



HAL
open science

Une modélisation de la structure des verres métalliques: analyse microscopique, confrontation avec l'expérience.

Frédéric Lançon

► **To cite this version:**

Frédéric Lançon. Une modélisation de la structure des verres métalliques: analyse microscopique, confrontation avec l'expérience.. Physique Numérique [physics.comp-ph]. Université scientifique et médicale de Grenoble; Institut national polytechnique de Grenoble, 1984. Français. NNT: . tel-02119397

HAL Id: tel-02119397

<https://theses.hal.science/tel-02119397>

Submitted on 6 May 2019

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

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

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ
SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES**

par

Frédéric LANÇON

**Une modélisation de la structure des verres métalliques :
analyse microscopique, confrontation avec l'expérience.**

Soutenue le 18 avril 1984, devant la Commission d'Examen :

Monsieur	C. JANOT	Président
Madame	F. CYROT-LACKMANN	
Messieurs	A. CHAMBEROD	
	P. GUYOT	
	M. KLÉMAN	
	R. MAYNARD	
	H. RUPPERSBERG	

A mes parents

A Dominique

A dt et Totoche

Ce travail a été effectué au Département de Recherche Fondamentale du CEN-Grenoble, dans la Section de Physique du Solide. Je remercie vivement Messieurs B. DREYFUS et J. PAULEVÉ de m'avoir accueilli dans leur laboratoire, et leur suis reconnaissant du soutien et de la confiance qu'ils m'ont accordés.

Je remercie Monsieur le Professeur C. JANOT pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de mon travail. Je lui sais gré d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse, m'apportant ainsi un nouveau soutien.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame F. CYROT-LACKMANN, à Monsieur M. KLEMAN, et à Messieurs les Professeurs P. GUYOT, R. MAYNARD et H. RUPPERSBERG, qui ont bien voulu s'intéresser à cette étude et faire partie du Jury.

A. CHAMBEROD a dirigé cette thèse. Il a su, dans un climat amical, me guider de ses nombreux conseils et m'encourager dans mon travail. Il a également animé avec enthousiasme le thème des amorphes métalliques. En particulier, les nombreux exposés qu'il a organisés ont compté pour beaucoup dans l'intérêt que j'ai porté à mon sujet de recherche. Je le remercie très sincèrement d'avoir su créer un environnement aussi favorable.

L. BILLARD m'a accompagné tout au long de mon travail de simulation numérique, et une grande partie des résultats présentés dans cette thèse sont tout autant les siens que les miens. Il a su m'apporter son aide, et je l'en remercie, aussi bien sur des questions théoriques que pour des problèmes pratiques. Cette collaboration a permis de rompre la solitude du dialogue avec la machine, en particulier lorsqu'elle s'exclame : "error".

J. LAUGIER a effectué un travail considérable et de grande qualité en ce qui concerne les mesures de diffusion de rayons X dans les verres métalliques. Il m'a par ailleurs initié au langage FORTRAN et a eu la patience de m'assister dans mes premières programmations. Je lui suis reconnaissant du temps qu'il m'a consacré et de l'aide précieuse qu'il m'a apportée.

J'ai eu de très nombreux entretiens avec W. CHAMBRON, qui ont motivé un certain nombre de calculs. Je lui suis reconnaissant d'avoir toujours répondu avec gentillesse à mes questions.

Les discussions que j'ai pu avoir avec J. HILLAIRET et E. BALANZAT ont été enrichissantes et toujours très agréables. C'est également le cas des échanges avec P. MÖSER, que je remercie par ailleurs pour son aide dans le cadre de la bourse pour l'emploi.

Tous les calculs informatiques présentés dans cette thèse ont été effectués avec l'ordinateur du Département de Recherche Fondamentale. Le tracé de la plupart des figures et la frappe de la plupart des tableaux ont été programmés directement sur cet ordinateur. C'est dire si je suis redevable au Groupe Informatique du Département d'avoir installé et maintenu dans un état de service impeccable un outil aussi performant.

Je remercie donc G. BASSI qui a su mettre en place un système souple et fiable au service des chercheurs.

Je remercie également Anne-Marie GUICHARD et F. MERDRIGNAC qui, avec gentillesse, n'ont jamais manqué de m'aider lorsque j'avais un problème technique.

Je suis redevable à J. BLETRY de m'avoir fourni les coordonnées de ses modèles de sphères dures lorsque j'ai commencé cette thèse. Il m'a ainsi permis de débiter plus rapidement dans le domaine de la modélisation sur ordinateur.

A. BOURRET et J. VILLAIN m'ont permis de montrer l'intérêt de la simulation numérique dans des domaines scientifiques autres que ceux abordés ici. Je leur suis sincèrement reconnaissant du soutien qu'ils m'ont apporté.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Madame F. MARTIN pour la qualité de la dactylographie de ce texte, et pour la gentillesse avec laquelle elle s'en est acquittée.

Enfin, je remercie tout le personnel du Département de Recherche Fondamentale, secrétaires, techniciens, chercheurs qui, directement ou indirectement, ont permis la réalisation de ce travail.

...sans oublier ma femme qui, non seulement a supporté la rédaction de cette thèse, mais y a contribué par ses conseils.

Une race d'hyperintelligentes créatures pandimensionnelles se fabriqua jadis un gigantesque superordinateur appelé le Grand-Compute-Un, destiné à calculer une bonne fois pour toutes la Réponse à la Question fondamentale de la Vie, de l'Univers et du Reste.

Sept millions et demi d'années durant, Compute-Un computa et calcula pour en arriver à déclarer en fin de compte que la réponse était en fait quarante-deux, ce qui conduisit à fabriquer un nouvel ordinateur, plus puissant encore, pour découvrir quelle était en réalité la véritable question.

Douglas ADAMS. Le guide du routard galactique 2
[000]

The goal of simulation is the essence of the physics and not the detail.

Computer modeling does not eliminate thinking about the problems under consideration. On the contrary, it requires the physicist to think more deeply and fundamentally about the problems at hand. To simulate the problem in the first place requires that he understand the situation sufficiently to construct a well-defined computational model (often a very enlightening experience). When the results come out of the computer, they often do not conform to what was expected, and the physicist must alter his concepts to meet the hard reality of the computation just as in the case of explaining experimental results. This process, when pursued with an open mind, and continuous testing of one's concepts often lead to insight into the important physical processes from which a physical picture or theory of the plasma behavior can be achieved. In my view, this process liberates the physicist's imagination and allows him quickly to develop an insight into plasma behavior while showing him those paths which are dead ends or which lead to misleading and erroneous concepts. One often hears discussion of the expense of computer simulation, but what is the value of a correct answer or the cost of a misleading idea ?

John M. DAWSON. Particle simulation of plasmas
[001]

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	1
1. GENERALITES	1
2. REVUE DES TRAVAUX DE SIMULATION CONCERNANT LA STRUCTURE DES VERRES METALLIQUES	1
3. PRESENTATION DE L'ETUDE	2
1. CONSTRUCTION D'UN MODELE DE STRUCTURE AMORPHE	5
INTRODUCTION	7
1.1. METHODE DE RELAXATION NUMERIQUE	7
1.1.1. <i>Description</i>	7
1.1.2. <i>Choix des conditions aux limites</i>	9
1.2. MODELE ET REPRODUCTIBILITE DES PROPRIETES MACROSCOPIQUES	13
1.2.1. <i>Potentiel de Lennard-Jones</i>	13
1.2.2. <i>Paramètres de caractérisation</i>	14
1.2.3. <i>Configurations initiales</i>	15
1.2.4. <i>Résultats de la relaxation numérique</i>	19
1.2.5. <i>Rôle des conditions aux limites</i>	25
1.2.6. <i>Relaxation de configurations à caractère cristallin</i>	29
1.3. METHODE DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE	35
1.3.1. <i>Description</i>	35
1.3.2. <i>Stabilité du modèle à basse température</i>	37
1.4. MODELE CONSTRUIT AVEC UN POTENTIEL À COURTE PORTEE : LE POTENTIEL DE JOHNSON	39
1.4.1. <i>Potentiel de Johnson</i>	41
1.4.2. <i>Configuration initiales</i>	43
1.4.3. <i>Résultats de la simple relaxation numérique</i>	43
1.4.4. <i>Relaxation structurale induite par une déformation mécanique</i>	45
1.4.5. <i>Comparaison avec le modèle obtenu à l'aide du potentiel de Lennard-Jones</i>	48
CONCLUSION	49
2. ANALYSE MICROSCOPIQUE	51
INTRODUCTION	53
2.1. POLYEDRES DE VORONOI	53
2.1.1. <i>Définition</i>	53
2.1.2. <i>Construction</i>	55
2.1.3. <i>Voisins géométriques</i>	57

	Pages
2.1.4. Statistique des faces	59
2.1.5. Statistique des cellules	61
2.2. SPHERES INTERSTITIELLES	63
2.3. DECOMPOSITION COMPLETE DU MODELE EN DELTAEDRES	66
2.3.1. Réseau des tétraèdres définis par les paires géométriques	66
2.3.2. Construction des deltaèdres	67
2.3.3. Réseau des deltaèdres	69
2.3.4. Tétraèdres et octaèdres	71
2.3.5. Distribution angulaire de voisinage	73
2.3.6. Analyse microscopique de la reproductibilité	73
2.3.7. Comparaison entre modèles	73
CONCLUSION	75
3. METHODES DE DIFFRACTION	77
INTRODUCTION	79
3.1. FORMALISME	79
3.1.1. Diffraction par un corps monoatomique	79
3.1.2. Diffraction par un corps polyatomique	81
3.2. MESURES DE DIFFRACTION DE RAYONS X	85
3.2.1. Dispositif expérimental	85
3.2.2. Analyse des données	87
3.2.3. Résultats expérimentaux	89
3.3. FONCTIONS D'INTERFERENCE CORRESPONDANT AUX MODELES	91
3.3.1. Effet de la troncature de la fonction $g(r)$	93
3.3.2. Influence des vibrations thermiques	95
3.3.3. Discussion	97
CONCLUSION	97
4. PROPRIETES ELASTIQUES	99
INTRODUCTION	101
4.1. FORMALISME	101
4.1.1. Tenseur des déformations	101
4.1.2. Constantes élastiques : cas général	103
4.1.3. Constantes élastiques : cas d'un potentiel de paire	104
4.2. CONSTANTES ELASTIQUES DU PREMIER ORDRE ; CONTRAINTES INTERNES	105
4.2.1. Distribution des contraintes internes	105
4.2.2. Analyse d'une relaxation structurale	107
4.3. CONSTANTES ELASTIQUES DU DEUXIEME ORDRE	109
4.3.1. Rappel de certains résultats expérimentaux	109
4.3.2. Hypothèse d'une déformation uniforme	110

	Pages
4.3.3. Constantes élastiques en tenant compte des réarrangements atomiques	113
CONCLUSION	121
5. DIFFUSION ATOMIQUE	123
INTRODUCTION	125
5.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	126
5.1.1. Rappel sur les mesures de diffusion	126
5.1.2. Cinétique d'évolution de l'anisotropie magnétique induite	126
5.2. MODELISATION DU PROCESSUS DE DIFFUSION D'UN INTERSTITIEL	133
5.2.1. Marches aléatoires sur un réseau désordonné	133
5.2.2. Interaction entre l'interstitiel et le réseau : concept de "bulle"	136
5.2.3. Réseau de diffusion	143
5.3. METHODE DE MONTE CARLO	147
5.3.1. Description	147
5.3.2. Percolation : réduction du problème	149
5.3.3. Résultats : coefficient de diffusion	157
CONCLUSION	161
6. MODELISATION D'UN ALLIAGE BINAIRE	163
INTRODUCTION	165
6.1. CONSTRUCTION D'UN ALLIAGE A PARTIR D'UN MODELE MONOATOMIQUE	165
6.1.1. Potentiels d'interaction	165
6.1.2. Méthode substitutionnelle	167
6.1.3. Méthode interstitielle	169
6.1.4. Modèle obtenu après un cycle mécanique de compression	171
6.1.5. Comparaison avec des résultats expérimentaux	175
6.2. ANALYSE DES VOISINAGES ATOMIQUES	179
6.2.1. Nombre de voisins	179
6.2.2. Nombre d'environnements prismatiques	181
6.2.3. Structures locales	185
6.3. EVOLUTIONS EN FONCTION DES CONCENTRATIONS ATOMIQUES	191
6.3.1. Construction des modèles d'alliage Pd _{1-x} Si _x	191
6.3.2. Voisinages atomiques	191
6.3.3. Densité atomique	193
CONCLUSION	195
CONCLUSION GENERALE	197

ANNEXES :

A. RELAXATION NUMERIQUE	203
B. RELAXATION NUMERIQUE AVEC DES CONDITIONS PERIODIQUES	206
C. SUR-RESEAU DU RESEAU CFC A TREIZE ATOMES PAR MAILLE	206
D. FACTEUR DE DEBYE WALLER	209
E. "BULLE" ET POLYEDRES DE VORONOI	212
F. DIFFUSION PAR UN MECANISME INTERSTITIEL DANS LE RESEAU CFC	214
G. MODELES SIMPLIFIES D'EVOLUTION DE LA DENSITE AVEC LA CONCENTRATION	217
H. LISTE DES PUBLICATIONS PERSONNELLES	221

BIBLIOGRAPHIE	223
----------------------------	-----

INTRODUCTION GENERALE

1. GENERALITES

Découverts dans les années 60 par Duwez et ses collaborateurs, les verres métalliques, ou encore amorphes métalliques représentent une nouvelle classe de matériaux artificiels venant augmenter le nombre des solides non cristallins connus, parmi lesquels on peut citer les verres classiques d'oxydes minéraux, les semi-conducteurs amorphes ou certains polymères. Plusieurs méthodes existent pour obtenir des verres métalliques. Par exemple, la trempe ultrarapide à partir de l'état liquide consiste à refroidir le liquide très rapidement, de l'ordre de 10^6 degrés par seconde, jusqu'à une température où les mouvements atomiques deviennent très lents. On empêche ainsi les atomes de se réorganiser et, donc, le matériau de cristalliser. Celui-ci est alors dans un état métastable.

Grâce à la tripériodicité spatiale que possède un cristal, il est possible, par l'intermédiaire de mesures de diffraction, de connaître sa structure à l'échelle atomique de façon précise. Aucune périodicité n'existant dans l'état amorphe, les techniques expérimentales apportent des renseignements précieux, mais ne permettent pas d'obtenir cette information. C'est la raison pour laquelle la construction de modèles s'est avérée indispensable dans l'étude des verres.

2. REVUE DES TRAVAUX DE SIMULATION CONCERNANT LA STRUCTURE DES VERRES METALLIQUES

Destiné initialement au liquide, le modèle de Bernal [618] fut le premier à être proposé comme modèle possible pour les verres métalliques. Construit à l'aide de billes collées les unes contre les autres, cet assemblage démontrait la possibilité de réseau dense sans zones cristallisées. D'autres modèles ont été construits matériellement avec des billes ([104] et réf. dans [002]) et la comparaison avec les résultats expérimentaux [003] s'est faite avec un certain succès par rapport aux modèles microcristallisés, qui eux décrivent les verres et les liquides comme des assemblées de petits cristaux désordonnés les uns par rapport aux autres.

Des algorithmes divers ont ensuite été mis au point pour construire à l'aide d'ordinateurs des amas de sphères dures, ou plutôt simuler leur construction, les coordonnées des centres des sphères étant stockées dans les mémoires (Bennett [004], Sadoc et al. [601], Ichikawa [112], Finney [005], Blétry [113] et réf. dans [002]). Ces amas relativement différents les uns des autres du point de vue de leur fonction de distribution des paires atomiques et de leur densité sont regroupés sous la dénomination : DRPHS ("Dense Random Packing of Hard Spheres"). Des amas avec des tailles de sphères différentes ont également été construits pour modéliser des alliages et mieux rendre compte des résultats expérimentaux (Sadoc et al. [601], Blétry [113], Boudreaux et Grégor [006]). Signalons également une méthode originale pour construire un amas non cristallin (Sadoc [007]), dont le but plus général est de trouver une voie pour la description systématique des structures amorphes (Kléman et Sadoc [008], Sadoc et Mosseri [009], Kléman [010]), et qui consiste à réaliser un empilement régulier dans un espace courbe tridimensionnel et à le projeter dans l'espace Euclidien habituel, entraînant ainsi distorsions et défauts.

Si les fonctions de distribution réduites (c'est-à-dire divisées par la densité) des distances interatomiques calculées sur les modèles de sphères dures correspondent plus ou moins bien à celles que l'on obtient avec les expériences de diffusion, les densités obtenues ne sont jamais assez élevées. De plus, lorsque l'analyse a été faite, on s'aperçoit que la densité diminue avec

la taille de l'amas [004] [112], ce qui révèle l'inhomogénéité du modèle et laisse supposer que la valeur "macroscopique" de la densité a été surestimée. Remarquons finalement qu'empiler des sphères une à une de façon compacte revient à empiler des tétraèdres formés par le centre de la nouvelle sphère et de trois autres déjà placées. L'empilement d'une autre unité, le prisme à base triangulaire, a été proposé (Gaskell [608]). Mais, tel quel, cet empilement pose les mêmes problèmes que les autres empilements de sphères dures, à savoir qu'il apparaît des cavités suffisamment larges pour rendre le modèle irréaliste [608a - p. 211].

Ces problèmes ont été résolus en permettant aux sphères dures de "relaxer", c'est-à-dire de s'interpénétrer : les sphères dures peuvent être considérées comme interagissant par l'intermédiaire d'un potentiel ayant une partie répulsive infinie ; des potentiels avec des parties répulsives plus douces ont été utilisées. Les premiers travaux publiés sont de Weaire et al. [414], von Heimendahl [011], Koskenmaki [012] et Barker et al. [013].

Ces travaux et d'autres qui ont suivi, ont consisté en relaxations numériques à partir de modèles de sphères dures existants et en utilisant différents types de potentiels de paire (Yamamoto et collaborateurs [129] [014] ; Maeda et Takeuchi [130] ; Chaudhari, Steinhardt et collaborateurs [015] [126]). La relaxation d'amas avec plusieurs types d'atomes n'entraînant aucune difficulté supplémentaire par rapport au cas monoatomique, des modèles d'alliages ont également été construits de cette façon (Boudreaux et collaborateurs [603] [604] [006b] ; Kobayashi et al. [606] ; Fujiwara et collaborateurs [605] [016] ; Gaskell [608a] ; Harris et Lewis [607] ; von Heimendahl [602]).

Signalons également deux autres méthodes numériques qui permettent d'obtenir des configurations atomiques amorphes : la méthode de dynamique moléculaire ([123] à [128] ; cf, § 1.3) et la méthode de Monte-Carlo ([017] [018] ; cf, § 5.3). Tout laisse à penser que les modèles ainsi obtenus sont similaires à ceux obtenus par la méthode de relaxation numérique, à la différence près que cette dernière fournit un réseau statique, alors que les deux autres simulent des systèmes à une température donnée.

3. PRESENTATION DE L'ÉTUDE

Ce travail se situe dans le cadre de la recherche, effectuée au laboratoire par une dizaine de personnes, concernant la fabrication et l'étude des verres métalliques : élaboration à l'aide de la technique de trempe sur rouleau et de la technique de pulvérisation cathodique, mesure de diffusion des rayons X, résistivité, anisotropie magnétique, positons, etc... Dans ce contexte, les modèles de structures atomiques permettent de mieux définir les notions fondamentales utilisées pour les matériaux amorphes et permettent d'interpréter certains résultats expérimentaux.

Nous présentons dans cette thèse la construction par relaxation numérique et l'analyse d'un modèle de structure compacte amorphe. En ce qui concerne la construction du modèle, l'originalité par rapport aux travaux cités dans la revue bibliographique précédente a été de ne pas se contenter de fabriquer un amas de sphères dures relaxées, mais d'étudier s'il est possible d'obtenir une structure aux caractéristiques reproductibles. En effet, les configurations atomiques que l'on peut construire par relaxation numérique ont, certes, une structure amorphe, mais cette structure est-elle différente suivant les paramètres de la construction - configurations initiales, conditions aux limites - ou au contraire, pour des interactions atomiques données, chacune des configurations est-elle une réalisation particulière d'un même état amorphe ? Ce point est important car, dans le

premier cas, on ne peut définir le modèle que par la donnée de toutes les coordonnées atomiques (ou encore par la description détaillée de sa construction, en particulier la liste de toutes les instructions du programme), alors que dans le second cas, le modèle est défini par les interactions atomiques et a une portée beaucoup plus générale. La revue de Finney [019] montre à l'évidence que la situation demandait à être clarifiée. Une réponse devait également être donnée à la question de la valeur de la densité atomique que l'on obtient pour une structure amorphe par relaxation numérique. La revue de Mangin [304, tab. V-2] montre la disparité et les faibles valeurs des densités présentées. Les modèles construits par relaxation numérique sont-ils réellement denses ?

