Les atomes sont colorés par l'analyse du voisinage commun, et ceux en réseau CFC parfait ne sont pas affichés. Schéma de coloration : jaune pour les atomes à la surface, ligne de dislocation ou autres défauts et bleu pour les atomes dans les joints de macle ou les défauts d'empilement. 30
- 1.16 Mouvement des dislocations dans les NP de type cœur/coquille de Cu/Ag (cœur de 6 nm et coquille de 1 nm). (a) Le mouvement des dislocations a laissé des défauts d'empilement sur deux couches atomiques. (b) Les dislocations antiparallèles glissent le long des défauts d'empilement. (c) Des formes maclées dans le coeur de Cu. (d) Plus de défauts parallèles. Les atomes sont colorés selon l'analyse du voisinage commun (CNA, Common Neighbor Analysis). Le blanc correspond aux atomes CFC, le noir aux atomes HCP, les couleurs demi-teintes aux autres défauts défauts d'empilement. Une seule ligne d'atomes HCP correspond à un joint de macle ; deux lignes HCP adjacentes correspondent à des défauts d'empilement intrinsèques. [Zheng *et al.*, 2009]. 32
- 1.17 Visuels de la particule avant et après compression. Seuls les atomes sur les surfaces libres et les défauts sont représentés. Les atomes dans les défauts d'empilement intrinsèque et extrinsèque sont colorés en gris. [Mordehai *et al.*, 2011b]. 33

- 1.18 Représentations des différents mécanismes de nucléation de dislocations. Un schéma de couleurs unifié est choisi pour tous les métaux. Les atomes rouges sont des atomes dans une symétrie locale HCP (dans les défauts d'empilement intrinsèque et extrinsèque), et les atomes blancs, qui ne sont ni en symétrie CFC ni HCP, représentent les dislocations partielles de Shockley ou les surfaces. (a) Une dislocation dissociée dans une nanoparticule Au. (b) Un défaut d'empilement extrinsèque du même sommet dans une nanoparticule de Cu. (c) Un défaut d'empilement extrinsèque provenant de deux sommets différents dans une nanoparticule Ag. Deux snapshots provenant de la même simulation sont présentés, avant et après la nucléation de la deuxième dislocation partielle. (d) Une paire constituée d'une dislocation dissociée et une dislocation rétrécie dans une nanoparticule d'Al. [Feruz et Mordehai, 2016]. 34
- 1.19 Sur la gauche : Stade 1 de la déformation. Les atomes en orange et en rouge représentent la structure L12 parfaite et le défaut d'empilement complexe. Les atomes en blanc correspondent à d'autres défauts tels que le coeur de dislocation. Les atomes de surface ne sont pas représentés. À droite : stade 2 (a), (b) et stade 3 (c). En vert : la structure pseudo-maclée, en bleu : les atomes appartenant à un environnement limite antiphase. Le système de coordonnées fait référence à l'orientation originale de l'échantillon [Amodeo *et al.*, 2014a]. 36
- 1.20 Évolution de la structure de dislocation au cours de la compression uniaxiale, selon la direction [001] d'un nanocube de 12.4 nm d'arête. En rouge : les atomes correspondant aux fautes d'empilement complexes (CSF), en gris : les dislocations partielles et les atomes de surface. Trois facettes, ainsi que les atomes L12, ne sont pas représentés . [Shreiber et Mordehai, 2015]. 36
- 1.21 Images (a, c) prises avec un Microscope Electronique à Balayage. Image (b) prise avec une sonde ionique focalisée. Image (d) prise avec un Microscope à Force Atomique. Les images (a, c, d) présentent de nombreuses lignes de glissement sur les surfaces des échantillons exempts de dislocations, tandis que les échantillons FIB ne présentent que quelques lignes de glissement après déformation. [Maaß *et al.*, 2012]. 37

1.22 (a) Instantanés de simulation DM d'un nanocube (12.6 nm de côté). Les dislocations reconstruites $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle \{110\}$ sont en vert. Le plan de glissement est en rouge. Le système de coordonnées est orienté selon les directions cubiques. (b) Observations expérimentales (MET) : la flèche noire indique une bande de contraste correspondant aux dislocations qui émergent de la surface du nanocube. [Issa <i>et al.</i> , 2015].	37
2.1 Illustration schématique des stratégies de modélisation atomistique. Des longueurs représentatives et des échelles de temps pour les simulations Dynamique moléculaire <i>ab initio</i> et Dynamique moléculaire classique sont indiquées le long des axes. Certains matériaux nanostructurés typiques (comme le fullerène, les nanoparticules, les nanotubes, le graphène et les métaux monocristallins / nanomaclés) sont présentés à titre d'exemples pour différentes longueurs caractéristiques et échelles de temps accessibles dans la modélisation atomistique [Li et Gao, 2014].	41
2.2 Représentation schématique de la structure d'un code de dynamique moléculaire.	44
2.3 Modèle pour calculer la courbe d'énergie de défaut d'empilement généralisé (GSF).	50
2.4 Exemple d'une courbe d'énergie de défauts d'empilement généralisés pour l'aluminium massif pour le plan $\{111\}$ le long de la direction $[11\bar{2}]$	50
2.5 Représentation schématique de différentes définitions du diamètre d'une nanoparticule.	52
2.6 Modélisation de la compression de nanoparticules. Le support et l'indenteur peuvent être représentés (a) par deux plaques plates rigides contenant quelques couches atomiques, (b) par deux champs de force plan.	55
3.1 Les courbes "force-déplacement" et "contrainte-déformation" pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 20 nm comprimée selon la direction $\langle 123 \rangle$	64
3.2 Les courbes "force-déplacement" et "contrainte-déformation" pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 20 nm comprimée selon la direction $\langle 010 \rangle$	66