Nous chercherons donc essentiellement à répondre à ces questions dans le **chapitre 1**. Pour cela, nous utiliserons deux potentiels d'interaction différents : le potentiel de paire de Lennard-Jones très souvent employé, et celui construit par Johnson pour reproduire certaines caractéristiques du fer cristallin. Nous avons conscience que l'obstacle essentiel à l'élaboration de modèles qui reproduisent au mieux la réalité est la nécessité de connaître des expressions à la fois simples et réalistes des interactions atomiques. Le problème est complexe, mais certaines voies existent, par exemple par l'intermédiaire de modèles de pseudopotentiels (Hafner [602]) ou de liaisons fortes ([020]), et elles sont à exploiter. Cependant, nous pensons qu'il est utile, dans un premier temps, de dégager les paramètres généraux des structures amorphes, et que pour cela l'utilisation d'interactions atomiques les plus simples possibles est souhaitable. Pour les mêmes raisons, nous croyons également à l'intérêt d'un modèle monoatomique même si les matériaux réels sont pratiquement exclusivement des alliages (pour les exceptions, voir [021] [022] [319]). Dans notre esprit, les configurations que nous obtenons représentent une modélisation (bonne ou mauvaise, cela reste à discuter) des verres métalliques réels, mais leur structure est une réelle structure amorphe, et donc utile à étudier en tant que référence.

Dans le **chapitre 2**, nous analysons en détail la structure obtenue. Pour cela, nous utilisons les différents outils existants pour décrire les structures désordonnées : polyèdres de Voronoï, sphères interstitielles. Nous proposons également une méthode permettant de décomposer entièrement la structure en unités géométriques simples : les deltaèdres, qui sont des polyèdres n'ayant que des faces triangulaires.

Les techniques de diffraction apportent les renseignements les plus directs sur la structure. Dans le **chapitre 3**, nous présentons un certain nombre de résultats expérimentaux que nous avons obtenus par diffusion de rayons X. Ceci permet de bien mettre en évidence à la fois la grande similitude et les différences existant entre les courbes correspondant à différents verres métalliques. Sans chercher à superposer ces courbes à celles que l'on calcule à partir du modèle, nous verrons qu'elles en sont tout de même très proches.

Il est également indispensable d'étudier d'autres propriétés physiques, peut-être porteuses de moins d'informations directes sur la structure, mais dont il convient de reproduire les principales caractéristiques. Ainsi, le **chapitre 4** est consacré aux propriétés élastiques, et un modèle atomique montre tout son intérêt en permettant d'étudier les mécanismes sous-jacents.

Le **chapitre 5** est également consacré à une propriété physique : la diffusion atomique. Mais, nous nous intéressons là au coefficient de diffusion d'un atome de carbone dans un verre métallique, alors que la valeur expérimentale n'est pas encore déterminée. En effet, c'est également un avantage de la simulation de pouvoir étudier des phénomènes difficilement accessibles à

l'expérience. Bien entendu, ce ne sont pas les valeurs numériques obtenues au prix de grandes simplifications qui importent le plus, mais plutôt les approximations qui peuvent ainsi être suggérées pour interpréter des résultats expérimentaux, ou bien le test "propre", c'est-à-dire exempt de phénomènes parasites, que la simulation peut constituer pour une éventuelle théorie analytique.

Finalement, nous abordons dans le **chapitre 6** les modèles à plusieurs sortes d'atomes. Les verres métalliques sont en pratique des alliages et personne ne doute que les environnements atomiques dans ces matériaux, tant du point de vue de la topologie que de l'ordre chimique, dépendent de la nature des atomes. Cependant, certains auteurs pensent, de plus, que ces environnements locaux sont en réalité identiques aux environnements existant dans une des phases cristallines la plus proche du verre étudié (par exemple, la première qui cristallise lorsqu'on le réchauffe), cela du moins en ce qui concerne les composés du type métal-métalloïde [023] [024] [608] [614]. Pour pouvoir affirmer ou infirmer une telle hypothèse, un certain nombre de résultats expérimentaux et de simulations restent à faire. Pour notre part, nous avons construit un modèle d'alliage $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ par relaxation numérique, sans introduire d'unités structurales a priori, de manière à établir les résultats auxquels conduit cette méthode. Par ailleurs, l'analyse de la structure locale que nous effectuons sur ce modèle est un exemple du type d'informations que l'on est maintenant en droit d'exiger de tout modèle structural.

Chapitre 1

CONSTRUCTION D'UN MODELE DE STRUCTURE AMORPHE

La loi d'la pesanteur est dur', mais c'est la loi.

Georges BRASSENS. Venus Callipyge.

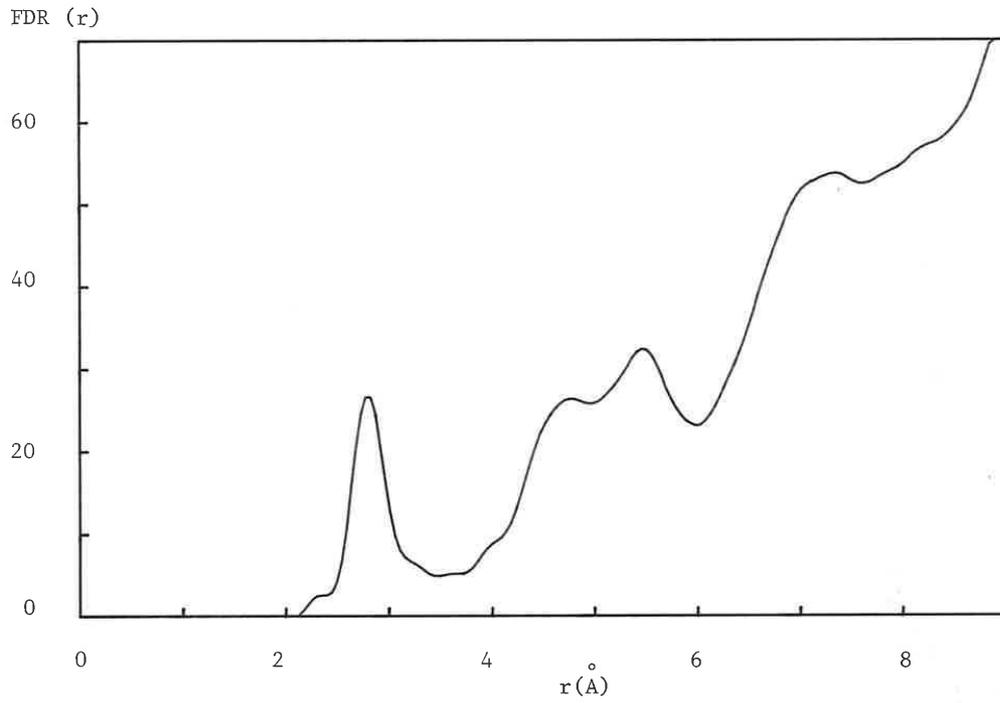


Figure 1.1. Distribution des distances interatomiques déduites d'une expérience de diffusion de rayons X dans l'alliage $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ amorphe.

1. CONSTRUCTION D'UN MODELE DE STRUCTURE AMORPHE

INTRODUCTION

Lors de la construction d'un modèle pour les verres métalliques, on cherche d'abord à reproduire les quelques caractéristiques simples de leur structure, typiquement : i) des distances interatomiques qui ne prennent pas des valeurs discrètes comme dans un réseau cristallin, mais qui se répartissent suivant une distribution continue (figure 1.1) ; ii) une densité légèrement plus faible, mais comparable à celle de l'état cristallin [101] [102].

Les modèles d'empilements irréguliers de sphères dures ont permis de progresser dans cette direction. Malheureusement ceux-ci présentent toujours une densité considérée comme trop faible. Une compacité de 0,6366 (rapport du volume total des sphères sur le volume dans lequel elles se trouvent) a été atteinte [103] [104], mais ceci semble être une limite supérieure, alors que 0,69-0,71 serait plus en accord avec les résultats expérimentaux [105] [106]. Ainsi l'interdiction de s'interpénétrer, imposée aux atomes dans de tels empilements, constitue une contrainte trop forte pour être réaliste.

Nous la supprimons en laissant ces sphères relaxer, c'est-à-dire en leur permettant de s'interpénétrer légèrement. De tels rapprochements sont énergétiquement défavorables, mais sont largement compensés par le gain d'énergie dû aux réorganisations alors possibles.

Dans ce chapitre 1, nous présentons et discutons la construction d'un tel modèle de sphères relaxées, caractérisé par les paramètres suivants : la distribution des distances interatomiques, la densité et l'énergie potentielle par atome.

Notons qu'il convient aussi de vérifier cette propriété non explicite mais importante qu'est le remplissage de tout l'espace par la structure proposée. Ainsi, un modèle constitué d'une ou plusieurs cellules de petites tailles, faisant apparaître des distances interatomiques correspondant aux divers maximums des distributions expérimentales, reste incomplet si l'on ne donne pas les règles de juxtaposition de ces cellules et les déformations permises. Pour notre part, nous avons cherché à faire des modèles dont les tailles ne sont limitées que par des raisons matérielles (temps nécessaire, compte tenu des capacités de l'ordinateur), mais qui conceptuellement peuvent être aussi grands que désirés. Le problème ainsi posé est plus : "comment obtenir un réseau non périodique qui ait une densité comparable à celle des cristaux compacts ?", plutôt que : "comment reproduire la distribution des distances interatomiques d'un matériau amorphe ?". Le fait qu'en essayant de résoudre la première question, nous obtenons des distributions de distances caractéristiques des verres métalliques, justifie cette approche.

1.1. METHODE DE RELAXATION NUMERIQUE

1.1.1. Description

La relaxation numérique consiste à exprimer l'énergie potentielle d'un système de particules en fonction de variables qui sont principalement les coordonnées de chacune des particules, et à obtenir, à partir d'une configuration initiale, une configuration finale qui corresponde à un minimum de cette énergie.

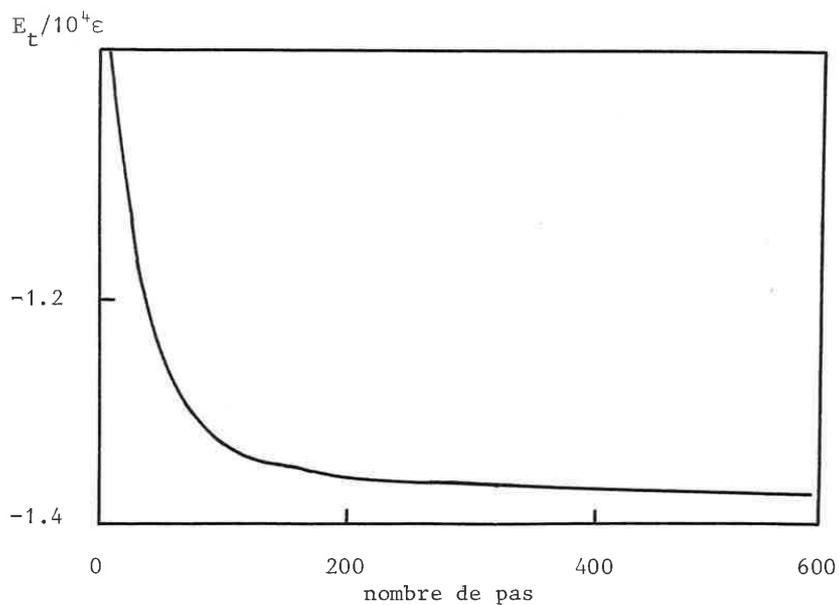


Figure 1.2. Evolution de l'énergie totale E_t au cours d'une relaxation numérique. Un pas correspond à un calcul du gradient de E_t et à un déplacement de tous les atomes.

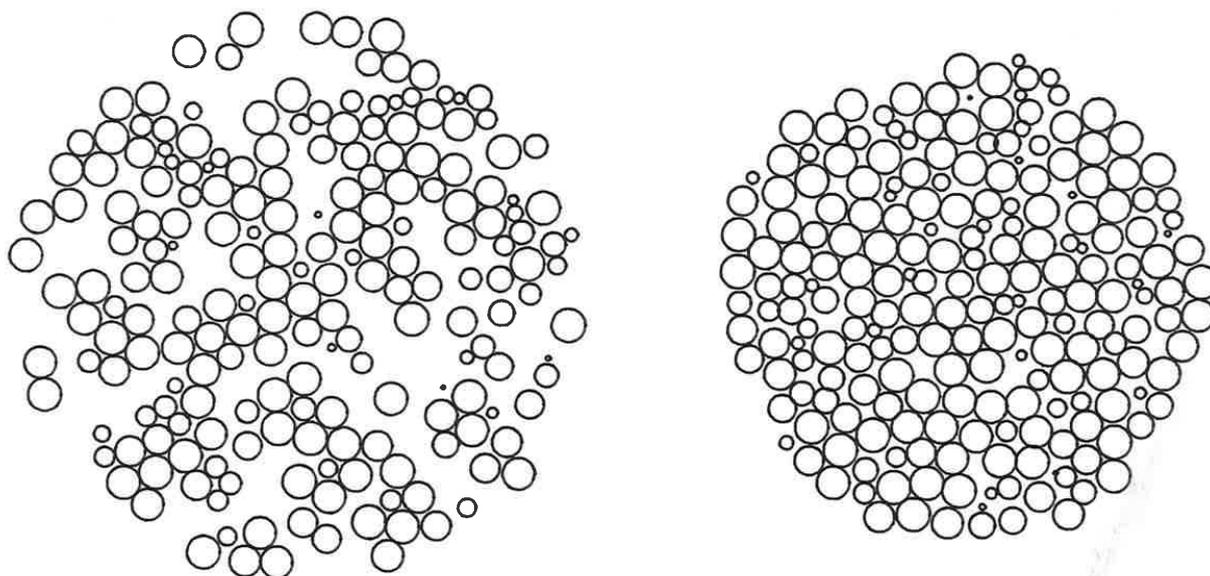


Figure 1.3. Configurations initiale et finale correspondant à la relaxation numérique d'un amas de 2 000 atomes. La figure représente des sections passant par le centre de l'amas et coupant des sphères centrées sur chaque atome et de diamètre σ , égal à la distance interatomique dans le réseau CFC.

C'est la complexité de cette fonction énergie qui nécessite l'utilisation d'un ordinateur. La minimisation d'une fonction est un problème d'analyse numérique classique, mais dans notre cas le grand nombre de variables - quelques milliers - exige l'écriture d'un programme particulièrement efficace. Par contre, nous bénéficions d'une circonstance favorable : nous ne cherchons pas le minimum absolu (cristal stable), mais des minimums locaux (états métastables).

Le point de départ d'une relaxation numérique est une configuration de N atomes, qui peut être, par exemple, celle d'un modèle de sphères dures, ou simplement celle de positions atomiques tirées au hasard.

On considère habituellement que les atomes interagissent avec un potentiel de paire $\phi(r)$ fonction de la distance interatomique r , mais la méthode s'applique parfaitement avec des interactions plus complexes.

L'énergie potentielle totale E_t s'écrit alors :

$$E_t = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}}^{N,N} \phi(r_{ij}) \quad (1.1)$$

où r_{ij} est la distance entre l'atome i et l'atome j .

Nous minimisons cette énergie E_t en faisant évoluer la structure par une procédure qui, à chaque pas, déplace tous les atomes. La direction des déplacements est déterminée à l'aide du gradient de E_t et des directions des pas précédents (méthode du gradient conjugué). L'amplitude des déplacements est celle qui minimise E_t le long de cette direction (méthode de plus profonde descente). Des tests permettent de stopper la procédure lorsque le gradient de E_t , les déplacements atomiques et les écarts d'énergie prennent des valeurs suffisamment faibles, impliquant que l'évolution de la structure est devenue négligeable.

La méthode est illustrée par les figures 1.2 et 1.3, et les détails en sont décrits dans l'annexe A.

1.1.2. Choix des conditions aux limites

Le nombre d'atomes que l'on peut traiter est lié à la capacité de l'ordinateur. L'évolution de l'informatique est telle que l'on est passé en quelques années de modèles de billes dans des sacs à la simulation de quelques centaines et maintenant quelques milliers d'atomes. Ce nombre va bien entendu continuer à croître. Si l'on est loin de l'idéal 10^{23} , il permet de traiter convenablement un certain nombre de problèmes, à condition d'étudier des grandeurs dont les corrélations interviennent sur des distances plus petites que la taille de l'amas. La structure locale des verres métalliques se prête donc bien à ce genre de calcul.

Tableau 1.1. Réseau cubique à faces centrées ;
Nv est le nombre d'atomes dans une sphère de rayon R centrée sur un atome origine.
Ns est le nombre d'atomes dans la couche extérieure d'épaisseur égale à une distance interatomique (notée σ).

R / σ	Nv ($r \leq R$)	Ns ($R-\sigma < r \leq R$)
0	1	1
1	13	12
2	55	42
3	177	122
4	381	204
5	767	386
6	1289	522
7	2093	804
8	3055	962
9	4321	1266
10	5979	1658
11	7935	1956
12	10185	2250

i) Conditions de bord libre

Pour apprécier ce que représente un amas de 1 000 à 2 000 atomes, considérons le réseau cubique à faces centrées (CFC) de distance interatomique σ . De ce réseau compact, nous extrayons un *amas sphérique* centré sur un atome, c'est-à-dire que nous ne conservons que les atomes dont la distance r à l'atome central est inférieure ou égale à R donnée. Le tableau 1.1 donne pour les valeurs de R multiples de σ , le nombre d'atomes de cet amas. Pour $R = 5\sigma$, il possède 767 atomes, et autant sont à la surface ($4\sigma < r \leq 5\sigma$) qu'en volume ($r \leq 4\sigma$). Si l'on considère qu'un atome n'est vraiment dans le coeur de l'amas que s'il est au moins à deux distances interatomiques de la surface, il n'en reste plus que 177. Pour $R = 7\sigma$, on a 2 093 atomes dont 38 % en surface. 37 %, soit 767 sont à plus de 2 distances interatomiques du bord. Nous voyons que pour ces tailles d'amas les atomes de coeur ne sont pas très nombreux, mais forment une population statistique suffisante. Cependant, une fraction importante d'un tel amas est constituée par des atomes de surface. Une façon de tourner la difficulté consiste à utiliser des conditions périodiques.

ii) Conditions périodiques

Dans ce cas les atomes sont placés dans une boîte parallélépipédique, généralement cubique, avec des conditions périodiques aux limites. Ainsi, pour une périodicité cubique de paramètre L , à un atome de coordonnées (x, y, z) , correspond un atome image de coordonnées $(x + nL, y + mL, z + pL)$ pour tous les triplets d'entiers (n, m, p) .

Il y a deux façons d'interpréter cette construction : soit on considère que l'on a un espace torique [107] : en allant toujours dans la même direction on peut revenir à son point de départ et faire ainsi un circuit ; soit on considère que l'on a un cristal infini, défini par la périodicité et le motif de l'immense maille que représente la boîte. Les deux représentations sont équivalentes : la première correspond plus à ce qu'il se passe lors d'une relaxation numérique lorsque, un atome sortant par un côté de la boîte, on le fait réapparaître par le côté opposé ; la seconde s'impose lorsque l'on étudie la distance parcourue par un atome interstitiel diffusant dans un modèle (cf. chapitre 5).

A cause de cette périodicité l'amas n'a plus de bord et, contrairement au cas non périodique, tous les atomes sont représentatifs du coeur du matériau.

Dans les cas que nous avons considérés, les boîtes périodiques sont cubiques, de côté L et la portée r_c du potentiel est toujours inférieure à $L/2$ de manière à ce qu'un atome qui interagit avec un autre, ne puisse pas interagir avec les images périodiques de celui-ci.

De manière à permettre des *variations de volume*, L est également considéré comme une variable de l'énergie potentielle E_t . A chaque pas de la relaxation numérique la taille L et les coordonnées atomiques varient, modifiant ainsi densité et structure. Cette procédure est décrite plus précisément en annexe B.

Bien sûr, de même que la surface dans un amas sphérique isolé induit des modifications de structure locale dans son voisinage, les conditions périodiques peuvent influencer la structure, par interférence entre la taille de la boîte et les distances interatomiques. Là encore, pour fixer les idées, utilisons le réseau cubique faces centrées, mais considérons cette fois-ci un cube

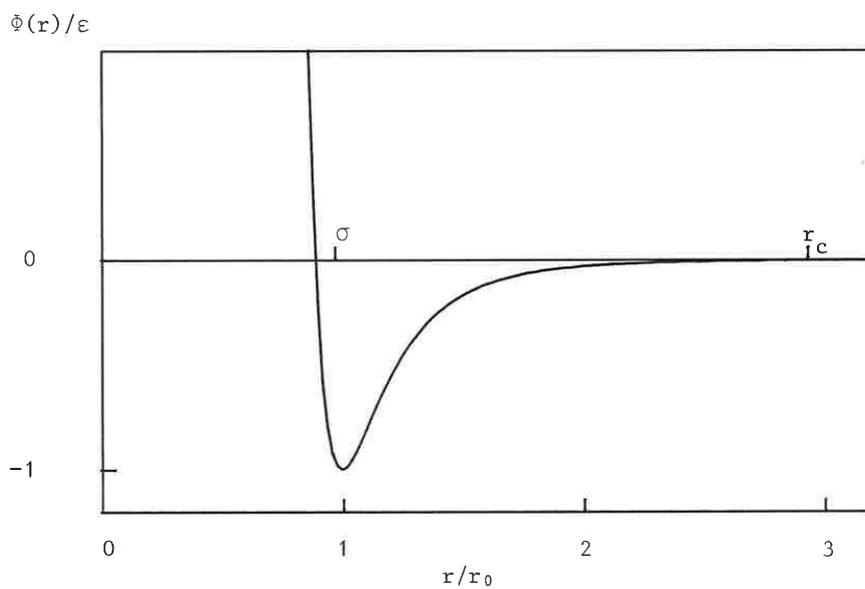


Figure 1.4. Potentiel de Lennard-Jones :

$$\Phi(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

r_c est la distance de coupure utilisée.