3.3	Variation du module d'Young en fonction du diamètre des nanoparticules d'aluminium	68
3.4	Courbes "force-déplacement" pour des nanoparticules d'aluminium de diamètre 20 nm comprimée selon différentes orientations cristallographiques.	71
3.5	Contrainte à limite élastique σ_c (GPa), et déformation à limite élastique ε_c (%) en fonction du diamètre D des nanoparticules d'aluminium, orientée $\langle 010 \rangle$	73
3.6	Schéma de l'évolution de la limite d'élasticité σ_y dans les métaux en fonction de la taille des microstructures (Figure issue de [Misra et Thilly, 2010]).	74
3.7	Variation de contrainte limite élastique σ_c en fonction du diamètre D des nanoparticules d'aluminium, orientée $\langle 010 \rangle$	76
4.1	Les courbes "force-déplacement" et "contrainte-déformation" pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 20 nm comprimée selon la direction $\langle 123 \rangle$	82
4.2	Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale, selon la direction $\langle 123 \rangle$, pour une nanosphère d'aluminium 20 nm de diamètre à 10 K.	83
4.3	Contraintes de cisaillement par atome σ_{xz} , juste avant la nucléation des dislocations à partir de marche de la surface, pendant une compression uniaxiale selon la direction $\langle 123 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre, et à 10 K.	83
4.4	Évolution de la structure de dislocations lors de la compression uniaxiale d'une nanosphère d'aluminium de diamètre 20 nm à 10 K.	84
4.5	Chemin réactionnel du glissement dévié observé dans notre échantillon comparé à celui décrits par le modèle de Friedel-Escaig.	85
4.6	Les courbes "force-déplacement" et "contrainte-déformation" pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 20 nm comprimée selon la direction $\langle 010 \rangle$	88
4.7	Formation de la première structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon la direction $\langle 010 \rangle$, à 10K, d'une nanosphère d'aluminium de 20,01 nm de diamètre.	90
4.8	Vue latérale de la nanosphère d'aluminium de 20,01 nm de diamètre, (a) avant la compression ; (b) et après la nucléation de la première structure pyramidale.	91

4.9	Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon la direction $\langle 010 \rangle$, à 10 K, d'une nanosphère d'aluminium de 20.01 nm de diamètre.	92
4.10	Les courbes "force-déplacement" et "contrainte-déformation" pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 20 nm comprimée selon la direction $\langle 010 \rangle$. . .	95
4.11	Contraintes de cisaillement par atome σ_{xz} , juste avant la nucléation des dislocations à partir de marche de la surface, pendant une compression uniaxiale selon la direction $\langle 111 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre. . . .	96
4.12	Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon $\langle 111 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre, à 10 K. . .	97
4.13	Zoom au niveau de la surface de contact en bas sur la (Figure 4.12 (c)) afin de bien montrer les trois systèmes de glissement actifs.	98
4.14	Zoom au niveau de la surface de contact montrant la structure de cette surface de contact sous forme de toit d'usine.	99
4.15	Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon $\langle 211 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre à 10 K. . .	100
4.16	Les courbes "force-déplacement" et "contrainte-déformation" pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 20 nm comprimée selon la direction $\langle 211 \rangle$. . .	101
4.17	Contrainte de cisaillement par atome σ_{xz} , juste avant la nucléation des dislocations à partir de marche de la surface pendant une compression uniaxiale selon la direction $\langle 211 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre. . . .	102
4.18	Zoom au niveau de la Figure 4.15 (d) montrant la nucléation homogène de dislocations partielles loin du bord de contact et dans le plan adjacent aux plans contenant les joints de macles préexistants.	103
4.19	Contrainte de cisaillement par atome σ_{xz} , juste avant la nucléation des dislocations à partir de marche de la surface pendant une compression uniaxiale selon la direction $\langle 210 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre. . . .	105
4.20	Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon $\langle 210 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre, à 10 K. . .	106

4.21	Figure montre deux plans parallèles $\{111\}$ où se nucléent les dislocations et le code couleur est fonction des contraintes de cisaillement σ_{xz}	107
4.22	Profils des contraintes de cisaillement σ_{xz} au niveau de la surface de contact, et plus précisément, au voisinage de la marche entre la première et la deuxième couche atomiques.	109
4.23	Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale d'une nanosphère d'aluminium de 20 nm de diamètre à 10 K désorienté de 2 degrés par rapport à l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$	111
4.24	Variation de la densité de dislocations en fonction de la déformation pour des nanoparticules d'aluminium de 20 nm de diamètre à 10 K, et différentes orientations cristallographique.	114
5.1	Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale à 10 K d'une nanosphère de nickel de 20 nm de diamètre, orientée selon $\langle 010 \rangle$	120
5.2	Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale à 10 K d'une nanosphère de nickel de 20 nm de diamètre, orientée $\langle 111 \rangle$	122
5.3	Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale à 10 K d'une nanosphère de nickel de 20 nm de diamètre, orientée $\langle 211 \rangle$	124
5.4	Évolution de la densité de dislocations en fonction de la déformation au cours de la compression uniaxiale selon orientation $\langle 010 \rangle$ des nanosphères de cuivre, de nickel et d'aluminium des diamètres 20 et 50 nm, à 10 K.	129
5.5	Évolution de la densité de dislocations en fonction de la déformation au cours de la compression uniaxiale selon orientation $\langle 111 \rangle$ des nanosphères de cuivre, de nickel et d'aluminium des diamètres 20 et 50 nm, à 10 K.	131
5.6	Évolution de la densité de dislocations en fonction de la déformation au cours de la compression uniaxiale selon orientation $\langle 211 \rangle$ des nanosphères de cuivre, de nickel et d'aluminium des diamètres 20 et 50 nm, à 10 K.	132
6.1	Contrainte et surface de contact en fonction de la déformation, pour des nanosphères d'aluminium avec de différents diamètres (4-80 nm) comprimées selon $\langle 010 \rangle$, à 10 K.	138

6.2	Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon $\langle 010 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 8,01 nm de diamètre, à 10 K.	139
6.3	Évolution de la structure de dislocations au cours de la compression uniaxiale selon $\langle 010 \rangle$ d'une nanosphère d'aluminium de 4,01 nm de diamètre, à 10 K.	142
6.4	Évolution de la structure de dislocations lors de la compression uniaxiale d'une nanosphère d'aluminium de diamètre 80,38 nm, à 10 K.	144
6.5	(a) Vue de dessus de la nanosphère de 20,01 nm, selon l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$. (b, c) Vue latérale de la même nanosphère, avant la compression (b) et après la nucléation de la première structure pyramidale (c).	146
6.6	Variation contrainte-déformation et densité de dislocation-déformation pour les nanoparticules d'aluminium de différents diamètres (4-80 nm).	149
6.7	Contrainte en fonction de la déformation pour une nanoparticule d'aluminium de diamètre 50,02 nm et 80,38 nm comprimée selon $\langle 010 \rangle$	151
6.8	Variation de la longueur moyenne de dislocation en fonction de la déformation pour les nanoparticules d'aluminium de diamètre 50,02 nm et 80,38 nm. . . .	151