σ est la distance interatomique dans le réseau CFC stable avec ce potentiel.

contenant plusieurs mailles et constituant ainsi la maille d'un surréseau du CFC. Dans un cube ayant 7 mailles par côté, il y a $N = 4 \times 7^3 = 1\,372$ atomes et la longueur du côté est $L = 7\sqrt{2}\sigma \approx 10\sigma$: pour ce nombre d'atomes, il existe un ordre de grandeur entre la période et la distance interatomique, et les distorsions induites doivent donc être faibles.

On peut bien sûr imaginer d'autres types de conditions aux limites, par exemple en entourant les atomes que l'on relaxe par une zone d'atomes fixes. Nous avons utilisé cette possibilité lors de l'étude du coeur d'une dislocation, la théorie élastique donnant la position des atomes loin du coeur [621]. Il est également possible de permettre à cette zone extérieure une déformation homothétique [108] [109].

Conclusions

En conclusion de ce paragraphe, nous dirons que les conditions aux limites posent un problème a priori important, mais dont on peut atténuer beaucoup les effets lorsque le nombre d'atomes est de l'ordre du millier.

Dans le cas d'un modèle avec des conditions de bords libres il ne faut considérer que la partie centrale pour exclure les atomes ayant un environnement plus caractéristique d'une surface que d'un échantillon massif. Pour cette raison il est en général préférable d'utiliser les conditions périodiques. Nous avons pour notre part utilisé et les conditions périodiques et les bords libres. Nous pouvons ainsi vérifier que les résultats identiques obtenus dans les deux cas, sont indépendants de ces conditions (voir 1.2.5).

1.2. MODELE ET REPRODUCTIBILITE DES PROPRIETES MACROSCOPIQUES

1.2.1. Potentiel de Lennard-Jones

Un des potentiels d'interaction largement utilisés en simulation et pour d'autres travaux théoriques est le potentiel de Lennard-Jones [110] :

$$\Phi(r) = \frac{\epsilon}{n-m} \left[m \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - n \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right] ; n > m \quad (1.2)$$

Le choix le plus courant pour les paramètres (n,m) est (12,6). Ce potentiel de paire, représenté sur la figure 1.4, est constitué d'une partie attractive en r^{-6} représentant des interactions de Van der Waals (dipole induit/dipole) et d'une partie répulsive en r^{-12} de justification empirique. Ces deux termes s'équilibrent à la distance r_0 , en un minimum valant $-\epsilon$. Nous avons choisi ce potentiel à cause de sa simplicité analytique, parce que c'est un potentiel de référence, et parce qu'en favorisant les structures denses [111] il réalise bien la propension des métaux à former des réseaux compacts. La configuration stable avec ce potentiel est le réseau CFC.

Pour pouvoir l'utiliser aisément, nous l'avons tronqué à environ 3 distances interatomiques ; plus précisément le potentiel employé est :

$$\phi(r) = \begin{cases} \epsilon[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6] & \text{pour } r < r_c \\ 0 & \text{pour } r \geq r_c \end{cases} \quad (1.3)$$

où $r_0 = 1,027\sigma$ de manière à ce que le réseau CFC de distance interatomique σ reste stable dans ce potentiel.

Les premiers voisins sont à une distance où ϕ est répulsif ($\sigma < r_0$), et les voisins d'ordre supérieur à des distances où ϕ est attractif ($r_0 < \sqrt{2}\sigma < \sqrt{3}\sigma < \dots < r_c$). La distance de coupure, $r_c = 3,00416\sigma$, est suffisamment grande pour que ϕ reste un potentiel à longue portée. Nous avons choisi r_c légèrement différente de 3σ , qui est une distance caractéristique du CFC. En effet, les distributions de Dirac des distances interatomiques dans le CFC entraîneraient des perturbations numériques au cours d'une relaxation avec un potentiel tronqué à 3σ exactement (la valeur non "arrondie" de r_c vient de ce que c'est initialement $r_c^2 = 9,025\sigma^2$ qui a été choisi).

Les tests d'arrêt de la procédure de relaxation interviennent pour des écarts relatifs de l'énergie totale entre deux pas égaux à :

$$\Delta E_t / E_t \cong 10^{-7}$$

ce qui correspond à des déplacements :

$$\Delta r \cong 10^{-7}\sigma$$

et une force quadratique moyenne :

$$F = (N^{-1} \sum_k^N f_k^2)^{1/2} < \frac{1}{10} \frac{\epsilon}{\sigma}$$

où f_k est la force sur l'atome k .

1.2.2. Paramètres de caractérisation

Pour caractériser les configurations atomiques obtenues, nous allons nous limiter aux trois grandeurs physiques suivantes :

i) *l'énergie moyenne par atome*, E :

$$E = E_t / N \quad (1.4)$$

où E_t est l'énergie potentielle totale (relation (1.1)) et N le nombre d'atomes.

ii) *la densité réduite (la compacité), γ_0* :

Si $V_t = L^3$ est le volume de l'échantillon le *volume atomique moyen* V est :

$$V = V_t/N \quad (1.5)$$

et la *densité atomique* ρ_0 :

$$\rho_0 = 1/V \quad (1.6)$$

La distance interatomique σ du CFC stable avec le potentiel $\Phi(r)$ étant l'unité de longueur, la valeur de ρ_0 dépend de celle de σ . Il est plus pratique de définir une *densité réduite* par :

$$\gamma_0 = V_S/V \quad (1.7)$$

où V_S est le volume d'une sphère de diamètre σ . Ainsi définie, γ_0 se confond avec la *compacité* dans le cas d'un amas de sphères dures et vaut 0,74 dans le cas du CFC. Nous nous permettons d'insister sur cette définition de la densité car la valeur de celle-ci est très sensible au choix de l'échelle des longueurs (fixées ici par l'intermédiaire de σ). Ainsi, il est souvent difficile de comparer les valeurs données dans la littérature faute de définition précise.

iii) *la fonction réduite de corrélation de paires, $g(r)$* :

$dm(r)$ étant le nombre de distances interatomiques comprises entre $r - \frac{dr}{2}$ et $r + \frac{dr}{2}$, la distribution des distances interatomiques par atome et par unité de longueur, appelée *fonction de distribution radiale* (FDR), vaut :

$$FDR(r) = 2dm(r)/Ndr = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (1.8)$$

$\rho(r) = \rho_0 g(r)$ s'appelle la *fonction de corrélation de paires*. $g(r)$ tend vers 1 quand r tend vers l'infini. Pour les calculs de $g(r)$, l'élément différentiel dr est remplacé par un petit intervalle $\Delta r = 0,02\sigma$. Une description plus détaillée de ces fonctions est faite dans le cadre du formalisme des fonctions d'interférence (§ 3.1).

D'autres paramètres structuraux seront présentés dans le second chapitre.

1.2.3. Configurations initiales

L'énergie totale E_t est une fonction des $3N$ coordonnées atomiques. Dans l'espace à $3N+1$ dimensions où les variables sont : $(e, x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$, (x_i, y_i, z_i) étant les coordonnées de l'atome i , elle représente une (hyper-) surface (variété de dimension $3N$) définie par :

$$e = E_t(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad (1.9)$$

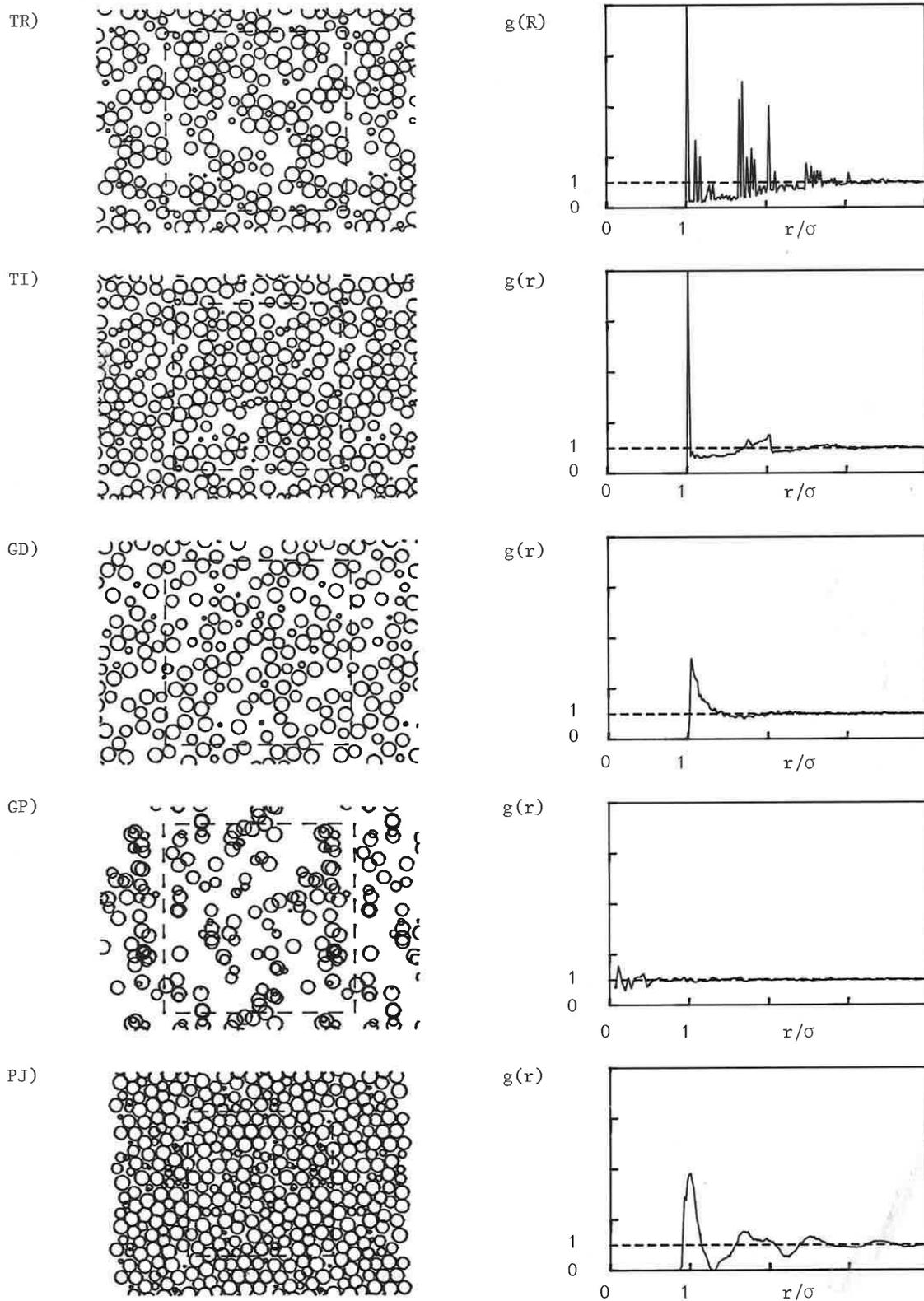


Figure 1.5. Sections et fonctions de corrélation de paires des configurations utilisées comme états initiaux pour la relaxation numérique. Les atomes sont représentés pour les sections par des sphères de diamètre σ et les traits pointillés correspondent aux boîtes périodiques.

Cette surface complexe possède de nombreux minimums, correspondant par exemple au réseau CFC (pour N assez grand), à l'hexagonal compact, ou encore à ces mêmes structures mais avec des défauts cristallins. Elle possède aussi une grande variété de cols. On peut donc imaginer que si l'on part de points différents sur cette surface, la minimisation va nous conduire vers des minimums locaux fort différents. Nous montrons qu'en réalité, lorsque nous partons de configurations désordonnées et différentes, nous obtenons bien des minimums différents du point de vue microscopique (les atomes ne sont pas aux mêmes endroits), mais se regroupant dans une même classe du point de vue des grandeurs macroscopiques (à l'échelle du modèle). Lorsque l'on part d'un état suffisamment proche du CFC, on atteint bien entendu le CFC (voir § 1.2.6).

De manière à mettre ceci en évidence, nous présentons ici 5 structures très distinctes. Trois sont des empilements de sphères dures de diamètre σ , l'une est un ensemble de points complètement désordonnés et la dernière est un modèle de sphères relaxées dans un autre potentiel. Des sections et les fonctions $g(r)$ sont regroupées dans la figure 1.5.

i) TR ("Tétraèdres Réguliers") - 1 549 atomes - $\gamma_0 = 0,430$:

A partir d'un tétraèdre régulier initial, de nouvelles sphères sont ajoutées quand elles peuvent être mises en contact avec trois autres déjà placées et elles-mêmes en contact. Cette structure et la suivante sont similaires à celles d'Ichikawa [112] et Bletry [113], mais sont construites avec des conditions périodiques.

ii) TI ("Tétraèdres Irréguliers") - 1 549 atomes - $\gamma_0 = 0,538$:

A partir d'un tétraèdre irrégulier initial, de nouvelles sphères sont ajoutées quand elles peuvent être en contact avec trois autres déjà placées (pas forcément en contact).

iii) GD ("Gaz Dense") - 1 379 atomes - $\gamma_0 = 0,352$:

Des sphères dures sont placées une à une, les positions étant fixées par un générateur de nombres aléatoires. Une position n'est conservée que si la sphère n'interpénètre aucune déjà placée. Le tirage est stoppé lorsque l'on ne trouve plus de nouvelles positions après un grand nombre d'essais infructueux (ici 40 000).

iv) GP ("Gaz de Points") - 1 500 atomes - $\gamma_0 = 0,352$:

Les positions sont fixées par un générateur de nombres aléatoires, avec une distribution uniforme. La densité a été choisie égale à celle de GD. (Dans cette configuration des distances interatomiques très petites existent, donnant des contributions très fortes à l'énergie. Pour éviter des dépassements de capacité de l'ordinateur, Φ a été extrapolé linéairement pour ces faibles valeurs non physiques et qui n'existent que pendant les premiers pas de la relaxation).

v) PJ ("Potentiel de Johnson") - 1 379 atomes - $\gamma_0 = 0,678$:

Il s'agit de GD après relaxation avec un autre potentiel (potentiel de Johnson ; cf. § 1.4), mais il n'est considéré ici que comme un état initial possible avant une relaxation avec le potentiel de Lennard-Jones. L'échelle des longueurs a été fixée en égalant les valeurs des positions r_0 des minimums des deux potentiels.

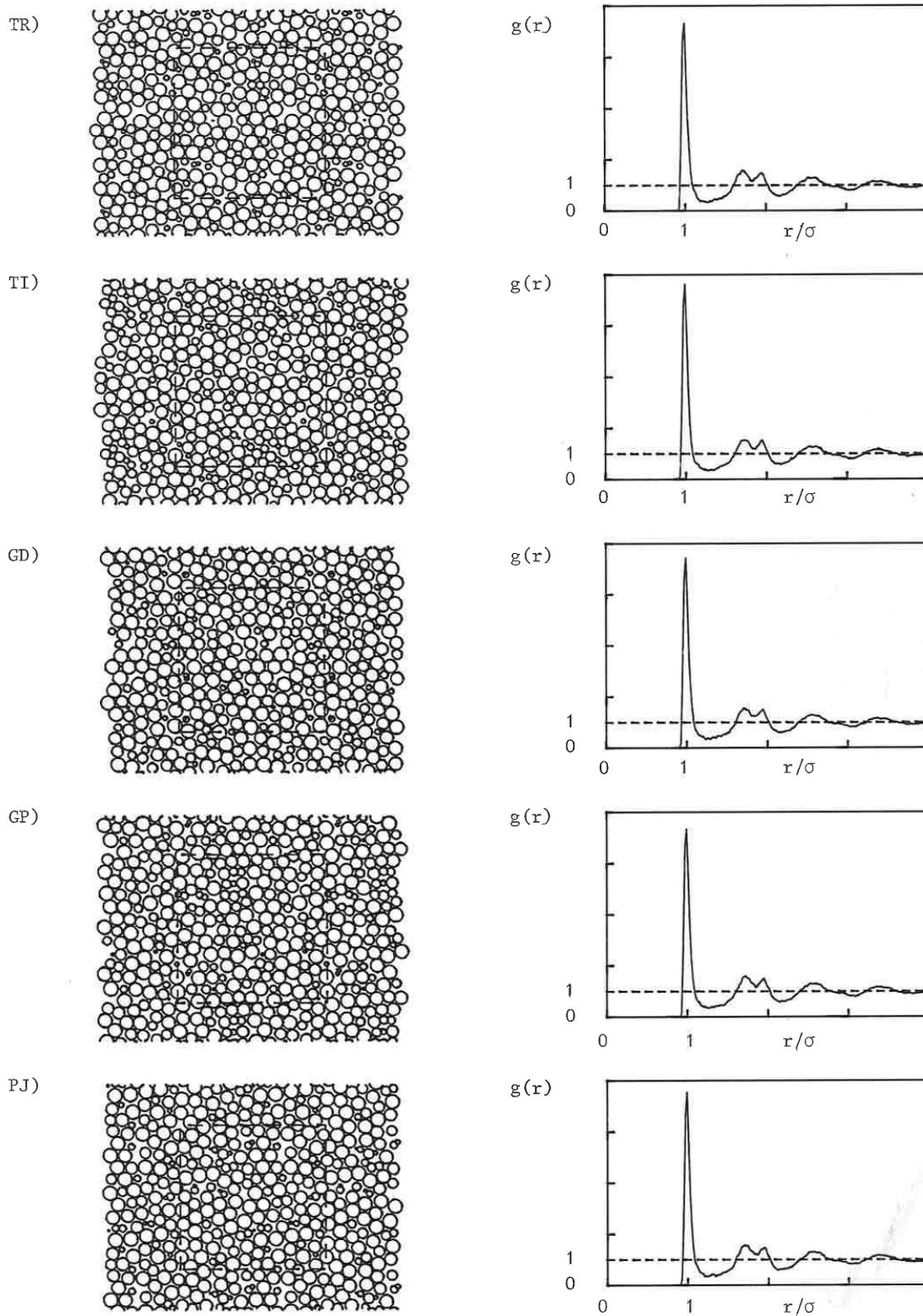


Figure 1.6. Sections et fonctions de corrélation de paires des configurations obtenues après la relaxation numérique des configurations présentées sur la figure 1.5.

1.2.4. Résultats de la relaxation numérique

Des coupes des configurations une fois relaxées sont présentées dans la figure 1.6, ainsi que les fonctions $g(r)$ correspondantes. Nous voyons que :

- i) Les coupes représentent des configurations désordonnées et les fonctions de corrélation de paires $g(r)$ ont l'allure caractéristique de celles des amorphes métalliques : distribution continue, pics larges, épaulement à droite du second pic.
- ii) Les fonctions $g(r)$ et les coupes avant et après relaxation sont très différentes (sauf pour PJ qui était déjà le résultat d'une relaxation ; le changement de potentiel se traduit tout de même sur $g(r)$). Il y a donc eu d'importants réarrangements structuraux pendant la relaxation.
- iii) Pour les différents états relaxés, les $g(r)$ sont par contre semblables. Les différences entre les courbes peuvent être appréciées sur la figure 1.9, où les fluctuations autour de la courbe moyenne sont indiquées.

A partir des valeurs de l'énergie potentielle et de la densité données dans le tableau 1.2 il est possible de faire des remarques identiques :

- i) L'énergie* E est légèrement plus élevée que celle du cristal :

$$(E_{\text{CFC}} - E)/E_{\text{CFC}} = 9 \%$$

Du point de vue de l'énergie potentielle, ces systèmes sont métastables.