Bibliographie

- [Ackland *et al.*, 1987] Ackland, G., Tichy, G., Vitek, V. et Finnis, M. (1987). Simple n-body potentials for the noble metals and nickel. *Philosophical Magazine A*, 56(6):735–756.
- [Agrawal *et al.*, 2008] Agrawal, R., Peng, B., Gdoutos, E. E. et Espinosa, H. D. (2008). Elasticity size effects in zno nanowires- a combined experimental-computational approach. *Nano letters*, 8(11):3668–3674.
- [Aitken *et al.*, 2015] Aitken, Z. H., Fan, H., El-Awady, J. A. et Greer, J. R. (2015). The effect of size, orientation and alloying on the deformation of az31 nanopillars. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 76:208–223.
- [Amodeo *et al.*, 2014a] Amodeo, J., Begau, C. et Bitzek, E. (2014a). Atomistic simulations of compression tests on ni₃al nanocubes. *Materials Research Letters*, 2(3):140–145.
- [Amodeo *et al.*, 2014b] Amodeo, J., Devincere, B., Carrez, P. et Cordier, P. (2014b). Dislocation reactions, plastic anisotropy and forest strengthening in mgo at high temperature. *Mechanics of Materials*, 71:62–73.
- [Angelo *et al.*, 1995] Angelo, J. E., Moody, N. R. et Baskes, M. I. (1995). Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 3(3):289.
- [Asadi *et al.*, 2014] Asadi, E., Zaeem, M. A., Moitra, A. et Tschopp, M. A. (2014). Effect of vacancy defects on generalized stacking fault energy of fcc metals. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(11):115404.
- [Asaro et Suresh, 2005] Asaro, R. J. et Suresh, S. (2005). Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-scale twins. *Acta Materialia*, 53(12):3369–3382.

- [Aslanides et Pontikis, 1998] Aslanides, A. et Pontikis, V. (1998). Atomistic calculation of the interaction between an edge dislocation and a free surface. *Philosophical magazine letters*, 78(5):377–383.
- [Asthana et al., 2011] Asthana, A., Momeni, K., Prasad, A., Yap, Y. et Yassar, R. (2011). In situ observation of size-scale effects on the mechanical properties of zno nanowires. *Nanotechnology*, 22(26):265712.
- [Barber et al., 1996] Barber, C. B., Dobkin, D. P. et Huhdanpaa, H. (1996). The quickhull algorithm for convex hulls. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, 22(4): 469–483.
- [Baskes et al., 1997] Baskes, M., Sha, X., Angelo, J. et Moody, N. (1997). Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 5(6):651.
- [Bel Haj Salah et al., 2017a] Bel Haj Salah, S., Gerard, C. et Pizzagalli, L. (2017a). Atomistic simulation of face-centered cubic metallic nanospheres under uniaxial compression. 8th Multiscale Materials Modeling (MMM) international conference, 9-14 Oct 2016, Dijon, France.
- [Bel Haj Salah et al., 2017b] Bel Haj Salah, S., Gerard, C. et Pizzagalli, L. (2017b). Influence of surface atomic structure on the mechanical response of aluminum nanospheres under compression. *Computational Materials Science*, 129:273–278.
- [Bel Haj Salah et al., 2017c] Bel Haj Salah, S., Gerard, C. et Pizzagalli, L. (2017c). Molecular dynamics simulation of face-centered cubic metallic nanospheres under uniaxial compression. International Conference on Plasticity, 3-9 January 2017, Casa Magna Marriott, Puerto Vallarta, Mexico.
- [Bel Haj Salah et al., 2017d] Bel Haj Salah, S., Gerard, C. et Pizzagalli, L. (2017d). Molecular dynamics simulation of face-centered cubic metallic nanospheres under uniaxial compression. TMS 2017 146th Annual Meeting and Exhibition, February 26-March 2, 2017, San Diego, California, USA.
- [Bernal et al., 2010] Bernal, R. A., Agrawal, R., Peng, B., Bertness, K. A., Sanford, N. A., Davydov, A. V. et Espinosa, H. D. (2010). Effect of growth orientation and diameter on

- the elasticity of gan nanowires. a combined in situ tem and atomistic modeling investigation. *Nano letters*, 11(2):548–555.
- [Bernstein et Tadmor, 2004] Bernstein, N. et Tadmor, E. (2004). Tight-binding calculations of stacking energies and twinnability in fcc metals. *Physical Review B*, 69(9):094116.
- [Bian et al., 2014] Bian, J., Niu, X., Zhang, H. et Wang, G. (2014). Atomistic deformation mechanisms in twinned copper nanospheres. *Nanoscale research letters*, 9(1):1–7.
- [Bian et Wang, 2013] Bian, J.-J. et Wang, G.-F. (2013). Atomistic deformation mechanisms in copper nanoparticles. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 10(9):2299–2303.
- [Birch, 1938] Birch, F. (1938). The effect of pressure upon the elastic parameters of isotropic solids, according to murnaghan's theory of finite strain. *Journal of Applied Physics*, 9(4):279–288.
- [Brenner, 1958] Brenner, S. (1958). Growth and properties of "whiskers". *Science*, 128(3324):569–575.
- [Brenner, 1956] Brenner, S. S. (1956). Tensile strength of whiskers. *Journal of Applied Physics*, 27(12):1484–1491.
- [Brochard et al., 2010] Brochard, S., Hirel, P., Pizzagalli, L. et Godet, J. (2010). Elastic limit for surface step dislocation nucleation in face-centered cubic metals : Temperature and step height dependence. *Acta Materialia*, 58(12):4182–4190.
- [Burek et Greer, 2009] Burek, M. J. et Greer, J. R. (2009). Fabrication and microstructure control of nanoscale mechanical testing specimens via electron beam lithography and electroplating. *Nano letters*, 10(1):69–76.
- [Chen et al., 2001] Chen, B., Penwell, D., Kruger, M., Yue, A. et Fultz, B. (2001). Nanocrystalline iron at high pressure. *Journal of Applied Physics*, 89(9):4794–4796.
- [Chen et al., 2003] Chen, M., Ma, E., Hemker, K. J., Sheng, H., Wang, Y. et Cheng, X. (2003). Deformation twinning in nanocrystalline aluminum. *Science*, 300(5623):1275–1277.
- [Cherian et al., 2010] Cherian, R., Gerard, C., Mahadevan, P., Cuong, N. T. et Maezono, R. (2010). Size dependence of the bulk modulus of semiconductor nanocrystals from first-principles calculations. *Physical Review B*, 82(23):235321.