* E est calculée avec $\Phi(r)$, le potentiel d'interaction de Lennard-Jones tronqué en r_c (relation (1.3)). Nous pouvons obtenir une estimation de l'énergie E' calculée avec $\phi'(r)$, le potentiel de Lennard-Jones non tronqué, en faisant une approximation de milieu continu pour $r > r_c$. En effet, une manière d'écrire la somme des interactions de paires est la suivante :

$$E' = \frac{1}{2} \rho_0 \int_0^{\infty} \phi'(r) g(r) 4\pi r^2 dr$$

$E' - E$ s'obtient donc en faisant cette intégrale entre r_c et ∞ . Celle-ci peut se calculer simplement en faisant l'hypothèse d'une densité uniforme de particules pour $r > r_c$, c'est-à-dire $g(r) = 1$. On trouve alors :

$$E' = E - 0,346\epsilon\gamma_0$$

ce qui avec les valeurs obtenues $E = -7,64\epsilon$ et $\gamma_0 = 0,70$ donne :

$$E' = -7,88\epsilon$$

Nous avons préféré dans le texte donner la valeur de E plutôt que celle de E' , car c'est pour $\Phi(r)$ que nos configurations finales sont (méta)stables.

Tableau 1,2. Energie E et densité γ_0 des configurations obtenues après relaxation. \bar{x} représente la valeur moyenne et $\sigma(x)$ l'écart type. ϵ est la profondeur du potentiel de paire.

Configurations	E / ϵ	γ_0
TR	-7.625	0.6958
TI	-7.641	0.6968
GD	-7.622	0.6952
GP	-7.642	0.6971
PJ	-7.649	0.6975
\bar{x}	-7.636	0.6966
$\sigma(x)$	0.012	0.0008
CFC	-8.376	0.7405

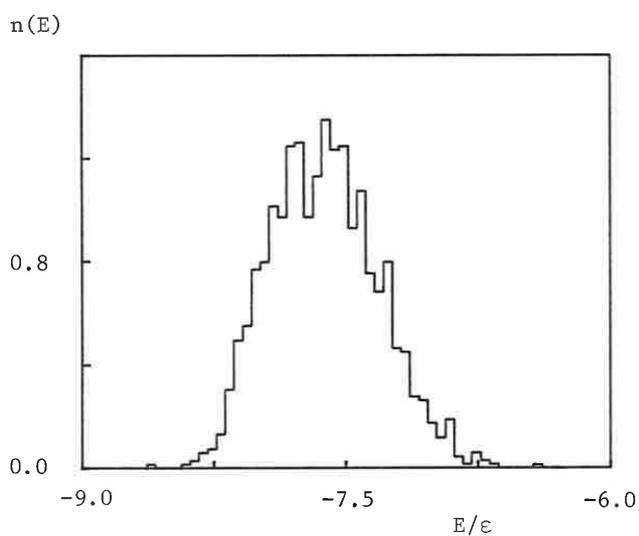


Figure 1.7. Distribution des énergies potentielles atomiques (amas DG après relaxation numérique).

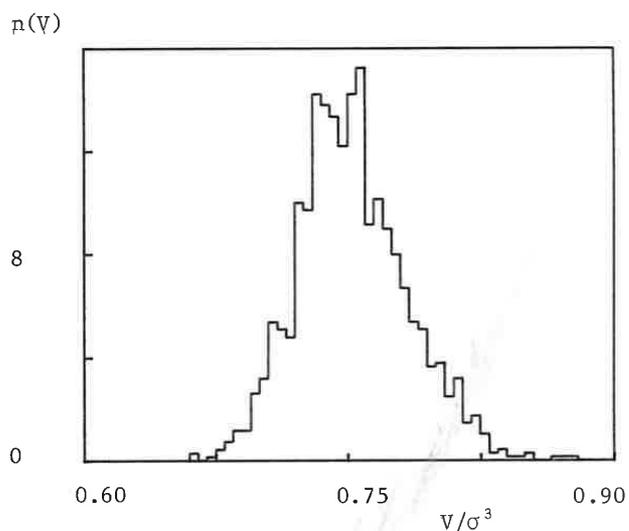


Figure 1.8. Distribution des volumes atomiques (volumes des cellules de Voronoï dans l'amas DG après relaxation numérique).

La densité réduite ("compacité") vaut :

$$\gamma_0 = 0,70$$

c'est-à-dire plus faible de quelques pour-cent de celle du CFC ($\gamma_{0\text{CFC}} = 0,74$) :

$$(\gamma_{0\text{CFC}} - \gamma_0) / \gamma_{0\text{CFC}} = 6 \%$$

ii) Par contre, γ_0 a augmenté par rapport aux amas de sphères dures initiaux et est plus grande que la valeur maximale atteinte par certains auteurs avec des sphères dures :

$$\gamma_{0\text{SD}} = 0,64 \quad [101] [102]$$

iii) Tant pour E que pour γ_0 les valeurs sont comparables d'une configuration à l'autre. Pour préciser ceci, faisons un traitement statistique simple. L'énergie par atome E peut s'écrire :

$$E = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_i \quad (1.10)$$

où E_i est l'énergie de l'atome i :

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \Phi(r_{ij}) \quad (1.11)$$

De la même manière, on peut définir de façon non ambiguë le volume V_i de l'atome i en choisissant la construction de Voronoï (voir § 2.1). Alors :

$$V = 1/\rho_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i \quad (1.12)$$

En supposant que chaque configuration est un échantillon extrait d'un macrosystème, NE et NV peuvent alors être vus comme des sommes de N variables aléatoires, E_i et V_i respectivement, dont les distributions estimées à partir d'un des échantillons, sont présentées sur les figures 1.7 et 1.8. Puisque E et V sont des sommes de variables aléatoires, elles sont elles-mêmes des variables aléatoires, définies sur l'ensemble des configurations. Notons X les grandeurs E ou V et $X(I)$ la valeur de X dans la configuration I .

Les écarts types $\sigma(E_i)$ et $\sigma(V_i)$ des distributions atomiques E_i et V_i , sont déterminés à partir d'une population de N atomes (ici GD relaxée) ; notons X_j les paramètres E_j ou V_j :

$$\sigma(X_i) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N (X_i - \frac{1}{N} \sum_j^N X_j)^2} \quad (1.13)$$

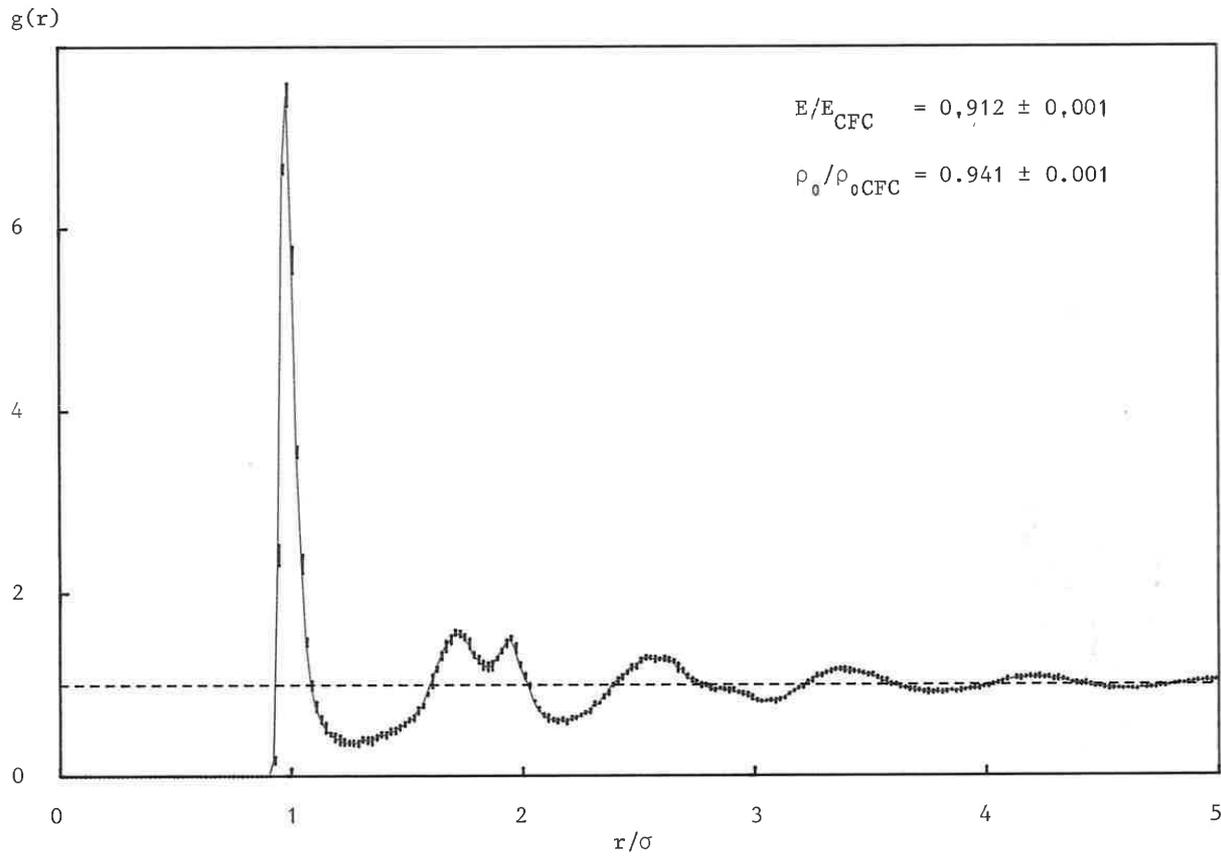


Figure 1.9. Fonction de corrélation de paires $g(r)$, énergie par atome E et densité ρ_0 de la structure a-LJ (structure amorphe, stable avec le potentiel de Lennard-Jones). Les valeurs et les fluctuations de E et ρ_0 d'une part, la courbe et les demi-barres d'erreur de $g(r)$ d'autre part, sont les moyennes et les écarts types calculés sur cinq configurations. σ est la distance interatomique dans le réseau CFC.

Par ailleurs, $\sigma(E)$ et $\sigma(V)$ peuvent être estimés à partir des $n=5$ échantillons présentés :

$$\sigma(X) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_I^n (X(I) - \frac{1}{n} \sum_J^n X(J))^2} \quad (1.14)$$

Si les X_i (V_i ou E_i) étaient N variables aléatoires indépendantes, on aurait :

$$\sigma(X) = \sigma(X_i) / \sqrt{N} \quad (1.15)$$

Bien entendu, elles ne sont pas indépendantes, mais la relation précédente rend possible une comparaison d'ordre de grandeur et permet d'estimer les fluctuations statistiques probables. Nous obtenons :

$$\sigma(E) = 1.2 \cdot 10^{-2} \epsilon \quad \text{et} \quad \sigma(E_i) / \sqrt{N} = 0.8 \cdot 10^{-2} \epsilon$$

$$\sigma(V) = 8.1 \cdot 10^{-4} \sigma^3 \quad \text{et} \quad \sigma(V_i) / \sqrt{N} = 8.3 \cdot 10^{-4} \sigma^3$$

ce qui est extrêmement satisfaisant. La reproductibilité que nous obtenons est celle permise par des fluctuations statistiques.

Les conclusions que nous tirons de cette étude sont donc :

- i) Structure amorphe : les configurations que nous avons construites possèdent bien les propriétés essentielles et caractéristiques d'une structure d'amorphe métallique.
- ii) Indépendance vis-à-vis des configurations initiales. Nous ne retrouvons pas dans les configurations finales, les caractéristiques des configurations initiales. La relaxation numérique n'a donc pas entraîné une simple petite modification des structures de départ, qui aurait seulement consisté à libérer quelques contraintes indésirables introduites à la construction. C'est une complète réorganisation qui s'est produite, imposée par le potentiel d'interaction.
- iii) Reproductibilité : échantillons d'un même état amorphe. Les grandeurs macroscopiques que nous avons étudiées, $g(r)$, E , γ_0 sont identiques dans les configurations obtenues, à des fluctuations près, dont l'ordre de grandeur est celui que l'on obtiendrait en isolant des échantillons différents, d'un même système macroscopique.

Ceci n'exclut pas, bien entendu, l'existence de certaines différences microscopiques, de la même manière que l'on pourrait obtenir une configuration cristalline avec une lacune et une autre sans, ou un réseau CFC avec ou sans faute d'empilement. L'analyse microscopique que nous présentons dans le paragraphe 2.3, et qui confirme au niveau microscopique, la reproductibilité de la structure obtenue, pourrait être la base de la recherche d'éventuelles différences fines entre les configurations.

Sur le plan technique, il apparaît qu'un millier d'atomes est suffisant pour définir ici des grandeurs macroscopiques.

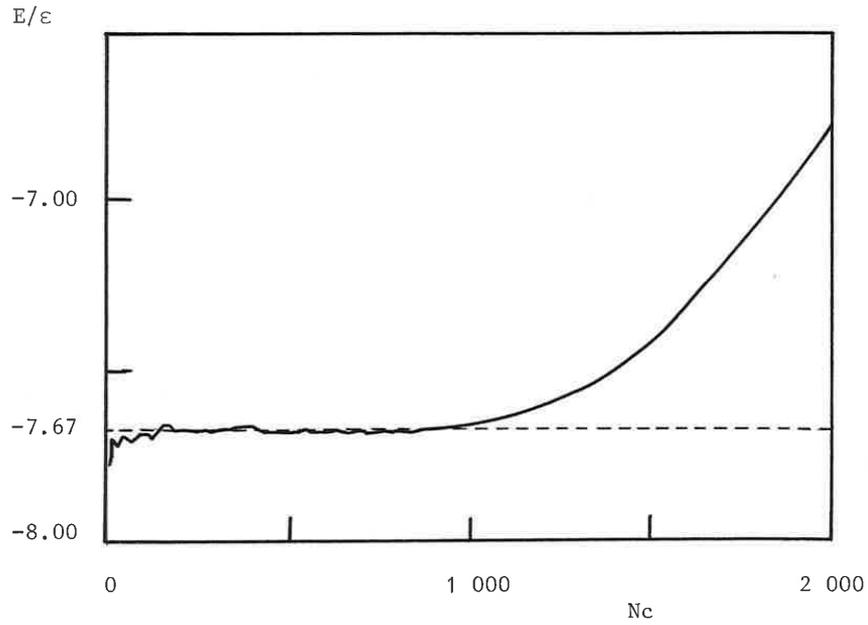


Figure 1.10. Energie moyenne E des N_c atomes les plus proches du centre de l'amas en fonction de N_c . Le plateau de la courbe définit l'énergie par atome du coeur de l'amas. La partie finale correspond à un effet de taille.

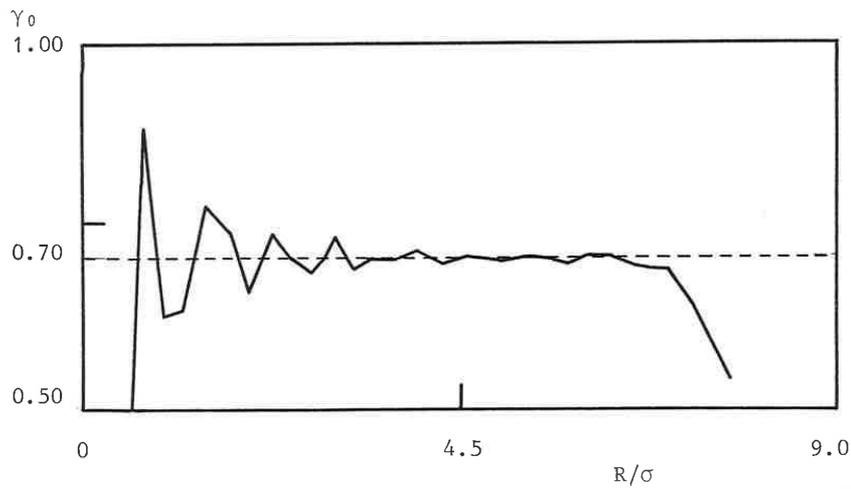


Figure 1.11. Densité γ_0 (compacité), calculée dans une sphère de rayon R concentrique avec l'amas, en fonction de R . Aux petites valeurs de R , les fluctuations observées sont dues à un effet statistique. Le plateau définit la densité correcte. La décroissance finale est due à la rugosité de la surface.

En conclusion, c'est la structure représentée par l'ensemble de ces configurations que nous appelons le modèle de structure compacte amorphe avec interactions de Lennard-Jones et que nous noterons a-LJ. Nous résumons ses caractéristiques sur la figure 1.9 en indiquant les valeurs moyennes et les écarts types trouvés.

1.2.5. Rôle des conditions aux limites

Un calcul d'ordre de grandeur dans le paragraphe 1.1.2 nous a montré que l'influence des conditions aux limites doit être faible. Néanmoins il est bon de montrer que les résultats du paragraphe précédent obtenus avec des conditions périodiques se confirment avec des conditions aux bords libres. Nous présentons donc ici les précautions à prendre et les résultats obtenus.

i) Configurations initiales : nous partons d'un amas de forme sphérique construit par Bletry [113]. 6 700 sphères dures ont été placées de manière à construire un grand nombre de tétraèdres parfaits. La structure est similaire à la configuration TR (§ 1.2.3). A partir de cet amas nous formons 2 amas plus petits en extrayant les 1 000 puis les 2 000 atomes les plus près du centre et que nous appelons TRL1 et TRL2 ("Tétraèdres Réguliers, bords Libres, 1 000 et 2 000 atomes").

ii) Résultats de la relaxation numérique : des coupes de TRL2 avant et après minimisation de l'énergie totale E_t ont été présentées figure 1,3.

Pour calculer E , γ_0 et $g(r)$ il faut maintenant tenir compte de la présence d'une surface libre et pour cela ne considérer ces grandeurs que pour les atomes du centre.

La figure 1.10 représente la fonction :

$$E(N_c) = \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \Phi(r_{ij}) \quad (1.16)$$
$$= \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} E_i$$

où la première somme est restreinte aux N_c atomes les plus près du centre parmi les N atomes de l'amas. Ceci définit l'énergie moyenne pour le coeur de l'échantillon. Pour TRL2, cette courbe présente un plateau jusqu'à $N_c = 600$, correspondant à une valeur $E = -7.67\epsilon$, que nous prenons comme énergie de coeur de l'amas. Pour TRL1 nous trouvons $E = -7.68\epsilon$ avec $N_c = 250$.

Compte tenu de la détermination graphique que l'on fait ici, la valeur de E correspond de façon satisfaisante à la valeur -7.64ϵ obtenue pour le modèle en condition périodique.

Nous calculons γ_0 à partir du nombre n de centres d'atomes dans une sphère de rayon R , concentrique avec l'amas : $\gamma_0 = n\sigma^3/8R^3$. La figure 1.11 représente $\gamma_0(R)$. Dans un large intervalle $\gamma_0(R)$ est constante et nous obtenons : $\gamma_0 = 0.70$ qui correspond à la valeur trouvée en condition périodique.

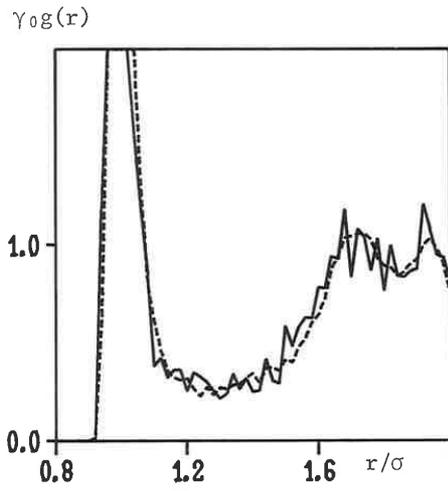


Figure 1.12. Fonctions de corrélation de paires d'un amas avec des conditions périodiques (---- : DG relaxé) et d'un amas avec des bords libres (— : TRL1 relaxé).

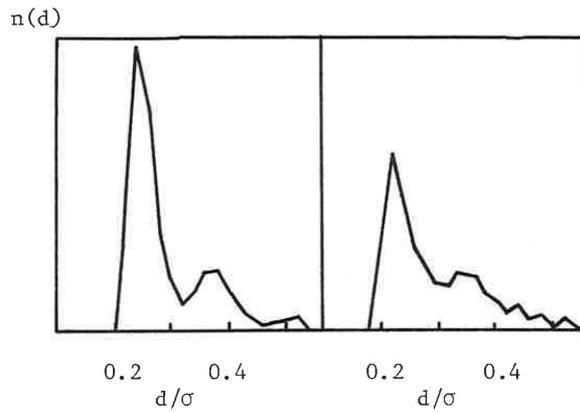


Figure 1.13. Distribution des diamètres des sphères interstitielles d'un amas relaxé avec des conditions de bords libres : dans un volume près de la surface (à gauche) et dans un volume intérieur (à droite).

La figure 1.12 représente la superposition d'une courbe $g(r)$ obtenue en condition périodique à celle obtenue avec un amas sphérique, en comptabilisant les distances interatomiques r_{ij} où l'indice j varie sur les N atomes, et i sur les 150 atomes les plus proches du centre.

En opérant ainsi et en se limitant aux petites valeurs de r , $g(r)$ n'est affectée ni par la géométrie de la surface (qui coupe des paires qui auraient existé sans elle), ni par la différence de structure que la surface peut induire dans son voisinage.