- [Clark *et al.*, 2005] Clark, S., Prilliman, S., Erdonmez, C. et Alivisatos, A. (2005). Size dependence of the pressure-induced γ to α structural phase transition in iron oxide nanocrystals. *Nanotechnology*, 16(12):2813.
- [Corcoran *et al.*, 1997] Corcoran, S., Colton, R., Lilleodden, E. et Gerberich, W. (1997). Anomalous plastic deformation at surfaces : nanoindentation of gold single crystals. *Physical Review B*, 55(24):R16057.
- [Courtney, 2005] Courtney, T. H. (2005). *Mechanical Behavior of Materials : Second Edition*. Waveland Press.
- [Cuenot *et al.*, 2004] Cuenot, S., Frétiigny, C., Demoustier-Champagne, S. et Nysten, B. (2004). Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy. *Physical Review B*, 69(16):165410.
- [Cui *et al.*, 2014] Cui, Y., Lin, P., Liu, Z. et Zhuang, Z. (2014). Theoretical and numerical investigations of single arm dislocation source controlled plastic flow in fcc micropillars. *International Journal of Plasticity*, 55:279–292.
- [Daw et Baskes, 1984] Daw, M. S. et Baskes, M. I. (1984). Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12):6443.
- [de la Fuente *et al.*, 2002] de la Fuente, O. R., Zimmerman, J., Gonzalez, M., De la Figuera, J., Hamilton, J., Pai, W. W. et Rojo, J. (2002). Dislocation emission around nanoindentations on a (001) fcc metal surface studied by scanning tunneling microscopy and atomistic simulations. *Physical review letters*, 88(3):036101.
- [Dehm, 2009] Dehm, G. (2009). Miniaturized single-crystalline fcc metals deformed in tension : New insights in size-dependent plasticity. *Progress in Materials Science*, 54(6):664–688.
- [Deneen *et al.*, 2006] Deneen, J., Mook, W. M., Minor, A., Gerberich, W. W. et Carter, C. B. (2006). In situ deformation of silicon nanospheres. *Journal of materials science*, 41(14):4477–4483.
- [Deneen Nowak *et al.*, 2007] Deneen Nowak, J., Mook, W., Minor, A., Gerberich, W. et Carter, C. (2007). Fracturing a nanoparticle. *Philosophical Magazine*, 87(1):29–37.

- [Diao *et al.*, 2003] Diao, J., Gall, K. et Dunn, M. L. (2003). Surface-stress-induced phase transformation in metal nanowires. *Nature materials*, 2(10):656–660.
- [Dimiduk *et al.*, 2005] Dimiduk, D., Uchic, M. et Parthasarathy, T. (2005). Size-affected single-slip behavior of pure nickel microcrystals. *Acta Materialia*, 53(15):4065–4077.
- [Dou et Derby, 2009] Dou, R. et Derby, B. (2009). A universal scaling law for the strength of metal micropillars and nanowires. *Scripta Materialia*, 61(5):524–527.
- [Du *et al.*, 2012] Du, J., Wang, C. et Yu, T. (2012). Construction and application of multi-element eam potential (ni–al–re) in γ/γ ni-based single crystal superalloys. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(1):015007.
- [El-Awady, 2015] El-Awady, J. A. (2015). Unravelling the physics of size-dependent dislocation-mediated plasticity. *Nature communications*, 6.
- [Escaig, 1968a] Escaig, B. (1968a). L'activation thermique des déviations sous faibles contraintes dans les structures hc et cc par. *physica status solidi (b)*, 28(2):463–474.
- [Escaig, 1968b] Escaig, B. (1968b). Sur le glissement dévié des dislocations dans la structure cubique à faces centrées. *Journal de Physique*, 29(2-3):225–239.
- [Feruz et Mordehai, 2016] Feruz, Y. et Mordehai, D. (2016). Towards a universal size-dependent strength of face-centered cubic nanoparticles. *Acta Materialia*, 103:433–441.
- [Figuroa *et al.*, 2015] Figuroa, E., Tramontina, D., Gutiérrez, G. et Bringa, E. (2015). Mechanical properties of irradiated nanowires—a molecular dynamics study. *Journal of Nuclear Materials*, 467:677–682.
- [Foiles *et al.*, 1986] Foiles, S., Baskes, M. et Daw, M. (1986). Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys. *Physical Review B*, 33(12):7983.
- [Frank, 1950] Frank, F. (1950). Report of the symposium on the plastic deformation of crystalline solids. *Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh*, pages 150–154.
- [Frick *et al.*, 2008] Frick, C., Clark, B., Orso, S., Schneider, A. et Arzt, E. (2008). Size effect on strength and strain hardening of small-scale [111] nickel compression pillars. *Materials Science and Engineering : A*, 489(1):319–329.
- [Frøseth *et al.*, 2004] Frøseth, A., Van Swygenhoven, H. et Derlet, P. (2004). The influence of twins on the mechanical properties of nc-al. *Acta Materialia*, 52(8):2259–2268.

- [Gerberich *et al.*, 2005] Gerberich, W., Cordill, M., Mook, W., Moody, N., Perrey, C., Carter, C., Mukherjee, R. et Girshick, S. (2005). A boundary constraint energy balance criterion for small volume deformation. *Acta materialia*, 53(8):2215–2229.
- [Gerberich *et al.*, 2003] Gerberich, W., Mook, W., Perrey, C., Carter, C., Baskes, M., Mukherjee, R., Gidwani, A., Heberlein, J., McMurry, P. et Girshick, S. (2003). Superhard silicon nanospheres. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51(6):979–992.
- [Gilbert *et al.*, 2006] Gilbert, B., Zhang, H., Chen, B., Kunz, M., Huang, F. et Banfield, J. (2006). Compressibility of zinc sulfide nanoparticles. *Physical Review B*, 74(11):115405.
- [Greer et De Hosson, 2011] Greer, J. R. et De Hosson, J. T. M. (2011). Plasticity in small-sized metallic systems : Intrinsic versus extrinsic size effect. *Progress in Materials Science*, 56(6):654–724.
- [Gu *et al.*, 2008] Gu, Q., Krauss, G., Steurer, W., Gramm, F. et Cervellino, A. (2008). Unexpected high stiffness of ag and au nanoparticles. *Physical review letters*, 100(4):045502.
- [Gu et Ngan, 2013] Gu, R. et Ngan, A. (2013). Size effect on the deformation behavior of duralumin micropillars. *Scripta Materialia*, 68(11):861–864.
- [Guo *et al.*, 2014] Guo, D., Xie, G. et Luo, J. (2014). Mechanical properties of nanoparticles : basics and applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(1):013001.
- [Hall, 1951] Hall, E. (1951). The deformation and ageing of mild steel : lii discussion of results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 64(9):747.
- [Hirel, 2008] Hirel, P. (2008). *Etude par simulations à l'échelle atomique de la formation de boucles de dislocation à partir d'irrégularités de surface d'un métal contraint*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- [Hirel *et al.*, 2007] Hirel, P., Brochard, S., Pizzagalli, L. et Beauchamp, P. (2007). Effects of temperature and surface step on the incipient plasticity in strained aluminium studied by atomistic simulations. *Scripta Materialia*, 57(12):1141–1144.
- [Hirel *et al.*, 2008] Hirel, P., Godet, J., Brochard, S., Pizzagalli, L. et Beauchamp, P. (2008). Determination of activation parameters for dislocation formation from a surface in fcc metals by atomistic simulations. *Physical Review B*, 78(6):064109.
- [Hirth et Lothe, 1982] Hirth, J. P. et Lothe, J. (1982). Theory of dislocations.