Les courbes se correspondent bien, mis à part les plus larges fluctuations dues au plus petit nombre d'atomes considérés (150 au lieu de 1 379).

iii) Structure de la périphérie : est-elle différente de la structure du centre de l'amas ? Nous développons ici une analyse qui permet de le détecter en utilisant la notion de sites interstitiels, notion que nous présentons plus largement dans la section 2.2. En considérant les atomes comme des sphères de rayon σ , on définit les sites interstitiels par les sphères que l'on peut introduire en contact avec quatre atomes, sans qu'elles n'interpénètrent aucun atome de l'amas. Si plusieurs de telles sphères se recouvrent les unes les autres, seule la plus grande est conservée.

Considérons les amas TRL1 et TRL2 relaxés et classons les atomes par rapport à leur distance au centre. La première distribution présentée sur la figure 1.13 est celle des diamètres des sphères interstitielles trouvées parmi les 500 derniers atomes de TRL1 (1 000 atomes), et donc situés près de la surface. De TRL2 (2 000 atomes, même structure initiale) nous extrayons les 1 000 atomes centraux et faisons le même calcul que précédemment ; mais cette fois-ci, les atomes de 501 à 1 000 sont des atomes caractéristiques de l'intérieur d'un amas. Nous obtenons la deuxième distribution.

La comparaison de ces deux distributions montre que le pic au niveau des petits diamètres est favorisé dans la région en surface. Or, ce pic correspond à la taille d'un site tétraédrique (tétraèdre parfait de côté σ : $d = 0.225\sigma$). Il semble donc qu'il y ait un effet de surface favorisant les tétraèdres, comparable à ce qui se passe pour un amas de 13 atomes, dont l'état stable est formé de 20 tétraèdres (icosaèdre) [111].

iv) Conclusions :

- A condition de ne considérer que la partie centrale des amas avec une surface libre, nous retrouvons les mêmes résultats que pour les amas en condition périodique.
- A cause du plus petit nombre d'atomes "utiles", et également de la plus grande complexité nécessaire pour déterminer les caractéristiques des amas à bord libre, la précision est moins bonne qu'en condition périodique.

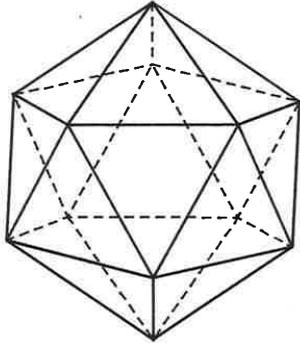


Figure 1.14. Icosaèdre ; un des cinq solides réguliers (Platoniciens) ; douze sommets, vingt faces triangulaires et six axes de symétrie 5.

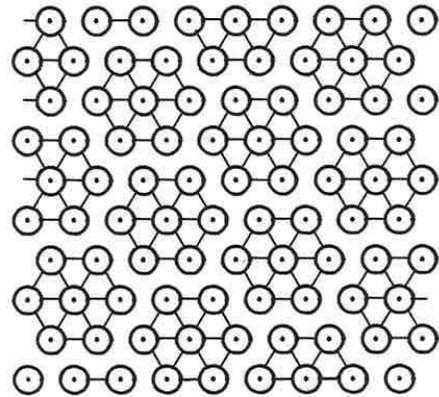
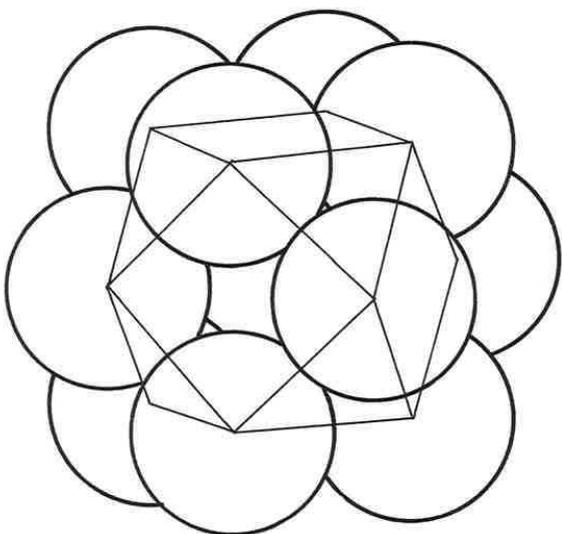
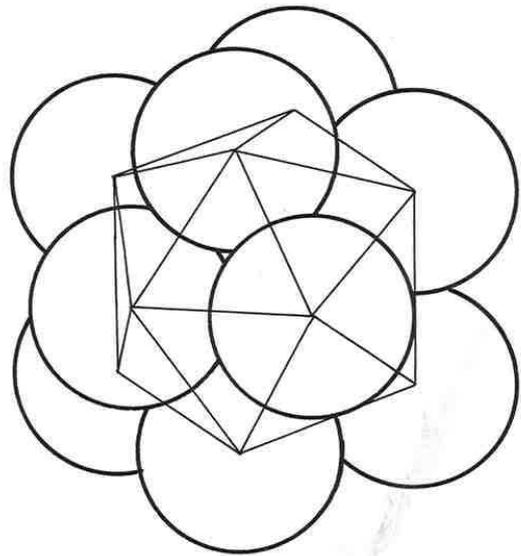


Figure 1.15. Schéma montrant comment, à deux dimensions, le réseau triangulaire peut se décrire à l'aide d'un surréseau où à chaque noeud est associé un atome et sa couronne de six voisins.



CUBOCTAEDRE



ICOSAEDRE

Figure 1.16. Cellule des premiers voisins du réseau CFC (cuboctaèdre) et cellule icosaédrique. On passe de l'une à l'autre en rapprochant les atomes le long d'une des diagonales de chaque face carrée du cuboctaèdre.

1.2.6. Relaxation de configurations à caractère cristallin

i) Réseaux denses d'icosaèdres

Nous avons vu dans le paragraphe 1.2.4 qu'à partir de configurations initiales désordonnées différentes, nous avons toujours obtenu l'état amorphe. Néanmoins, il doit exister des états initiaux qui, par relaxation numérique, tendent vers le cristal. En effet, nous présentons ici une classe de configurations atomiques qui, suivant les cas, tendent soit vers la structure amorphe, soit vers la structure CFC.

Description du réseau

Vu l'importance que représente l'icosaèdre (figure 1.14) parmi les notions utilisées pour décrire la structure des verres métalliques, nous avons construit des amas denses formés d'un grand nombre d'unités atomiques icosaédriques.

Pour cela, considérons le réseau cubique à faces centrées et prenons comme unité de longueur le paramètre de maille α . Soit \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} , trois vecteurs orthonormés correspondant aux axes cubiques. Les trois vecteurs fondamentaux qui définissent la maille élémentaire du CFC sont donc :

$$\mathbf{u} = \frac{1}{2} \mathbf{i} + \frac{1}{2} \mathbf{j} \quad ; \quad \mathbf{v} = \frac{1}{2} \mathbf{j} + \frac{1}{2} \mathbf{k} \quad ; \quad \mathbf{w} = \frac{1}{2} \mathbf{i} + \frac{1}{2} \mathbf{k} \quad (1.17)$$

Les sites du réseau CFC sont donc définis par les vecteurs \mathbf{r} suivants :

$$\mathbf{r} = m\mathbf{u} + n\mathbf{v} + p\mathbf{k} \quad ; \quad (m, n, p) \in \mathbb{Z}^3 \quad (1.18)$$

Définissons maintenant un surréseau du CFC par l'ensemble des vecteurs $m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ où :

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \frac{3}{2} \mathbf{i} + \frac{1}{2} \mathbf{j} \\ \mathbf{b} &= \frac{3}{2} \mathbf{j} + \frac{1}{2} \mathbf{k} \\ \mathbf{c} &= -\frac{1}{2} \mathbf{i} + \frac{3}{2} \mathbf{k} \end{aligned} \quad (1.19)$$

Le réseau CFC peut alors être décrit par le surréseau, où à chacun des noeuds est associé un site CFC et sa cellule de premiers voisins (figure 1.15). En d'autres termes, il est défini par l'ensemble des vecteurs \mathbf{r} tels que :

$$\mathbf{r} = \mathbf{f}_i + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad ; \quad (m, n, p) \in \mathbb{Z}^3 \quad (1.20)$$

où $\mathbf{f}_0 = (0, 0, 0)$; et où les \mathbf{f}_i ($i = 1, \dots, 12$) définissent les 12 premiers voisins CFC, leurs composantes étant toutes les permutations de $(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 0)$ (sommets d'un cuboctaèdre). L'annexe C donne la démonstration de ce point.

Tableau 1.3. Coordonnées, dans un repère orthonormé, des atomes formant une cellule icosaédrique (e_i) et CFC (f_i). $u_0 = 1/2$; $u_1 = 1/(2\sqrt{2})$; $u_2 = (1 + \sqrt{5})/(4\sqrt{2})$.

e_1	u_2	u_1	0	f_1	u_0	u_0	0
e_2	0	u_2	u_1	f_2	0	u_0	u_0
e_3	$-u_1$	0	u_2	f_3	$-u_0$	0	u_0
e_4	0	$-u_2$	u_1	f_4	0	$-u_0$	u_0
e_5	u_2	$-u_1$	0	f_5	u_0	$-u_0$	0
e_6	0	u_2	$-u_1$	f_6	0	u_0	$-u_0$
e_7	$-u_2$	u_1	0	f_7	$-u_0$	u_0	0
e_8	$-u_2$	$-u_1$	0	f_8	$-u_0$	$-u_0$	0
e_9	0	$-u_2$	$-u_1$	f_9	0	$-u_0$	$-u_0$
e_{10}	u_1	0	$-u_2$	f_{10}	u_0	0	$-u_0$
e_{11}	u_1	0	u_2	f_{11}	u_0	0	u_0
e_{12}	$-u_1$	0	$-u_2$	f_{12}	$-u_0$	0	$-u_0$

Tableau 1.4. Caractéristiques des différents réseaux denses d'icosaèdres.

configurations	R	E initiale/ ϵ	E/ ϵ	ν_0	état final
S_1	telle que E initiale petite	-6.3	-8.4	0.74	CFC
S_2	telle que E initiale grande	47000.	-7.6	0.70	amorphe
S_3	telle que E initiale intermédiaire	61.	-7.6	0.70	amorphe
S_4	0.3 rad autour de (1,1,1)	2.9	-8.3	0.74	CFC
S_5	0.5 rad autour de (1,1,1)	260.	-8.3	0.74	CFC
S_6	0.63 rad autour de (1,1,1)	1100.	-8.3	0.74	CFC
S_7	$\pi/2$ rad autour de (3,0,1)	100.	-7.5	0.70	amorphe
S_8	1 rad autour de (3,0,1)	26000.	-8.3	0.74	CFC
S_9	0.5 rad autour de (3,0,1)	310.	-7.6	0.70	amorphe
CFC			-8.38	0.74	
amorphe			-7.64	0.70	

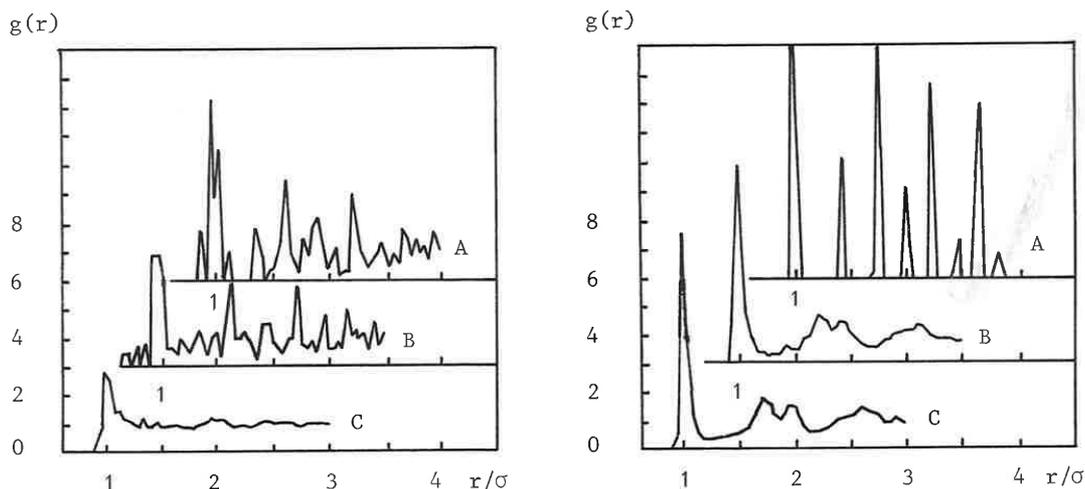


Figure 1.17. Fonctions de corrélation de paires dans différents états initiaux et relaxés. Réseaux denses d'icosaèdres tendant vers le réseau CFC (A) ou vers le réseau amorphe (B). Référence : gaz dense (C).

Nous pouvons donc représenter le réseau CFC comme un empilement de cellules de 13 atomes. Il est alors facile d'imaginer que l'on puisse remplacer la couche cuboctaédrique de premiers voisins autour de chaque point du surréseau, par une couche icosaédrique de 12 atomes (figure 1.16). De cette manière nous construisons un nouvel ensemble de points en bijection avec le réseau CFC. Bien entendu, pour définir complètement ce nouveau réseau il convient de préciser l'orientation dans l'espace des cellules icosaédriques.

Nous définissons donc un *réseau dense d'icosaèdres* par :

$$\mathbf{r} = \mathcal{R}_{m,n,p}(\mathbf{e}_i) + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} ; (m, n, p) \in \mathbb{Z}^3 \quad (1.21)$$

où $\mathbf{e}_0 = (0, 0, 0)$; où les \mathbf{e}_i ($i = 1, \dots, 12$) définissent les sommets de l'icosaèdre (tableau 1.3) ; et où les $\mathcal{R}_{m,n,p}$ sont des rotations quelconques.

Rappelons que si σ est la distance interatomique des atomes sur la couche icosaédrique, leur distance à l'atome central est plus petite de 5 % environ. De plus, suivant l'orientation des cellules, les atomes de couches voisines peuvent s'interpénétrer plus ou moins.

De par sa construction, un réseau dense d'icosaèdres a la même densité que celle du CFC, mais avec des atomes qui interpénètrent.

Relaxation

De manière à avoir une description simple des configurations utilisées, nous nous sommes restreints aux cas particuliers où les orientations de toutes les cellules sont identiques ; soit \mathcal{R} la valeur commune des rotations $\mathcal{R}_{m,n,p}$. Nous avons considéré 9 configurations suivant des valeurs de \mathcal{R} impliquant divers états de recouvrement des atomes. La liste de ces configurations, notées de S_1 à S_9 , est donnée dans le tableau 1.4.

Nous avons utilisé les conditions de bords libres, et de manière à avoir des amas approximativement sphériques nous avons considéré les 1 000 atomes les plus proches de l'origine. Les résultats de la relaxation de ces amas apparaissent clairement dans le tableau 1.4 et sur la figure 1.17 (seule la partie centrale des amas - 150 atomes - est prise en considération) :

- les états finaux de S_1, S_4, S_5, S_6, S_8 sont CFC ;
- ceux de S_2, S_3, S_7, S_9 sont analogues à l'état amorphe que nous avons obtenu précédemment. Des sections de ces amas nous ont confirmé que ni les icosaèdres initiaux, ni le surréseau n'ont été conservés.

Conclusion

Ainsi, les réseaux d'icosaèdres que nous avons étudiés tendent, par relaxation, soit vers le CFC, soit vers l'état amorphe de référence. Nous n'avons pas trouvé de critère permettant de prédire l'état final, mais il reste que seuls ces deux états ont été obtenus.

Tableau 1.5. Energie par atome E et densité γ_0 obtenues après relaxation numérique.

amas initiaux	périodiques	bords libres
a) agrégat CFC de 135 atomes + gaz dense	1054 atomes $E = -7.704$ $\gamma_0 = 0.701$	1000 atomes E non définie $\gamma_0 = 0.72$
b) agrégat icosaédrique de 135 atomes + gaz dense	1047 atomes $E = -7.638$ $\gamma_0 = 0.697$	1000 atomes E non définie $\gamma_0 = 0.71$
c) gaz dense (référence)	1379 atomes $E = -7.622$ $\gamma_0 = 0.696$	1000 atomes $E = -7.67$ $\gamma_0 = 0.71$
CFC	$E = -8.377$ $\gamma_0 = 0.740$	

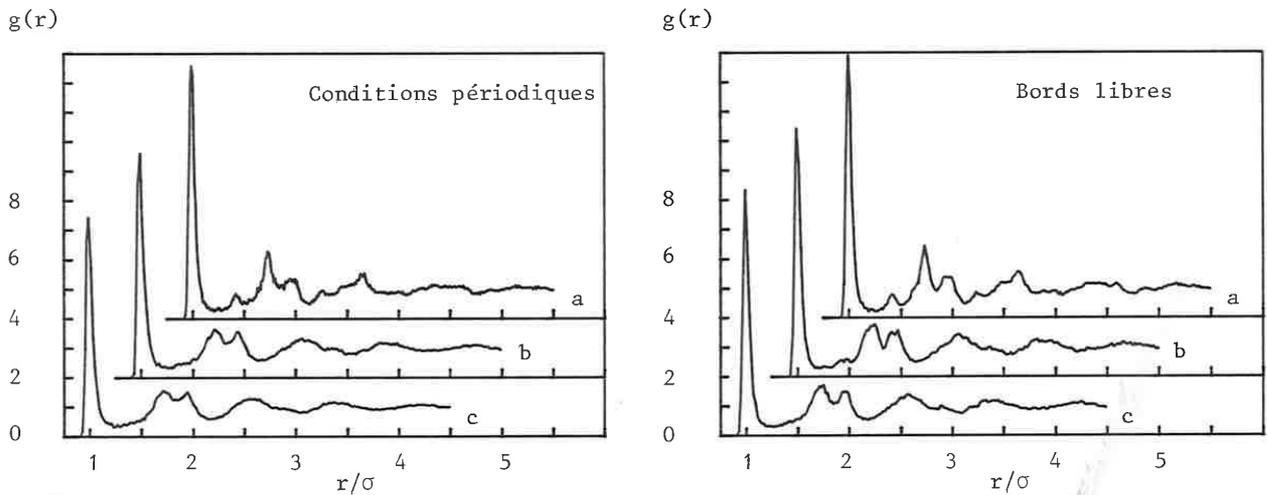


Figure 1.18. Fonctions de corrélation de paires $g(r)$ obtenues après la relaxation numérique des configurations initiales suivantes (conditions périodiques et de bords libres) : **a)** agrégat CFC + gaz dense ; **b)** agrégat icosaédrique + gaz dense ; **c)** gaz dense (référence).

ii) Agrégats dans une matrice amorphe

D'après ce qui précède, on peut considérer le cristal et la structure amorphe comme des structures de référence pour l'interaction Lennard-Jones. On peut se poser la question de la stabilité d'états intermédiaires, où des agrégats ordonnés seraient immergés dans une matrice désordonnée. Nous avons étudié deux cas particuliers, celui d'un amas de structure CFC, et celui d'un amas ayant une structure non cristalline (axe d'ordre 5). De manière à ne pas suspecter d'effets particuliers dus aux conditions aux limites, nous avons utilisé en parallèle, les deux types de conditions : périodiques et de bords libres.

Agrégat cubique faces centrées

Nous isolons du réseau CFC un atome et ses 134 premiers voisins. Nous construisons ensuite autour un gaz dense, c'est-à-dire que des positions atomiques sont déterminées à l'aide d'un générateur de nombres aléatoires. Chaque nouvelle position n'est conservée que si l'atome ne recouvre aucun des atomes précédents. La procédure est stoppée lorsque l'on n'a pas trouvé, après 40 000 essais, de nouvelle position dans le volume que l'on s'est fixé, c'est-à-dire : la boîte périodique dans un cas, un grand cube centré sur l'agrégat et dans lequel nous taillons ensuite un amas (approximativement) sphérique dans l'autre cas. Les configurations sont ensuite relaxées.

Le tableau 1.5 montre que l'énergie E et la densité γ_0 obtenues après relaxation sont comparables à celle de la structure amorphe, sauf que, pour l'amas en bords libres, on ne peut définir une énergie moyenne E dans le coeur de l'amas. En effet, celle-ci ne présente pas de valeurs constantes en fonction de la taille choisie pour le coeur (contrairement au cas de la figure 1.10). Ceci est une indication de la persistance de l'agrégat, qui crée une inhomogénéité au centre de l'amas.

La fonction $g(r)$ (figure 1.18-a) confirme la présence de l'agrégat CFC, puisque les distances cristallines modifient l'allure de la courbe par rapport à celle de la structure amorphe.

Nous pouvons le visualiser à l'aide d'une section de l'amas (figure 1.19-a), où pour mieux faire apparaître les deux phases - amorphe et cristal - nous avons représenté en blanc les atomes i dont l'énergie E_i (formule (1.11)) est plus grande que l'énergie moyenne E , et en noir ceux dont l'énergie est plus petite. Bien que l'on ne puisse pas définir une interface précise, la taille de l'agrégat CFC semble avoir augmenté au cours de la relaxation.

La très bonne concordance des résultats en conditions de bords libres et périodiques nous empêche d'attribuer aux limites la cause de la stabilité de l'agrégat, ou au contraire le blocage de sa croissance. Nous concluons donc qu'un petit agrégat CFC est stable dans une matrice amorphe (au sens de l'énergie potentielle, c'est-à-dire statiquement).

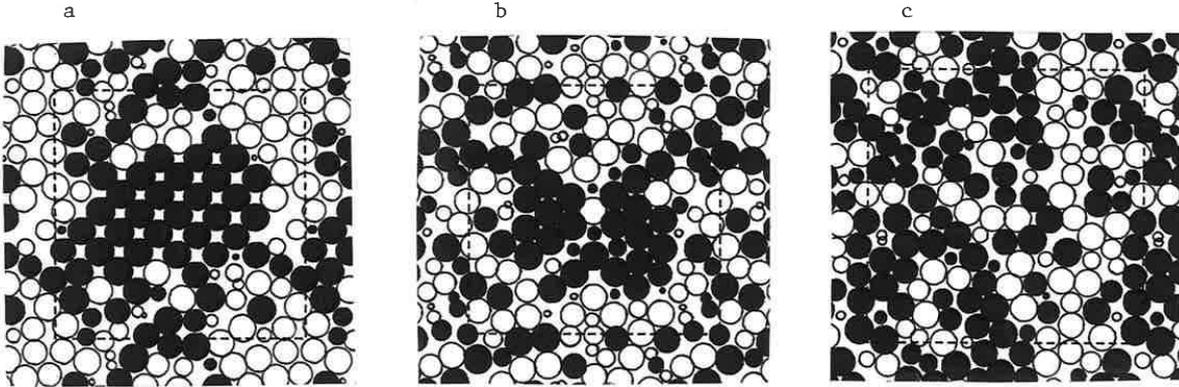


Figure 1.19. Sections des configurations obtenues par la relaxation numérique des configurations initiales suivantes : **a)** agrégat CFC + gaz dense ; **b)** agrégat icosaédrique + gaz dense ; **c)** gaz dense (référence). Les atomes représentés en noir ont une énergie plus basse que l'énergie moyenne E ; ceux en blanc ont une énergie plus grande. Les traits pointillés correspondent aux boîtes périodiques.

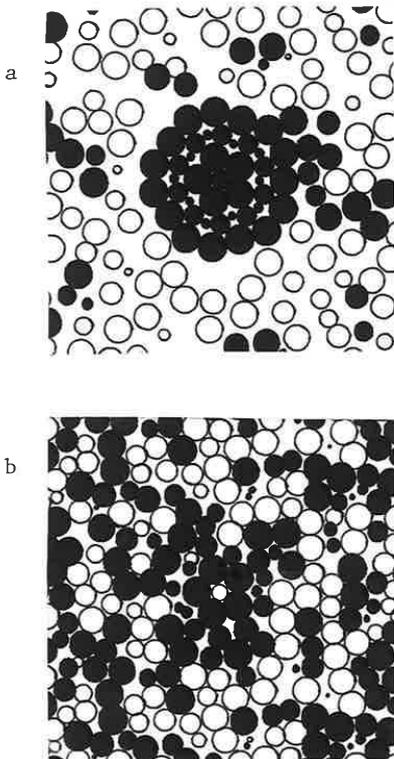


Figure 1.20. **a)** Section de l'amas initial composé d'un agrégat icosaédrique et de gaz dense. **b)** Section de cet amas après relaxation numérique (configuration identique à celle de la figure 1.19-b, mais suivant un autre plan de coupe).

Agrégat icosaédrique

Il est possible de construire, en rajoutant des sphères en couches successives sur un icosaèdre initial, un empilement qui conserve la symétrie icosaédrique, et en particulier des axes d'ordre 5 incompatibles avec un réseau cristallin [114]. Parallèlement à chaque face de l'icosaèdre, l'empilement des couches est du type cubique compact, et ainsi à grande distance la structure est localement et approximativement CFC.

Cette structure est intéressante ici car, en extrayant les 135 atomes les plus proches du centre et en relaxant cette configuration (sans aucun environnement), nous l'avons trouvée plus stable ($E_{\text{totale}} = -790\epsilon$), que la configuration CFC de 135 atomes, relaxée de la même manière ($E_{\text{totale}} = -778\epsilon$). (De tels effets ont été étudiés par Hoare et Pal sur un certain nombre d'agrégats de ce type [111] [115]).

Comme dans le cas de l'agrégat CFC, nous entourons les 135 atomes de l'agrégat icosaédrique par un gaz dense et nous effectuons une relaxation.

L'interprétation des résultats est cette fois-ci plus compliquée. Les paramètres E , γ_0 , $g(r)$ ont des valeurs qui correspondent à celles de la structure amorphe. Cependant, des inhomogénéités doivent exister car, comme précédemment, nous ne pouvons définir une énergie de coeur. Les coupes de la figure 1.20 montrent que la symétrie cinq a disparu, sauf pour l'icosaèdre central. Mais certaines parties CFC de l'agrégat initial existent encore (figure 1.19-b), distordues et suffisamment petites pour ne pas pouvoir être détectées au moyen des grandeurs macroscopiques γ_0 , E , $g(r)$.

Conclusion

Des petits amas CFC peuvent exister (être métastables) à l'intérieur d'une matrice amorphe, visibles ou non, suivant leur taille, au moyen des grandeurs macroscopiques que nous mesurons.

1.3. METHODE DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE

1.3.1. Description

i) Définition

La *dynamique moléculaire* est une technique importante pour simuler les différents états de la matière condensée. Elle consiste à résoudre, pour un système de N particules, les équations fondamentales de la dynamique classique, à savoir $\vec{F} = m\vec{\gamma}$. On calcule ainsi, à partir d'une configuration initiale, la trajectoire du système dans l'espace des phases [116]. Généralement, l'étude est faite à énergie E et volume V fixes : le système évolue donc dans l'ensemble microcanonique (en réalité restreint, car les équations de Newton entraînent la conservation de la quantité de mouvement totale [117]). Certains auteurs cherchent à utiliser d'autres ensembles de l'espace des phases [118] [119], mais en ce qui concerne les grandeurs thermodynamiques, elles peuvent être obtenues en faisant des moyennes sur la trajectoire du système dans n'importe lequel des ensembles thermodynamiques.

ii) *Technique utilisée*

Dans notre cas, les particules interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel de paire $\Phi(r)$ et l'énergie potentielle totale s'écrit (relation (1.1)) :

$$E_t = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \Phi(r_{ij})$$

d'où la force \mathbf{f}_i qui s'applique sur i :

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_i &= -\mathbf{grad}_i(E_t) \\ &= -\sum_{j(\neq i)} \frac{d\Phi}{dr} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (1.22)$$

Le principe de la dynamique moléculaire consiste à discrétiser le temps avec des intervalles Δt , à calculer les forces \mathbf{f} sur tous les atomes à l'instant $n\Delta t$ et à résoudre avec une approximation d'autant meilleure que Δt est petit, les équations $m d^2\mathbf{r}/dt^2 = \mathbf{f}$ qui donnent ainsi les positions \mathbf{r} au temps $(n+1)\Delta t$.

La procédure [120] que nous avons utilisée diffère de celles utilisées par Rahman [116] ou Verlet [121-b]. Elle consiste à connaître au pas n de l'algorithme :

- les positions $\mathbf{r}(n)$ et $\mathbf{f}(n)$ au temps $n\Delta t$,
- les vitesses $\mathbf{v}(n - \frac{1}{2})$ au temps $(n - \frac{1}{2})\Delta t$.

On déduit ces valeurs au pas $n+1$ à l'aide des relations :

$$\mathbf{f}(n)/m = \frac{\mathbf{v}(n + \frac{1}{2}) - \mathbf{v}(n - \frac{1}{2})}{\Delta t} \quad (1.23)$$

$$\mathbf{v}(n + \frac{1}{2}) = \frac{\mathbf{r}(n+1) - \mathbf{r}(n)}{\Delta t} \quad (1.24)$$

La vitesse $\mathbf{v}(n)$ au temps $n\Delta t$ est calculée à l'aide de la relation (1.25), pour déterminer les grandeurs cinétiques à cet instant-là, mais elle n'est pas utilisée pour le calcul de la trajectoire car elle est déterminée avec moins de précision que $\mathbf{v}(n - \frac{1}{2})$ [122] :

$$\mathbf{v}(n) = [\mathbf{v}(n + \frac{1}{2}) + \mathbf{v}(n - \frac{1}{2})] / 2 \quad (1.25)$$

Ces calculs sont réitérés à chaque pas, et cela pour quelques milliers de pas généralement.

La limitation principale de cette technique est due à la faible valeur que doit avoir Δt - de l'ordre de 10^{-14} s - qui oblige à étudier le système pendant un temps simulé très court, de l'ordre de 10^{-11} secondes.

iii) Grandeurs calculées

A partir de toutes les positions et les vitesses atomiques au cours du temps, que fournit la dynamique moléculaire, il est possible de calculer un grand nombre de grandeurs physiques, dont nous ne donnerons ici que les principales :

- *l'énergie interne*, où l'énergie potentielle est donnée par (1.10) et l'énergie cinétique E_C (par atome) par :

$$E_C = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 \quad (1.26)$$

- *la température* T :

$$T = \frac{1}{k_B} \frac{2}{3} E_C \quad (1.27)$$

- *la pression* P , E_V étant le viriel :

$$E_V = \frac{1}{N} \sum_{i < j} r_{ij} (d\Phi(r_{ij})/dr) \quad (1.28)$$

$$P = (\frac{2}{3} E_C - \frac{1}{3} E_V) / V \quad (1.29)$$

- *la fonction de corrélation de paires* $g(r)$;
- *la diffusion* D , en calculant le déplacement carré moyen $\langle d^2 \rangle$.

En résumé, on peut considérer que l'on a accès à trois grandes classes d'informations : *thermodynamiques, structurales et dynamiques*.

1.3.2. Stabilité du modèle à basse température

La dynamique moléculaire a été utilisée par certains auteurs pour l'étude de systèmes amorphes [123-128], en particulier pour celle de la transition vitreuse.

Quant à nous, nous en avons fait un usage modeste. En effet, nous l'avons abordée pour maîtriser sa technique et posséder un outil permettant de s'attaquer à de nouveaux aspects du problème. Sur le fond, nous avons voulu tester le point très important de la stabilité de notre modèle lorsque l'on tient compte de l'agitation thermique. En effet, on pourrait imaginer que les configurations que nous avons obtenues ne sont que des états bloqués artificiellement sur une position col de la surface d'énergie, états qui seraient instables même à très basse température. La bonne reproductibilité des caractéristiques des états relaxés, correspondant à des états initiaux très différents, rend cela très improbable ; la dynamique moléculaire permet de l'exclure.

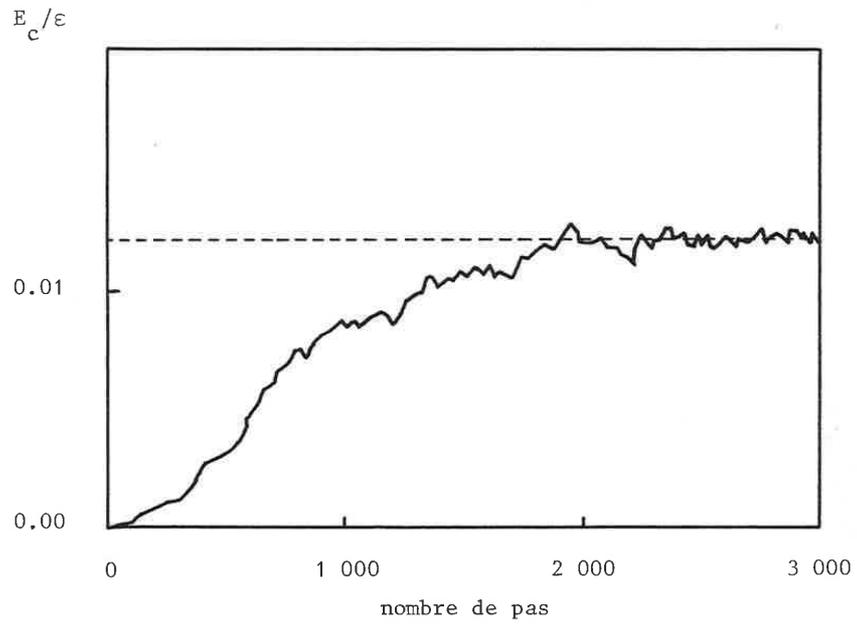


Figure 1.21. Evolution de l'énergie cinétique E_c au cours de 3 000 pas de dynamique moléculaire.

i) Paramètres

Nous avons choisi comme incrément de temps Δt :

$$\Delta t = \frac{0.005}{2^{1/12}} \sqrt{\frac{mr_0^2}{\epsilon}} \quad (1.30)$$

Ceci correspond à la moitié de l'incrément utilisé par Rahman et al. [122] et approximativement à celui utilisé par Rahman [115] et Verlet [120-b]. De manière à fixer les idées, nous pouvons prendre pour r_0 et ϵ , la position et la valeur du minimum du potentiel de Johnson correspondant au fer (§ 1.4) et pour m la masse d'un atome de fer. Ceci donne : $\Delta t = 1.9 \cdot 10^{-15}$ s.

La configuration initiale est l'état relaxé GD, les atomes étant déplacés autour de leur position d'équilibre de manière à donner une faible énergie au système. La simulation a été de 3 000 pas, c'est-à-dire une durée totale de $5.7 \cdot 10^{-12}$ s, et elle a été menée à volume et énergie totale constante.

ii) Résultat

La figure 1.21 montre l'évolution de l'énergie cinétique E_c . Une première étape de mise à l'équilibre, qui dure environ 2 000 pas, a lieu. De 2 000 à 3 000 pas, E_c fluctue autour d'une valeur moyenne 0.012ϵ . Cette valeur correspond à une valeur de la température donnée par la relation (1.27) : $T \approx 25$ K. La fonction $g(r)$ de la configuration obtenue au terme des 3 000 pas est celle de la structure amorphe.

Nous déduisons de ces résultats que la structure a été conservée au cours de la simulation. Il n'y a pas eu d'évolution vers un état différent plus stable qui aurait entraîné une forte augmentation de l'énergie cinétique. La variation d'énergie obtenue est comparable aux écarts observés entre les différentes configurations relaxées (tableau 1.2), et donc, s'il y a sans doute eu certains réarrangements atomiques, l'amas a conservé les caractéristiques de la structure de référence du modèle a-LJ.

Bien entendu, cette simulation correspond à une durée simulée très courte, et compte tenu de la très faible température du système, il était exclu d'observer des phénomènes tels qu'une cristallisation par exemple. Mais ceci n'était pas l'objet de cette étude qui n'était, rappelons-le, que de vérifier la (méta)stabilité de la structure.

1.4. MODELE CONSTRUIT AVEC UN POTENTIEL A COURTE PORTEE : LE POTENTIEL DE JOHNSON

Nous avons, dans les paragraphes précédents, construit et étudié un modèle avec des interactions de Lennard-Jones. Un autre potentiel de paire largement utilisé [129] [130] est celui construit par Johnson pour le fer [109]. Mais, dans un premier temps, nous montrons que les amas construits avec ce potentiel ne sont pas obtenus avec des caractéristiques aussi reproductibles que ceux construits avec le potentiel de Lennard-Jones. Nous attribuons ceci à la courte portée du potentiel de Johnson.

Tableau 1.6. Potentiel modifié de Johnson, Φ_J .

Intervalles (Å)	Potentiel interatomique Φ_J (eV)
0-1.9	$6.749555(1.9 - r) + 1.476098$
1.9-2.4	$-12.900211r^4 + 108.74585r^3 - 335.76609r^2 + 445.37422r - 210.39028$
2.4-3.0	$-0.639230(r - 3.115829)^3 + 0.477871r - 1.581570$
3.0-3.44	$(r - 3.44)^3(14.671107r^2 - 81.571416r + 114.39953)$
3.44- ∞	0

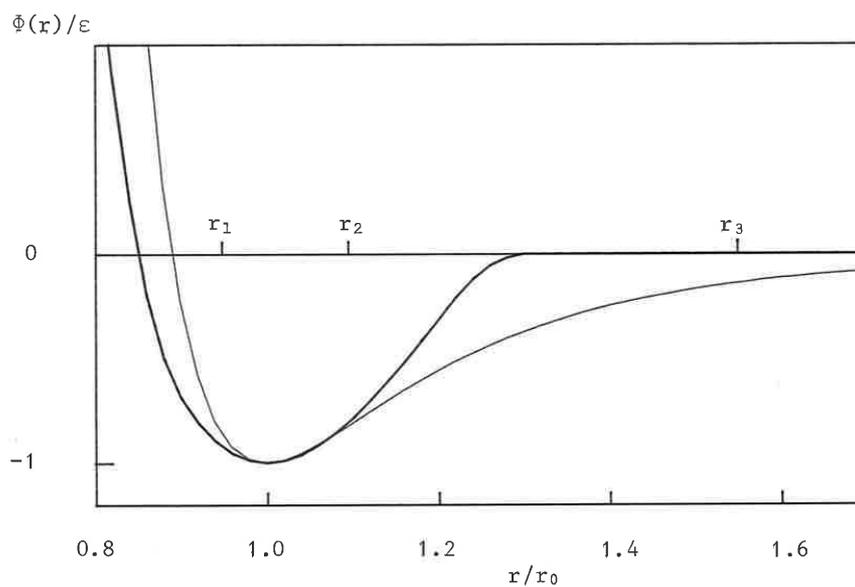


Figure 1.22. Trait fort : Φ_J , potentiel de Johnson modifié. Trait fin : Φ_{LJ} , potentiel de Lennard-Jones 6-12. r_0 représente la position des minimums. r_1 , r_2 et r_3 sont respectivement la première, la deuxième et la troisième distances interatomiques du réseau CC stable avec Φ_J .

Dans un second temps, nous proposons une procédure pour obtenir cette reproductibilité : elle consiste à faire subir aux amas une relaxation structurale obtenue à l'aide d'une compression.

1.4.1. Potentiel de Johnson

Nous avons utilisé le potentiel de paire de Johnson, modifié comme l'a proposé Srolovitz et al. [131]. Le potentiel, tel que l'a construit Johnson [109], est constitué de trois polynômes du troisième degré, définis chacun sur un intervalle différent et se raccordant avec une dérivée première continue. Ce potentiel est à courte portée, puisque dans le réseau cubique centré (CC), la distance de coupure r_c se trouve entre les deuxièmes et troisièmes voisins, à 1.39 distance interatomique. Le potentiel et sa dérivée sont continus et donc nuls en r_c .

Avec ce potentiel, le cristal stable n'est pas le CFC ($E_{\text{CFC}} = -1.51$ eV), mais le réseau cubique centré ($E_{\text{CC}} = -1.54$ eV). Johnson l'a construit de manière à ce qu'il reproduise la distance interatomique et les constantes élastiques du fer.

Le potentiel modifié est presque le même que l'original, mais a des dérivées secondes continues. Ceci est nécessaire pour le calcul des constantes élastiques dans la structure amorphe, et nous pourrons ainsi l'utiliser dans le chapitre 4.

Nous noterons Φ_J ce potentiel, donné dans le tableau 1.6 et dessiné sur la figure 1.22.

Dans l'intervalle de définition $[2.4 \text{ \AA}, 3.0 \text{ \AA}]$ Φ_J est défini par le même polynôme que celui construit par Johnson ; la première et la deuxième distances interatomiques du fer étant dans cet intervalle, les valeurs numériques concernant le fer sont exactement identiques dans les deux cas. Les deux autres polynômes ont été remplacés par des polynômes d'ordre supérieur, ayant les mêmes valeurs et les mêmes dérivées premières aux bornes des intervalles, et avec la condition supplémentaire de dérivée seconde continue. Les différences entre les deux potentiels sont alors tout à fait mineures. Pour des distances r inférieures à 1.9 \AA , ces potentiels ne sont pas définis. Comme dans la configuration initiale GP ("Gaz de Points", § 1.2.3), il existe des distances interatomiques plus petites ; nous avons simplement extrapolé linéairement Φ_J vers ces plus petites valeurs (la dérivée seconde en 1.9 \AA n'est pas continue, mais une telle distance interatomique n'existe pas dans les états relaxés).

Pour pouvoir comparer avec les résultats acquis en utilisant le potentiel de Lennard-Jones, nous attribuons à la position r_0 et à la valeur $-\epsilon$ de son minimum les valeurs correspondantes du minimum de Φ_J , c'est-à-dire :

$$r_0 = 2.6166 \text{ \AA}$$

$$\epsilon = 0.25164 \text{ eV}$$

Pour éviter toute confusion, nous noterons dorénavant Φ_{LJ} le potentiel de Lennard-Jones (relation (1.3)).