- [Hoover, 1985] Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics : equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, 31(3):1695.
- [Hosford, 1993] Hosford, W. F. (1993). The mechanics of crystals and textured polycrystals. *Oxford University Press(USA)*, 1993,, page 248.
- [Issa et al., 2015] Issa, I., Amodeo, J., Réthoré, J., Joly-Pottuz, L., Esnouf, C., Morthomas, J., Perez, M., Chevalier, J. et Masenelli-Varlot, K. (2015). In situ investigation of mgo nanocube deformation at room temperature. *Acta Materialia*, 86:295–304.
- [Jennings et Greer, 2010] Jennings, A. et Greer, J. (2010). Tensile deformation of fib-less single-crystalline copper pillars. *Philos. Mag*, 91:115–119.
- [Jennings et Greer, 2011a] Jennings, A. T. et Greer, J. R. (2011a). Heterogeneous dislocation nucleation from surfaces and interfaces as governing plasticity mechanism in nanoscale metals. *Journal of Materials Research*, 26(22):2803–2814.
- [Jennings et Greer, 2011b] Jennings, A. T. et Greer, J. R. (2011b). Tensile deformation of electroplated copper nanopillars. *Philosophical Magazine*, 91(7-9):1108–1120.
- [Jennings et al., 2010] Jennings, T., Burek, M. et Greer, J. (2010). Size effects in single crystalline cu nano-pillars fabricated without the use of fib. *Phys. Rev. Lett*, 104:135503.
- [Jiang et al., 1998] Jiang, J., Olsen, J. S., Gerward, L. et Mørup, S. (1998). Enhanced bulk modulus and reduced transition pressure in γ -fe₂o₃ nanocrystals. *EPL (Europhysics Letters)*, 44(5):620.
- [Jing et al., 2006] Jing, G., Duan, H., Sun, X., Zhang, Z., Xu, J., Li, Y., Wang, J. et Yu, D. (2006). Surface effects on elastic properties of silver nanowires : contact atomic-force microscopy. *Physical Review B*, 73(23):235409.
- [Johnson, 1974] Johnson, K. (1974). Contact mechanics, 1985.
- [Kang et Hwang, 2001] Kang, J.-W. et Hwang, H.-J. (2001). Mechanical deformation study of copper nanowire using atomistic simulation. *Nanotechnology*, 12(3):295.
- [Kiener et al., 2009] Kiener, D., Grosinger, W. et Dehm, G. (2009). On the importance of sample compliance in uniaxial microtesting. *Scripta Materialia*, 60(3):148–151.

- [Kiener *et al.*, 2008] Kiener, D., Grosinger, W., Dehm, G. et Pippan, R. (2008). A further step towards an understanding of size-dependent crystal plasticity : In situ tension experiments of miniaturized single-crystal copper samples. *Acta Materialia*, 56(3):580–592.
- [Kim et Greer, 2009] Kim, J.-Y. et Greer, J. R. (2009). Tensile and compressive behavior of gold and molybdenum single crystals at the nano-scale. *Acta Materialia*, 57(17):5245–5253.
- [Kiritani, 1997] Kiritani, M. (1997). Story of stacking fault tetrahedra. *Materials chemistry and physics*, 50(2):133–138.
- [Landefeld *et al.*, 2012] Landefeld, A., Mook, W. M., Rösler, J. et Michler, J. (2012). Compression experiments on γ' -nanoparticles. *ISRN Nanomaterials*, 2012.
- [Lee *et al.*, 2014] Lee, S., Im, J., Yoo, Y., Bitzek, E., Kiener, D., Richter, G., Kim, B. et Oh, S. H. (2014). Reversible cyclic deformation mechanism of gold nanowires by twinning–detwinning transition evidenced from in situ tem. *Nature communications*, 5.
- [Lee *et al.*, 2009] Lee, S.-W., Han, S. M. et Nix, W. D. (2009). Uniaxial compression of fcc au nanopillars on an mgo substrate : The effects of prestraining and annealing. *Acta Materialia*, 57(15):4404–4415.
- [Li *et al.*, 2011] Li, B., Sui, M. et Mao, S. (2011). Twinnability predication for fcc metals. *Journal of Materials Science & Technology*, 27(2):97–100.
- [Li et Xu, 2006] Li, C. et Xu, G. (2006). Critical conditions for dislocation nucleation at surface steps. *Philosophical Magazine*, 86(20):2957–2970.
- [Li et Xu, 2007] Li, C. et Xu, G. (2007). Geometrical effect on dislocation nucleation at crystal surface nanostructures. *Engineering analysis with boundary elements*, 31(5):443–450.
- [Li et Gao, 2014] Li, X. et Gao, H. (2014). Atomistic modelling of deformation and failure mechanisms in nanostructured materials. *National Science Review*, page nwu049.
- [Li *et al.*, 2003] Li, X., Ono, T., Wang, Y. et Esashi, M. (2003). Ultrathin single-crystalline-silicon cantilever resonators : fabrication technology and significant specimen size effect on young's modulus. *Applied Physics Letters*, 83(15):3081–3083.
- [Liang *et al.*, 2005] Liang, H., Upmanyu, M. et Huang, H. (2005). Size-dependent elasticity of nanowires : nonlinear effects. *Physical Review B*, 71(24):241403.

- [Liao *et al.*, 2004] Liao, X., Srinivasan, S., Zhao, Y., Baskes, M., Zhu, Y., Zhou, F., Lavernia, E. et Xu, H. (2004). Formation mechanism of wide stacking faults in nanocrystalline al. *Applied Physics Letters*, 84(18):3564–3566.
- [Liao *et al.*, 2003a] Liao, X., Zhou, F., Lavernia, E., He, D. et Zhu, Y. (2003a). Deformation twins in nanocrystalline al. *Applied physics letters*, 83(24):5062–5064.
- [Liao *et al.*, 2003b] Liao, X., Zhou, F., Lavernia, E., Srinivasan, S., Baskes, M., He, D. et Zhu, Y. (2003b). Deformation mechanism in nanocrystalline al : Partial dislocation slip. *Applied physics letters*, 83(4):632–634.
- [Liu et Shen, 2012] Liu, Q. et Shen, S. (2012). On the large-strain plasticity of silicon nanowires : Effects of axial orientation and surface. *International Journal of Plasticity*, 38:146–158.
- [Liu *et al.*, 2004] Liu, X.-Y., Ercolessi, F. et Adams, J. B. (2004). Aluminium interatomic potential from density functional theory calculations with improved stacking fault energy. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 12(4):665.
- [Lu *et al.*, 2008] Lu, L.-B., Yu, H. et Zhang, W.-W. (2008). Size-dependent and orientation-dependent young's modulus of silicon nanowires. In *International Conference on Experimental Mechnics 2008 and Seventh Asian Conference on Experimental Mechanics*, pages 73753E–73753E. International Society for Optics and Photonics.
- [Luan et Robbins, 2005] Luan, B. et Robbins, M. O. (2005). The breakdown of continuum models for mechanical contacts. *Nature*, 435(7044):929–932.
- [Maaß *et al.*, 2012] Maaß, R., Meza, L., Gan, B., Tin, S., Greer, J. *et al.* (2012). Ultrahigh strength of dislocation-free ni3al nanocubes. *Small*, 8(12):1869–1875.
- [Michler *et al.*, 2007] Michler, J., Wasmer, K., Meier, S., Östlund, F. et Leifer, K. (2007). Plastic deformation of gallium arsenide micropillars under uniaxial compression at room temperature. *Applied physics letters*, 90(4):043123.
- [Miller et Shenoy, 2000] Miller, R. E. et Shenoy, V. B. (2000). Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements. *Nanotechnology*, 11(3):139.
- [Mishin *et al.*, 1999] Mishin, Y., Farkas, D., Mehl, M. et Papaconstantopoulos, D. (1999). Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations. *Physical Review B*, 59(5):3393.

- [Mishin *et al.*, 2001] Mishin, Y., Mehl, M., Papaconstantopoulos, D., Voter, A. et Kress, J. (2001). Structural stability and lattice defects in copper : Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations. *Physical Review B*, 63(22):224106.
- [Misra et Thilly, 2010] Misra, A. et Thilly, L. (2010). Structural metals at extremes. *MRS bulletin*, 35(12):965–977.
- [Mook *et al.*, 2007] Mook, W., Nowak, J., Perrey, C., Carter, C., Mukherjee, R., Girshick, S., McMurry, P. et Gerberich, W. (2007). Compressive stress effects on nanoparticle modulus and fracture. *Physical Review B*, 75(21):214112.
- [Mordehai *et al.*, 2011a] Mordehai, D., Kazakevich, M., Srolovitz, D. J. et Rabkin, E. (2011a). Nanoindentation size effect in single-crystal nanoparticles and thin films : A comparative experimental and simulation study. *Acta Materialia*, 59(6):2309–2321.
- [Mordehai *et al.*, 2011b] Mordehai, D., Lee, S.-W., Backes, B., Srolovitz, D. J., Nix, W. D. et Rabkin, E. (2011b). Size effect in compression of single-crystal gold microparticles. *Acta Materialia*, 59(13):5202–5215.
- [Murnaghan, 1944] Murnaghan, F. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9):244–247.
- [Nabarro, 1967] Nabarro, F. R. (1967). Theory of crystal dislocations.
- [Nam *et al.*, 2006] Nam, C.-Y., Jaroenapibal, P., Tham, D., Luzzi, D. E., Evoy, S. et Fischer, J. E. (2006). Diameter-dependent electromechanical properties of gan nanowires. *Nano letters*, 6(2):153–158.
- [Ng et Ngan, 2008a] Ng, K. et Ngan, A. (2008a). Breakdown of schmid's law in micropillars. *Scripta Materialia*, 59(7):796–799.
- [Ng et Ngan, 2008b] Ng, K. et Ngan, A. (2008b). Stochastic nature of plasticity of aluminum micro-pillars. *Acta Materialia*, 56(8):1712–1720.
- [Nowak *et al.*, 2009] Nowak, J., Beaber, A., Ugurlu, O., Gerberich, W. et Warren, O. (2009). In-situ fracture of silicon nanoparticles. *Microscopy and Microanalysis*, 15(S2):722.
- [Nowak *et al.*, 2010] Nowak, J., Beaber, A., Ugurlu, O., Girshick, S. et Gerberich, W. (2010). Small size strength dependence on dislocation nucleation. *Scripta Materialia*, 62(11):819–822.

- [Oh *et al.*, 2009] Oh, S. H., Legros, M., Kiener, D. et Dehm, G. (2009). In situ observation of dislocation nucleation and escape in a submicrometre aluminium single crystal. *Nature materials*, 8(2):95.
- [Park *et al.*, 2009] Park, H. S., Cai, W., Espinosa, H. D. et Huang, H. (2009). Mechanics of crystalline nanowires. *MRS bulletin*, 34(3):178–183.
- [Petch, 1953] Petch, N. (1953). The cleavage strength of polycrystals. *J. of the Iron and Steel Inst.*, 174:25–28.
- [Plimpton, 1995] Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, 117(1):1–19.
- [Purja Pun et Mishin, 2009] Purja Pun, G. et Mishin, Y. (2009). Development of an interatomic potential for the ni-al system. *Philosophical Magazine*, 89(34-36):3245–3267.
- [Qi *et al.*, 2009] Qi, J., Shi, D. et Wang, B. (2009). Different mechanical properties of the pristine and hydrogen passivated zno nanowires. *Computational Materials Science*, 46(2): 303–306.
- [Rekhi *et al.*, 2001] Rekhi, S., Saxena, S., Ahuja, R., Johansson, B. et Hu, J. (2001). Experimental and theoretical investigations on the compressibility of nanocrystalline nickel. *Journal of materials science*, 36(19):4719–4721.
- [Sadeghian *et al.*, 2011] Sadeghian, H., Goosen, H., Bossche, A., Thijsse, B. et Van Keulen, F. (2011). On the size-dependent elasticity of silicon nanocantilevers : impact of defects. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(7):072001.
- [Sadeghian *et al.*, 2009] Sadeghian, H., Yang, C., Goosen, J., Van Der Drift, E., Bossche, A., French, P. et Van Keulen, F. (2009). Characterizing size-dependent effective elastic modulus of silicon nanocantilevers using electrostatic pull-in instability. *Applied Physics Letters*, 94(22):221903.
- [Sadeghian *et al.*, 2010] Sadeghian, H., Yang, C.-K., Goosen, J. F., Bossche, A., Staufer, U., French, P. J. et van Keulen, F. (2010). Effects of size and defects on the elasticity of silicon nanocantilevers. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20(6):064012.
- [Sander, 2003] Sander, D. (2003). Surface stress : implications and measurements. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7(1):51–57.