Tableau 1.7. Energie par atome E (eV) et densité atomique ρ_0 (10^{-2}\AA^{-3}) des différentes configurations obtenues.

configurations	relaxée avec Φ_{LJ}		relaxée avec Φ_J		comprimée et relaxée avec Φ_J	
	E	ρ_0	E	ρ_0	E	ρ_0
TR	-1.919	8.036	-1.353	7.759	-1.419	8.123
TI	-1.923	8.047	-1.379	7.966	-1.419	8.123
GD	-1.918	8.036	-1.355	7.827	-1.417	8.129
GP	-1.923	8.050	-1.341	7.650	-1.420	8.117
LJ			-1.406	8.049	-1.422	8.143
PJ	-1.925	8.055				
CFC	-2.108	8.551				
CC			-1.537	8.549	-1.537	8.549

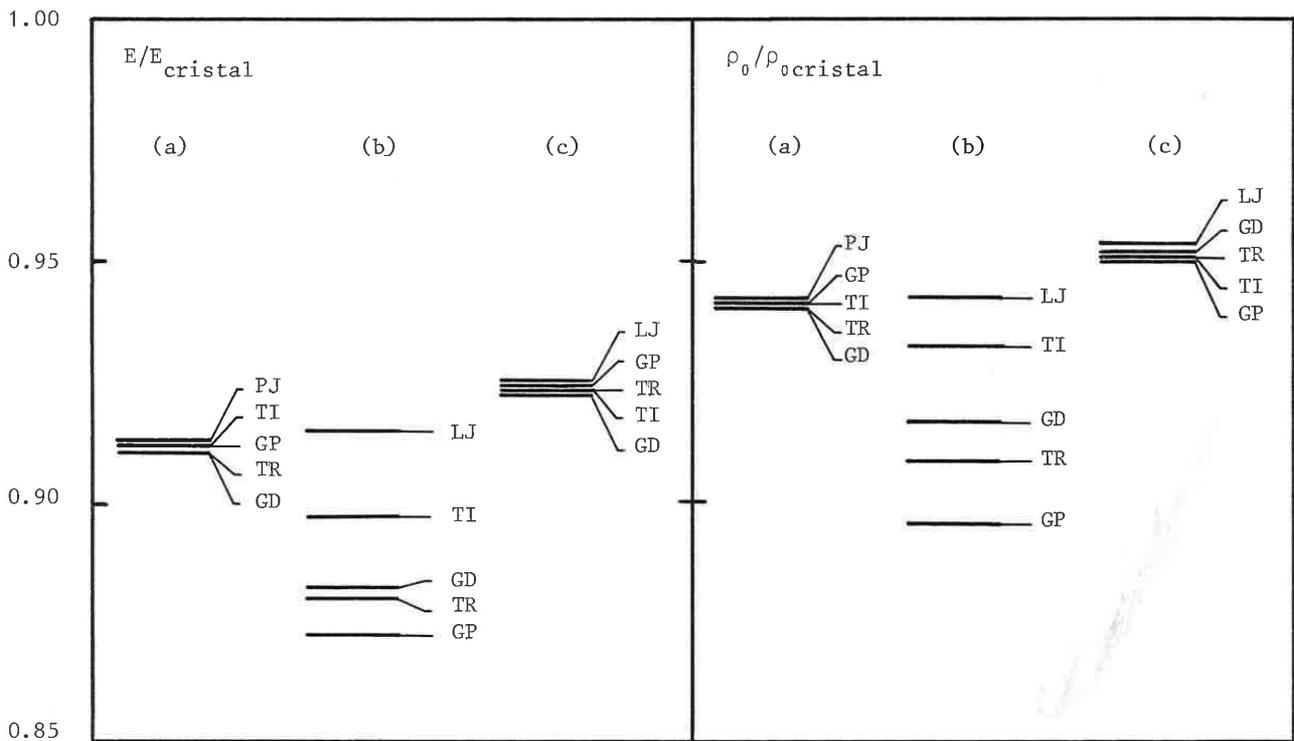


Figure 1.23. Schéma représentant, pour les configurations obtenues, le rapport de l'énergie par atome E et de la densité ρ_0 , sur les valeurs correspondantes du cristal (CFC pour Φ_{LJ} et CC pour Φ_J). **a)** Relaxation avec Φ_{LJ} ; **b)** relaxation avec Φ_J ; **c)** relaxation avec Φ_J après un cycle de compression.

1.4.2. Configurations initiales

Ici aussi nous utiliserons cinq configurations initiales désordonnées différentes : TR ("Tétraèdres Réguliers") ; TI ("Tétraèdres Irréguliers") ; GD ("Gaz Dense") ; GP ("Gaz de Points") ; LJ ("potentiel de Lennard-Jones").

TR, TI, GD et GP sont exactement les configurations utilisées précédemment avec Φ_{LJ} (§ 1.2.3). De manière à pouvoir effectuer la relaxation avec Φ_J , nous avons simplement fixé l'échelle des longueurs en attribuant aux diamètres des sphères dures des empilements TR, TI et GD, la valeur $r_0 = 2.6166 \text{ \AA}$, et en conservant à GP la densité de GD.

LJ est l'état final obtenu précédemment par relaxation de DG avec le potentiel de Lennard-Jones Φ_{LJ} (§ 1.2.4). LJ est considéré ici comme un état initial possible avant une relaxation avec Φ_J . L'échelle des longueurs a été fixée en identifiant les positions r_0 des minimums de Φ_J et Φ_{LJ} .

1.4.3. Résultats de la simple relaxation numérique

Nous appliquons aux cinq configurations la même procédure de relaxation numérique qu'avec Φ_{LJ} . La courte portée de Φ_J entraîne alors une économie appréciable de temps de calculs.

Les résultats de l'énergie par atome E et de la densité ρ_0 sont donnés dans le tableau 1.7. Nous avons également inclus dans ce tableau les résultats obtenus avec Φ_{LJ} , ainsi que les valeurs des réseaux cristallins stables, c'est-à-dire FCC pour Φ_{LJ} et CC pour Φ_J . De manière à faciliter les comparaisons, nous avons reporté sur la figure 1.23 le rapport des valeurs obtenues sur celle du cristal stable correspondant.

Il apparaît ainsi clairement que les valeurs obtenues avec Φ_J sont bien plus dispersées qu'avec Φ_{LJ} . On peut le constater plus précisément en réutilisant le même calcul statistique simple du paragraphe 1.2.4. Pour cela, calculons les écarts types $\sigma(E)$ et $\sigma(V)$ de l'énergie E et du volume moyen V pour cinq échantillons, et comparons-les à $\sigma(E_i)/\sqrt{N}$ et $\sigma(V_i)/\sqrt{N}$, déduits des distributions atomiques E_i et V_i (en utilisant les N atomes de GD relaxé) :

- avec Φ_J :

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= 26.10^{-3} \text{ eV} & \text{et} & \quad \sigma(E_i)/\sqrt{N} = 3.10^{-3} \text{ eV} \\ \sigma(V) &= 26.10^{-2} \text{ \AA}^3 & \text{et} & \quad \sigma(V_i)/\sqrt{N} = 3.10^{-2} \text{ \AA}^3\end{aligned}$$

- avec Φ_{LJ} :

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= 3.10^{-3} \text{ eV} & \text{et} & \quad \sigma(E_i)/\sqrt{N} = 2.10^{-3} \text{ eV} \\ \sigma(V) &= 1.10^{-2} \text{ \AA}^3 & \text{et} & \quad \sigma(V_i)/\sqrt{N} = 1.10^{-2} \text{ \AA}^3\end{aligned}$$

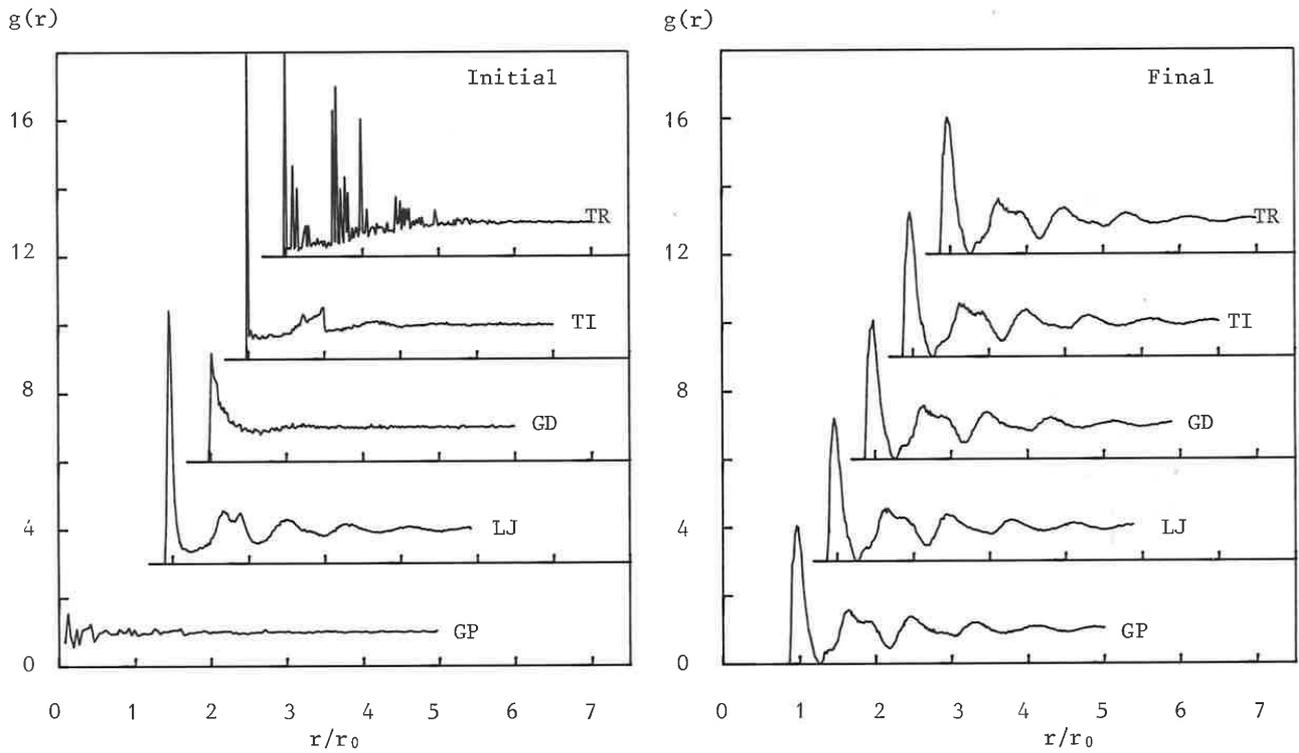


Figure 1.24. Fonctions de corrélation de paires $g(r)$, avant et après relaxation numérique. Les configurations finales ont subi un cycle de compression (cf. § 1.4.4). r_0 est le minimum du potentiel de paire.

Les dispersions de E et V sont donc plus grandes d'environ un ordre de grandeur, dans le cas des relaxations avec Φ_J , que dans le cas des relaxations avec Φ_{LJ} . Elles sont également plus grandes d'un ordre de grandeur que ce que laisse supposer la statistique.

Nous ne pouvons donc pas considérer chacune des configurations relaxées avec Φ_J comme représentative de la structure moyenne.

De manière à avoir un point de vue plus microscopique, étudions les vides entre atomes, en cherchant les sphères interstitielles. La plus grande sphère interstitielle que nous trouvons parmi les cinq configurations relaxées avec Φ_{LJ} a un diamètre de $0.63 r_0$, alors que la plus grande trouvée parmi les cinq configurations relaxées avec Φ_J a un diamètre de $1.45 r_0$. Cet interstice, avec un diamètre plus grand que r_0 est sans ambiguïté une *lacune*, puisqu'un atome pourrait y être logé sans difficulté. Nous avons trouvé sept lacunes de ce type, ainsi qu'un certain nombre d'autres grands sites ayant des diamètres inférieurs à r_0 .

Certains vides de taille comparable aux volumes atomiques ne disparaissent donc pas lorsque l'on utilise le potentiel de Johnson Φ_J . Nous attribuons ceci à la courte portée de ce potentiel, $1.31 r_0$, comparé à la longue portée de Φ_{LJ} que nous avons tronquée à $2.93 r_0$. Ceci explique que, suivant l'état initial et les vides laissés, les états obtenus puissent présenter des différences.

Le fait que nous ayons décelé des lacunes dans ces configurations n'est pas en contradiction avec les travaux de Bennett et al. [132], souvent cités pour affirmer que les lacunes ne sont pas stables dans les verres métalliques. En effet, ces auteurs ont montré la non-stabilité des lacunes par des simulations utilisant le potentiel de Lennard-Jones. Le fait que nous n'en ayons pas trouvé dans nos configurations relaxées avec Φ_{LJ} tendrait à confirmer leurs résultats.

Par ailleurs, notre résultat concernant la stabilité des lacunes lorsque l'on utilise un potentiel à courte portée comme Φ_J concorde avec les travaux récents de Brandt et Kronmüller [133] sur ce sujet.

En conclusion, avec un potentiel tel que Φ_J , une simple relaxation numérique **ne conduit pas** à des états reproductibles qui puissent servir de référence pour l'étude de la structure.

Nous présentons maintenant une procédure nous permettant d'obtenir des états mieux définis.

1.4.4. Relaxation structurale induite par une déformation mécanique

Avant de procéder à une mesure sur un verre métallique brut de fabrication, il est souvent utile de le recuire à une température inférieure à la température de cristallisation, de manière à travailler sur un échantillon mieux défini. L'effet de la température est d'induire une *évolution de la structure* vers un état un peu **plus stable** : on l'appelle classiquement *relaxation structurale* [134].

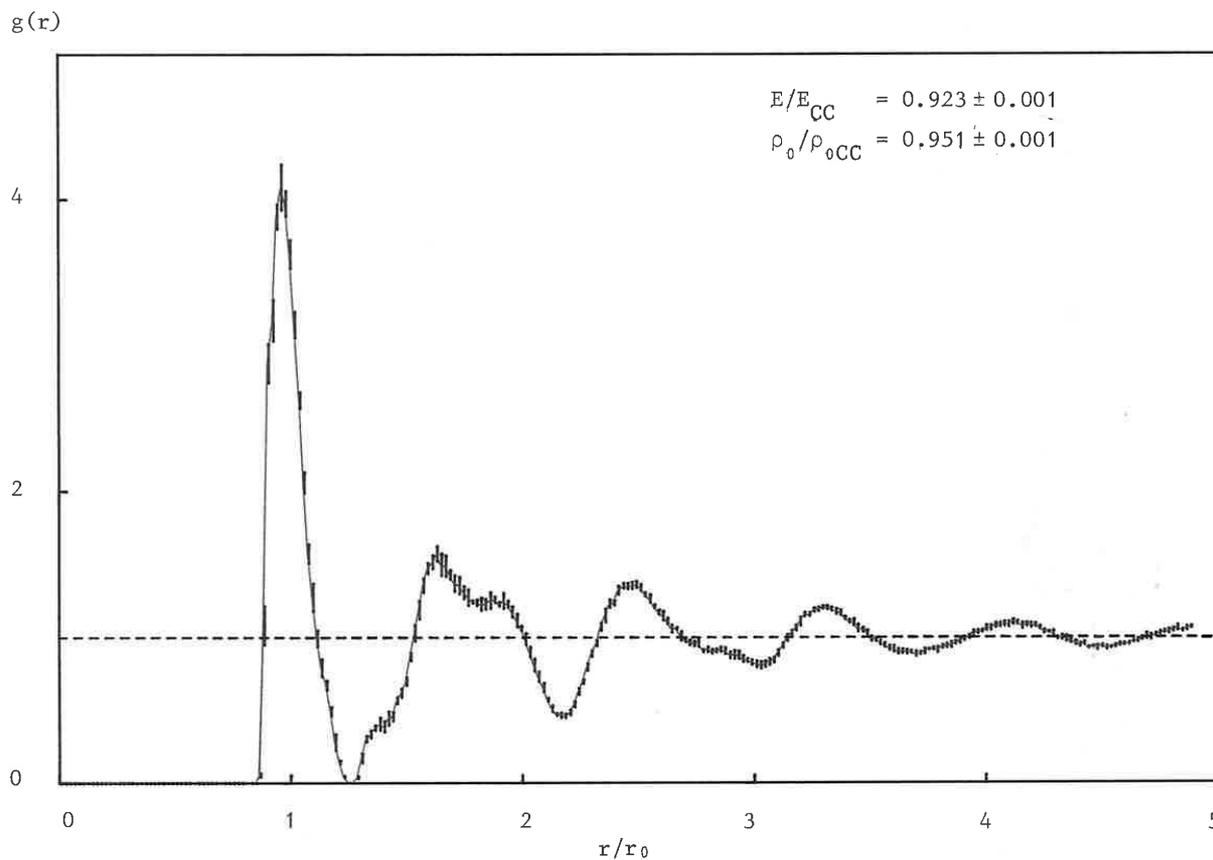


Figure 1.25. Fonction de corrélation de paires $g(r)$, énergie par atome E et densité ρ_0 de la structure a-J (structure amorphe, stable avec le potentiel modifié de Johnson). Les valeurs et les fluctuations de E et ρ_0 d'une part, la courbe et les demi-barres d'erreur de $g(r)$ d'autre part, sont les moyennes et les écarts types calculés sur cinq configurations, r_0 est le minimum du potentiel de Johnson.

De la même manière nous allons faire subir à nos amas une sorte de relaxation structurale, mais ici au moyen d'un cycle de déformation mécanique ; (nous restons toujours dans le cadre d'un modèle statique, c'est-à-dire à "zéro K").

Remarque : la relaxation numérique consiste également à faire évoluer une structure vers un état stable. Cependant, c'est une méthode qui en elle-même ne simule aucun processus physique particulier. Nous la qualifions donc par l'adjectif numérique lorsqu'il y a risque de confusion avec la relaxation structurale.

Méthode

Nous imposons aux amas une compression, pas à pas, jusqu'à une déformation de 12 %, (il s'ensuit une contrainte, mais c'est la déformation que nous fixons). A chaque pas, nous diminuons de 1 % les dimensions de la boîte cubique périodique, et minimisons E par rapport aux coordonnées atomiques, en gardant fixe la densité. La déformation de compression est ensuite graduellement diminuée par la même procédure et ramenée à 0 %. Finalement, nous effectuons une minimisation complète, c'est-à-dire avec variation des coordonnées et de la densité.

Résultats

Le tableau 1.7 et la figure 1.23 donnent les valeurs de E et ρ_0 obtenues après ce cycle de compression. La dispersion est maintenant du même ordre de grandeur que dans le cas des relaxations avec Φ_{LJ} .

Ceci est confirmé par le calcul des écarts types qui donne :

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= 2.10^{-3} \text{ eV} \quad \text{et} \quad \sigma(E_i)/\sqrt{N} = 3.10^{-3} \text{ eV} \\ \sigma(V) &= 1.10^{-2} \text{ \AA}^3 \quad \text{et} \quad \sigma(V_i)/\sqrt{N} = 2.10^{-2} \text{ \AA}^3\end{aligned}$$

De plus, la plus grande sphère interstitielle trouvée parmi les cinq configurations a maintenant un diamètre de 0.62 r_0 .

Les fonctions de corrélation de paires $g(r)$ sont représentées sur la figure 1.24. De manière à pouvoir mieux apprécier la similitude de ces différentes courbes, nous avons représenté sur la figure 1.25 la moyenne de ces cinq courbes, avec des barres d'erreurs représentant deux fois leur écart quadratique.

Conclusion

Nos cinq configurations apparaissent maintenant comme différents échantillons d'une même structure qui est caractérisée par les paramètres E, ρ_0 et $g(r)$ moyennés sur les cinq échantillons et donnés dans la figure 1.25. Ce sont ces configurations, obtenues après une relaxation structurale, que nous appelons le modèle de structure compacte amorphe avec potentiel de Johnson et que nous notons a-J.

1.4.5. Comparaison avec le modèle obtenu à l'aide du potentiel de Lennard-Jones

Nous pouvons maintenant comparer les caractéristiques des modèles que nous avons obtenus d'un côté avec Φ_{LJ} , de l'autre avec Φ_J .

Energie et densité

Faire une comparaison précise de E et ρ_0 entre les deux modèles n'a pas beaucoup de sens, puisque ces valeurs dépendent des échelles de longueur et d'énergie des potentiels ; de plus, ces potentiels ne stabilisent pas les mêmes structures cristallines. Une façon de faire peut consister à identifier les minimums de Φ_{LJ} et Φ_J (tableau 1.7) ; une autre peut être de rapporter les valeurs à celles du cristal correspondant (figure 1.23) :

$$\begin{aligned} E - E_{\text{cristal}}/E_{\text{cristal}} &= -9 \% && \text{avec } \Phi_{LJ} \\ &= -8 \% && \text{avec } \Phi_J \\ \rho_0 - \rho_{0\text{cristal}}/\rho_{0\text{cristal}} &= -6 \% && \text{avec } \Phi_{LJ} \\ &= -5 \% && \text{avec } \Phi_J \end{aligned}$$

Nous observons donc des variations par rapport au cristal semblables dans les deux cas.