- [Segall *et al.*, 2006] Segall, D., Li, C. et Xu, G. (2006). Corroboration of a multiscale approach with all atom calculations in analysis of dislocation nucleation from surface steps. *Philosophical Magazine*, 86(32):5083–5101.
- [Senger *et al.*, 2008] Senger, J., Weygand, D., Gumbsch, P. et Kraft, O. (2008). Discrete dislocation simulations of the plasticity of micro-pillars under uniaxial loading. *Scripta Materialia*, 58(7):587–590.
- [Shreiber et Mordehai, 2015] Shreiber, K. et Mordehai, D. (2015). Dislocation-nucleation-controlled deformation of ni₃al nanocubes in molecular dynamics simulations. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 23(8):085004.
- [Stan *et al.*, 2007] Stan, G., Ciobanu, C., Parthangal, P. M. et Cook, R. F. (2007). Diameter-dependent radial and tangential elastic moduli of zno nanowires. *Nano Letters*, 7(12):3691–3697.
- [Stan *et al.*, 2009] Stan, G., Krylyuk, S., Davydov, A., Vaudin, M., Bendersky, L. et Cook, R. (2009). Contact-resonance atomic force microscopy for nanoscale elastic property measurements : Spectroscopy and imaging. *Ultramicroscopy*, 109(8):929–936.
- [Stauffer *et al.*, 2012] Stauffer, D. D., Beaver, A., Wagner, A., Ugurlu, O., Nowak, J., Mkhoyan, K. A., Girshick, S. et Gerberich, W. (2012). Strain-hardening in submicron silicon pillars and spheres. *Acta Materialia*, 60(6):2471–2478.
- [Stukowski, 2010] Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito—the open visualization tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1):015012.
- [Stukowski et Albe, 2010a] Stukowski, A. et Albe, K. (2010a). Dislocation detection algorithm for atomistic simulations. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(2):025016.
- [Stukowski et Albe, 2010b] Stukowski, A. et Albe, K. (2010b). Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(8):085001.

- [Stukowski et Arsenlis, 2012] Stukowski, A. et Arsenlis, A. (2012). On the elastic–plastic decomposition of crystal deformation at the atomic scale. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 20(3):035012.
- [Stukowski *et al.*, 2012] Stukowski, A., Bulatov, V. V. et Arsenlis, A. (2012). Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 20(8):085007.
- [Swope *et al.*, 1982] Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H. et Wilson, K. R. (1982). A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):637–649.
- [Tadmor et Bernstein, 2004] Tadmor, E. et Bernstein, N. (2004). A first-principles measure for the twinnability of fcc metals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52(11):2507–2519.
- [Tadmor et Hai, 2003] Tadmor, E. et Hai, S. (2003). A peierls criterion for the onset of deformation twinning at a crack tip. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51(5):765–793.
- [Thilly *et al.*, 2012] Thilly, L., Ghisleni, R., Swistak, C. et Michler, J. (2012). In situ deformation of micro-objects as a tool to uncover the micro-mechanisms of the brittle-to-ductile transition in semiconductors : the case of indium antimonide. *Philosophical Magazine*, 92(25-27):3315–3325.
- [Uchic *et al.*, 2004] Uchic, M. D., Dimiduk, D. M., Florando, J. N. et Nix, W. D. (2004). Sample dimensions influence strength and crystal plasticity. *Science*, 305(5686):986–989.
- [Van Swygenhoven *et al.*, 2004] Van Swygenhoven, H., Derlet, P. et Frøseth, A. (2004). Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals. *Nature materials*, 3(6):399–403.
- [Van Swygenhoven *et al.*, 2006] Van Swygenhoven, H., Derlet, P. et Frøseth, A. (2006). Nucleation and propagation of dislocations in nanocrystalline fcc metals. *Acta Materialia*, 54(7):1975–1983.
- [Vergeles *et al.*, 1997] Vergeles, M., Maritan, A., Koplik, J. et Banavar, J. R. (1997). Adhesion of solids. *Physical Review E*, 56(3):2626.

- [Verlet, 1967] Verlet, L. (1967). Computer" experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1):98.
- [Volkert et Lilleodden, 2006] Volkert, C. A. et Lilleodden, E. T. (2006). Size effects in the deformation of sub-micron au columns. *Philosophical Magazine*, 86(33-35):5567–5579.
- [Voyiadjis et Yaghoobi, 2017] Voyiadjis, G. Z. et Yaghoobi, M. (2017). Size and strain rate effects in metallic samples of confined volumes : Dislocation length distribution. *Scripta Materialia*, 130:182–186.
- [Wagner *et al.*, 2013] Wagner, P., Ivanovskaya, V. V., Rayson, M. J., Briddon, P. R. et Ewels, C. P. (2013). Mechanical properties of nanosheets and nanotubes investigated using a new geometry independent volume definition. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(15): 155302.
- [Wang *et al.*, 2015] Wang, G., Bian, J., Feng, J. et Feng, X. (2015). Compressive behavior of crystalline nanoparticles with atomic-scale surface steps. *Materials Research Express*, 2(1):015006.
- [Wang et Li, 2007] Wang, G. et Li, X. (2007). Size dependency of the elastic modulus of zno nanowires : Surface stress effect. *Applied Physics Letters*, 91(23):231912.
- [Wang et Li, 2008] Wang, G. et Li, X. (2008). Predicting young's modulus of nanowires from first-principles calculations on their surface and bulk materials. *Journal of Applied Physics*, 104(11):113517.
- [Wang *et al.*, 2008] Wang, J., Huang, Q.-A. et Yu, H. (2008). Effect of native oxides on the elasticity of a silicon nano-scale beam. *Solid State Communications*, 145(7):351–354.
- [Wang *et al.*, 2010] Wang, J., Xiao, P., Zhou, M., Wang, Z. et Ke, F. (2010). Wurtzite-to-tetragonal structure phase transformation and size effect in zno nanorods. *Journal of Applied Physics*, 107(2):023512.
- [Weygand *et al.*, 2008] Weygand, D., Poignant, M., Gumbsch, P. et Kraft, O. (2008). Three-dimensional dislocation dynamics simulation of the influence of sample size on the stress-strain behavior of fcc single-crystalline pillars. *Materials Science and Engineering : A*, 483:188–190.

- [Wu *et al.*, 2005] Wu, B., Heidelberg, A. et Boland, J. J. (2005). Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires. *Nature materials*, 4(7):525.
- [Wu *et al.*, 2008] Wu, X., Liao, X., Srinivasan, S., Zhou, F., Lavernia, E., Valiev, R. et Zhu, Y. (2008). New deformation twinning mechanism generates zero macroscopic strain in nanocrystalline metals. *Physical review letters*, 100(9):095701.
- [Wulff, 1901] Wulff, G. (1901). Xxv. zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 34(1-6):449–530.
- [Xu *et al.*, 2010] Xu, F., Qin, Q., Mishra, A., Gu, Y. et Zhu, Y. (2010). Mechanical properties of zno nanowires under different loading modes. *Nano Research*, 3(4):271–280.
- [Xu *et al.*, 2013] Xu, S., Guo, Y. et Ngan, A. (2013). A molecular dynamics study on the orientation, size, and dislocation confinement effects on the plastic deformation of al nanopillars. *International Journal of Plasticity*, 43:116–127.
- [Xu et Dávila, 2017] Xu, W. et Dávila, L. P. (2017). Size dependence of elastic mechanical properties of nanocrystalline aluminum. *Materials Science and Engineering : A*, 692:90–94.
- [Yaghoobi et Voyiadjis, 2016] Yaghoobi, M. et Voyiadjis, G. Z. (2016). Size effects in fcc crystals during the high rate compression test. *Acta Materialia*, 121:190–201.
- [Yamakov *et al.*, 2002a] Yamakov, V., Wolf, D., Phillpot, S. et Gleiter, H. (2002a). Deformation twinning in nanocrystalline al by molecular-dynamics simulation. *Acta Materialia*, 50(20):5005–5020.
- [Yamakov *et al.*, 2002b] Yamakov, V., Wolf, D., Phillpot, S. R., Mukherjee, A. K. et Gleiter, H. (2002b). Dislocation processes in the deformation of nanocrystalline aluminium by molecular-dynamics simulation. *Nature materials*, 1(1):45–49.
- [Yang *et al.*, 2017] Yang, L., Bian, J. et Wang, G.-F. (2017). Impact of atomic-scale surface morphology on the size dependent yield stress of gold nanoparticles. *Journal of Physics D : Applied Physics*.
- [Yu *et al.*, 2008] Yu, C., Song, N. et Lu, E. L. (2008). Preparation and properties characterization of nanocrystalline al. *Materials Engineering*, 10(3):251–253.

- [Yu *et al.*, 2015] Yu, Q., Qi, L., Mishra, R. K., Zeng, X. et Minor, A. M. (2015). Size-dependent mechanical properties of mg nanoparticles used for hydrogen storage. *Applied Physics Letters*, 106(26):261903.
- [Zhang *et al.*, 2014] Zhang, L., Lu, C. et Tieu, K. (2014). Atomistic simulation of tensile deformation behavior of $\Sigma 5$ tilt grain boundaries in copper bicrystal. *Scientific reports*, 4:5919.
- [Zheng *et al.*, 2009] Zheng, B., Nong Wang, Y., Qi, M. et Williams, E. H. (2009). Phase boundary effects on the mechanical deformation of core/shell cu/ag nanoparticles. *Journal of Materials Research*, 24(07):2210–2214.
- [Zheng *et al.*, 2010] Zheng, X.-P., Cao, Y.-P., Li, B., Feng, X.-Q. et Wang, G.-F. (2010). Surface effects in various bending-based test methods for measuring the elastic property of nanowires. *Nanotechnology*, 21(20):205702.
- [Zhou et Huang, 2004] Zhou, L. et Huang, H. (2004). Are surfaces elastically softer or stiffer? *Applied Physics Letters*, 84(11):1940–1942.
- [Zhu *et al.*, 2009] Zhu, Y., Xu, F., Qin, Q., Fung, W. Y. et Lu, W. (2009). Mechanical properties of vapor- liquid- solid synthesized silicon nanowires. *Nano letters*, 9(11):3934–3939.
- [Zimmerman *et al.*, 2000] Zimmerman, J. A., Gao, H. et Abraham, F. F. (2000). Generalized stacking fault energies for embedded atom fcc metals. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 8(2):103.
- [Zuo et Ngan, 2006] Zuo, L. et Ngan, A. (2006). Molecular dynamics study on compressive yield strength in ni3al micro-pillars. *Philosophical magazine letters*, 86(6):355–365.

Plasticité des nanoparticules métalliques Cubiques à Faces Centrées

Lorsque leurs dimensions deviennent nanométriques, les matériaux présentent généralement des propriétés bien différentes de celles mesurées aux échelles supérieures. Ainsi, concernant les propriétés mécaniques, il est, par exemple, souvent fait état d'une résistance accrue à la déformation plastique. Toutefois, une majorité des travaux dans ce domaine concerne des systèmes à une dimension, tels que les nanofils et les nanopiliers. Nos connaissances des propriétés mécaniques d'un autre type de système 'nano', à savoir les nanoparticules, restent actuellement limitées, ce qui est surprenant en regard de leur immense champ d'applications.

Les travaux ici présentés portent sur les propriétés mécaniques de nanoparticules sphériques de matériaux métalliques de structure cubique à faces centrées (aluminium, nickel, cuivre). Ils ont été conduits à l'aide de simulations de dynamique moléculaire de compression uniaxiale. Ces dernières permettent d'analyser finement les mécanismes de plasticité à l'échelle atomique. Deux axes principaux d'étude ont été retenus : l'influence de la taille des nanoparticules et l'orientation de l'axe de compression. Nos résultats mettent en évidence le rôle prépondérant de la géométrie de la surface de contact dans la gamme de taille étudiée (4-80 nm) lors des premiers stades de déformation plastique. Nous montrons ainsi que cette dernière influe sur la limite d'élasticité, ainsi que sur le mode de déformation plastique, tel que le maillage.

Mots-clé : Plasticité, Nanoparticule, Métaux CFC, Dynamique moléculaire, Mécanismes élémentaires

Plasticity of Face Centered Cubic metallic nanoparticles

Abstract : When characteristic dimensions decrease to nanometer, materials often exhibit different properties than those measured at higher scales. So, in terms of mechanical properties, increased resistance to plastic deformation is often reported. However, most research works in this domain focused on one dimensional systems like nanowires and nanopilars. Our knowledge concerning mechanical properties for another type of 'nano' system, nanoparticles, are in fact much more limited. This is surprising, since they can be used in immense field of applications. The work presented here deals with the mechanical properties of spherical nanoparticles of face centered cubic metallic materials (aluminium, nickel, copper). They were conducted using molecular dynamics simulations under uniaxial compression. These last ones allow to analyze finely the mechanisms of plasticity at the atomic scale. Two main areas of study were selected : the influence of nanoparticle size and the orientation of the compression axis. Our results highlight the predominant role of contact surface geometry in the size range studied (4-80 nm) during the early stages of plastic deformation. We thus show that the latter influences the yield strength, as well as the plastic deformation mode, such as smearing.

Keywords : Plasticity, Nonoparticles, FCC metals, Molecular dynamics, Basic Mechanisms