Fonction de distribution radiale

Nous pouvons comparer les fonctions $g(r)$ des deux modèles à l'aide des courbes correspondant à LJ sur la figure 1.24.

Les trois différences notables que nous relevons sont :

- un pic plus élevé et plus étroit pour a-LJ que pour a-J. Ceci est vraisemblablement dû à la dureté de la partie répulsive de Φ_{LJ} (en $1/r^{12}$) ;
- l'épaule du deuxième pic est plus marquée pour a-LJ que pour a-J ;
- un minimum après le premier pic qui descend à zéro dans le cas de a-J, et qui sépare donc nettement les premières distances des suivantes. Pour a-LJ, la courbe $g(r)$ ne présente pas une telle séparation.

Conclusion

Les deux modèles obtenus, l'un avec un potentiel de Lennard-Jones, l'autre avec le potentiel de Johnson, représentent tous deux une structure amorphe. Nous pouvons cependant observer certaines différences, sensibles sur la fonction $g(r)$. Remarquons cependant que l'effet de la température est d'élargir les pics et donc de réduire ces différences.

Nous avons fait ici une comparaison basée sur des paramètres macroscopiques. Dans le chapitre suivant, nous aurons les éléments permettant une étude plus microscopique de ces modèles (§ 2.3.7).

CONCLUSIONS

En utilisant un potentiel d'interaction simple entre atomes, nous avons obtenu un modèle ayant une structure compacte amorphe. Malgré la simplicité de ce potentiel, et bien que le modèle soit monoatomique, nous reproduisons bien les caractéristiques essentielles d'un verre métallique : une distribution continue des distances interatomiques présentant un épaulement sur le second pic ; un état métastable ; une densité plus faible que celle du cristal, de l'ordre de 5 %.

Nous avons analysé en détail les paramètres de construction du modèle, et nous avons montré en particulier qu'en partant de configurations initiales désordonnées très différentes, la relaxation numérique tendait toujours vers la même structure amorphe. De la même manière elle ne dépend pas des conditions choisies aux bords : condition périodique ou bords libres. Dans ce dernier cas cependant, il convient de ne considérer que la partie centrale de l'amas.

Par ailleurs, nous avons montré que l'utilisation d'un potentiel à courte portée nécessite certaines précautions. En effet, une simple relaxation numérique ne suffit pas à faire disparaître certains vides importants. Les différentes configurations obtenues présentent alors entre elles des variations significatives d'énergie et de densité.

Pour résoudre cette difficulté, nous avons proposé une procédure simulant un cycle mécanique de compression. Ceci induit une relaxation structurale, et les configurations finales apparaissent alors comme représentatives d'un même état.

Dans ce chapitre nous nous sommes surtout attachés à reproduire les propriétés macroscopiques : énergie, densité et $g(r)$ de la structure amorphe. Dans le chapitre suivant nous allons nous intéresser à la description microscopique d'une telle structure.

Chapitre 2

ANALYSE MICROSCOPIQUE

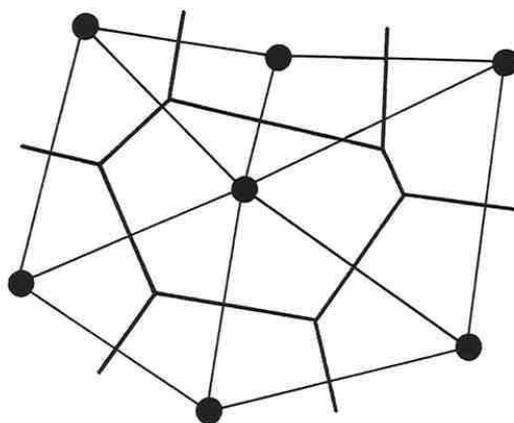


Figure 2.1. Polygones de Voronoï (traits épais) : analogue bidimensionnel des polyèdres de Voronoï. Les traits fins lient les atomes séparés par un côté de polygone (atomes voisins géométriques).

2. ANALYSE MICROSCOPIQUE

INTRODUCTION

Grâce à la simulation, nous avons obtenu un modèle pour les verres métalliques qui nous fournit les positions des atomes. Mais l'obtention de $3N$ coordonnées atomiques n'est qu'une étape, car posséder ces valeurs dans les mémoires d'un ordinateur ne signifie pas comprendre la structure du modèle.

Par contre, à partir de cette information complète, on peut d'une part essayer de chercher des descriptions plus synthétiques à l'aide de paramètres structuraux ; la fonction de corrélation de paires en est un. On peut, par ailleurs, calculer certaines propriétés physiques, la densité par exemple, et les comparer aux résultats expérimentaux.

Ce chapitre correspond spécifiquement au premier de ces deux types de démarches en présentant une analyse géométrique. Les propriétés macroscopiques seront abordées dans les chapitres suivants.

Nous présentons dans ce chapitre plusieurs notions : polyèdres de Voronoï, sphères interstitielles, deltaèdres, que nous utiliserons pour analyser nos modèles de structure amorphe, a-LJ, obtenu avec le potentiel de Lennard-Jones, et a-J, obtenu avec le potentiel de Johnson. Comme nous l'avons fait au chapitre 1, et sauf indication contraire, les valeurs numériques correspondent aux moyennes faites sur cinq échantillons.

2.1. POLYÈDRES DE VORONOI

2.1.1. Définition

Dans un réseau quelconque de sites, la cellule de Voronoï d'un site donné est l'ensemble des points de l'espace plus proches de ce site que de tous les autres. Dans le cas particulier d'un cristal elle est appelée cellule de Wigner-Seitz et dans le réseau réciproque, elle correspond à la première zone de Brillouin.

Pour la déterminer, on peut considérer les segments liant ce site à tous les autres et tracer leur plan médiateur. La cellule de Voronoï est le plus petit volume contenant le site et limité par ces plans. Elle est donc contenue dans un polyèdre : **le polyèdre de Voronoï** (figure 2.1).

De la définition même des cellules de Voronoï, découle la propriété qui en fait tout l'intérêt : quel que soit le réseau, elles forment une *décomposition totale* de l'espace, c'est-à-dire que tout point est à l'intérieur de, ou sur, un polyèdre de Voronoï, et qu'aucun point n'est à l'intérieur de plusieurs polyèdres.

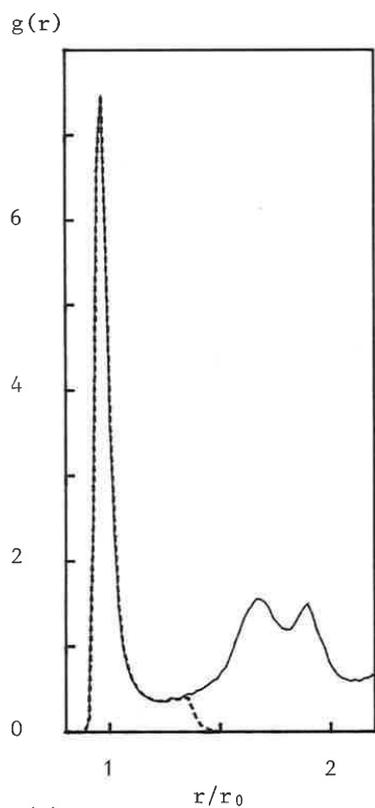
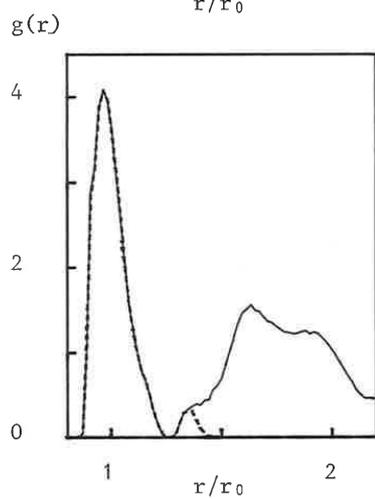


Figure 2.2. Fonction de corrélation de paires réduite, $g(r)$, (trait continu) et contribution $g_G(r)$ des paires entre voisins géométriques (trait pointillé). En haut, modèle a-LJ obtenu avec le potentiel de Lennard-Jones ; en bas, modèle a-J obtenu avec le potentiel de Johnson. Dans les deux cas, r_0 est la position du minimum du potentiel.



2.1.2. Construction

Pour déterminer la cellule de Voronoï d'un site d'un réseau, nous allons chercher ses sommets en utilisant la méthode évoquée précédemment : pour un site donné, nous calculons les intersections, trois par trois, des plans médiateurs des segments joignant ce site aux autres. Mais, parmi ces intersections, seules sont des sommets, celles qui correspondent à trois plans ayant effectivement délimité le plus petit volume contenant le site. Pour les déterminer, l'algorithme que nous avons construit utilise la propriété suivante que nous allons établir : les sommets des polyèdres de Voronoï sont les centres des sphères passant par quatre sites, et n'en contenant pas.

En effet, d'après la définition des polyèdres de Voronoï, leurs faces limitent deux cellules et représentent donc l'ensemble des points équidistants de deux sites (au moins), mais à plus grande distance de tous les autres sites. Leurs arêtes sont l'ensemble des points équidistants de trois sites (au moins), et finalement les sommets sont les points à égale distance de quatre sites (au moins), chaque fois avec la condition que tous les autres sites sont plus éloignés. Les sommets sont donc les centres des sphères passant par quatre sites, et n'en contenant pas. Il n'est pas exclu qu'un sommet soit à égale distance de plus de quatre sites, mais c'est un cas de dégénérescence qui peut être levé avec un déplacement arbitrairement petit des atomes, et qui ne se produit généralement pas dans le cas de réseaux désordonnés.

La sphère passant par quatre sites k, ℓ, m, n a un rayon R et les coordonnées x, y, z de son centre qui vérifient les quatre équations :

$$(x_i - x)^2 + (y_i - y)^2 + (z_i - z)^2 = R^2 \quad (2.1)$$

où $i \in \{k, \ell, m, n\}$

Parmi toutes les sphères de ce type, nous ne considérons que celles dont le centre est à une distance supérieure ou égale à R de tous les sites, c'est-à-dire telles que :

$$(x_i - x)^2 + (y_i - y)^2 + (z_i - z)^2 \geq R^2 ; \forall i \quad (2.2)$$

C'est en effet à cette condition que (x, y, z) sont les coordonnées d'un sommet d'un polyèdre de Voronoï. En pratique, seuls les sites assez proches d'un site donné interviennent pour définir son polyèdre, et il suffit d'étudier les ensembles de quatre sites k, ℓ, m, n suffisamment voisins. Bien entendu, cette simplification qui fait économiser beaucoup de calculs, nécessite ensuite de vérifier qu'aucun sommet n'a été oublié, en contrôlant par exemple que toutes les faces des polyèdres sont bien délimitées par des polygones fermés.

Comme en réalité le système d'équations (2.1) se ramène à un système linéaire, puisque l'on cherche des intersections de plans, nous avons là une procédure assez facile à mettre en oeuvre et performante.

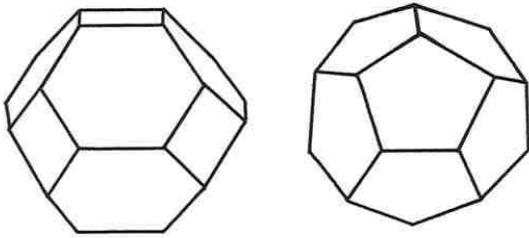


Figure 2.3. Polyèdres de Voronoï, A gauche, celui correspondant au réseau CC : 6 faces carrées et 8 hexagonales. A droite, celui d'un site entouré de douze voisins formant un icosaèdre : 12 faces pentagonales (dodécaèdre).

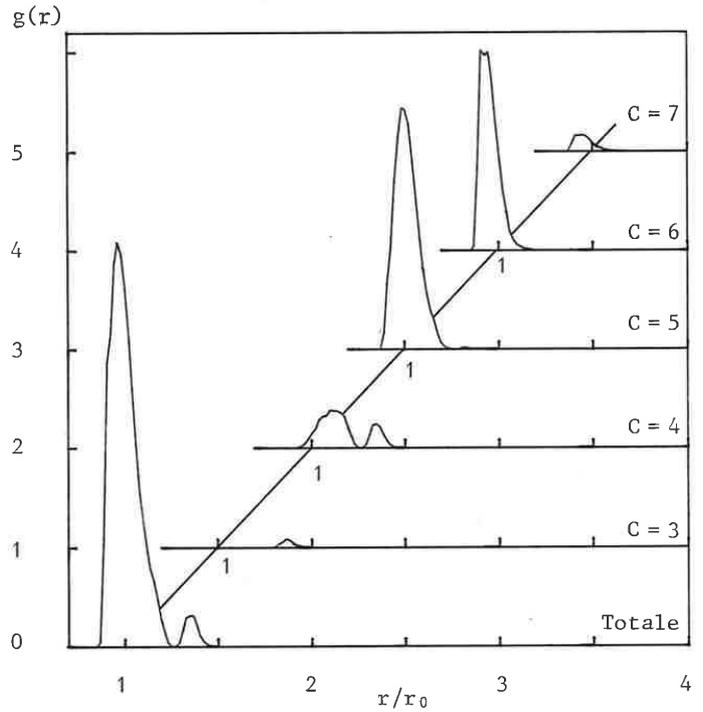


Figure 2.4. Fonctions de corrélation des paires de Voronoï. La courbe du bas représente $g_C(r)$. Les courbes suivantes sont les contributions à $g_C(r)$ des paires ayant une pseudo-symétrie d'ordre C (modèle a-J).

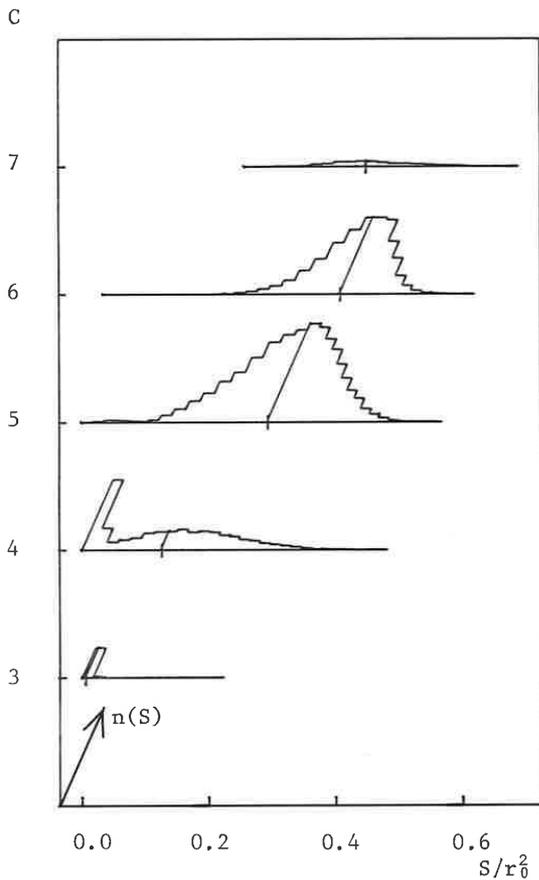


Figure 2.5. Distribution $n(S)$ de la surface S des faces des polyèdres de Voronoï, en fonction du nombre C de leurs côtés. Les valeurs moyennes \bar{S}_C sont indiquées par un trait fin (modèle a-J).

2.1.3. Voisins géométriques

Lorsque les polyèdres de Voronoï de deux sites donnés ont une face commune, ces sites sont voisins au sens de Voronoï et on les qualifie de voisins géométriques. Ils sont déterminés lors de la recherche des polyèdres, car les sites k, l, m, n de la relation (2.1) sont voisins géométriques deux à deux.

Le nombre moyen z de voisins géométriques d'un atome dans le modèle a-J, construit avec le potentiel de Johnson, est : $z = 13.92$. Le plus petit nombre de voisins que nous ayons trouvé pour un atome donné est 11, alors que le plus grand est 18.

Dans le cas général, les z_i voisins géométriques d'un atome i donné ne sont pas nécessairement les z_i atomes les plus proches de i . Cependant, dans le modèle a-J, seulement 4,5 % des atomes se trouvent dans ce cas défavorable : un de leurs voisins géométriques est à plus grande distance d'eux qu'un autre atome, non voisin en ce sens là. En fait, dans ce cas, l'inversion ne concerne qu'un ou deux des voisins les plus éloignés, c'est-à-dire qu'en réalité peu de paires sont concernées. Ceci est caractéristique des amas relaxés et prouve la bonne homogénéité de leur répartition atomique. Ce n'est généralement pas le cas dans les amas de sphères dures.

Pour aller plus loin, nous pouvons nous demander s'il n'existe pas une distance critique r_c telle que toutes les paires de Voronoï soient plus petites que r_c et toutes les autres plus grandes. Ce n'est, en réalité, pas strictement le cas, mais nous allons montrer que cette propriété simplificatrice supplémentaire est presque réalisée. Pour cela calculons pour une valeur de r_c donnée, le nombre Δn_i d'atomes du voisinage de i qui mettent en défaut cette propriété. Si nous excluons les quelques atomes pour lesquels nous avons vu qu'une inversion existe dans l'ordre croissant des distances entre une paire de Voronoï et une qui ne l'est pas, ou bien tous les z_i voisins de Voronoï sont à une distance inférieure à r_c de l'atome i et Δn_i est le nombre d'autres atomes également à une distance plus petite que r_c ; ou bien ils ne sont pas tous à une distance inférieure à r_c , et Δn_i est le nombre de ceux qui sont plus loin. En d'autres termes, $\Delta n_i = |n_i(r_c) - z_i|$, où $n_i(r_c)$ est le nombre d'atomes à une distance de i inférieure à r_c .

Si l'on choisit r_c de manière à minimiser la valeur moyenne des Δn_i , nous trouvons pour r_c la valeur $1.4 r_0$, soit $r_c \cong \sqrt{2} r_0$, et pour Δn la valeur 0.24, qui est très faible, comparée au nombre moyen de voisins géométriques $z = 13.92$.

La figure 2.2 résume ceci en présentant la fonction de corrélation de paires réduite $g(r)$ et la contribution $g_G(r)$ des paires de voisins géométriques, ceci à la fois pour le modèle a-J et pour le modèle a-LJ construit avec le potentiel de Lennard-Jones. Pour ce dernier, on trouve $\Delta n = 0.28$ en $r_c = 1.4 r_0$ à comparer à $z = 14.09$ voisins géométriques. Dans les deux cas, $g(r)$ et $g_G(r)$ se confondent jusqu'à des valeurs proches de r_c .

Nous pouvons donc conclure que les voisins géométriques sont pratiquement les atomes distants de moins de $\sqrt{2} r_0$ les uns des autres. Nous pouvons relier ainsi une notion topologique et une notion métrique de voisinage.

Tableau 2.1. Statistique des faces dans le modèle **a-J**.
 $\bar{S} = 0.299 r_0^2$; $\sigma(S) = 0.124 r_0^2$; $\bar{C} = 5.14$

Nombre C de côtés	3	4	5	6	7	8	9	total
Nombre par atome	0.23	2.27	7.15	3.93	0.33	0.02	8×10^{-4}	13.9
Pourcentage	1.6	16.3	51.3	28.2	2.4	0.1	6×10^{-3}	100.
Fraction de l'aire totale	3×10^{-2}	6.9	50.6	38.6	3.6	0.2	1×10^{-2}	100.

Tableau 2.2. Statistique des faces dans le modèle **a-LJ**.
 $\bar{S} = 0.290 r_0^2$; $\sigma(S) = 0.135 r_0^2$; $\bar{C} = 5.15$

Nombre C de côtés	3	4	5	6	7	8	9	total
Nombre par atome	0.47	2.46	6.38	4.14	0.58	0.06	0.01	14.1
Pourcentage	3.3	17.4	45.3	29.4	4.1	0.4	4×10^{-2}	100.
Fraction de l'aire totale	0.1	6.7	46.6	39.4	6.4	0.7	0.1	100.

Tableau 2.3. Statistique des faces dans le réseau **CFC** très faiblement perturbé.
 $\bar{S} = 0.303 r_0^2$; $\sigma(S) = 0.124 r_0^2$; $\bar{C} = 5.14$ (distance interatomique r_0).

Nombre C de côtés	3	4	5	6	7	total
Nombre par atome	0.03	3.30	5.35	5.29	0.04	14.0
Pourcentage	0.2	23.6	38.2	37.7	0.3	100.
Fraction de l'aire totale	1×10^{-6}	10.6	44.2	44.8	0.4	100.

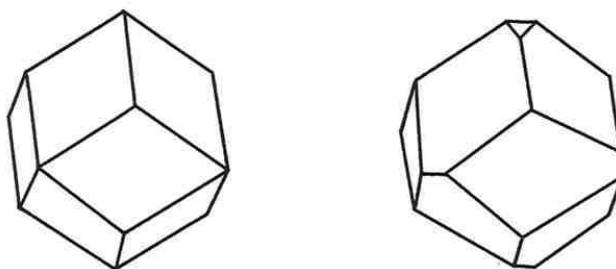


Figure 2.6. A gauche, cellule de Voronoï dans le réseau CFC : 12 faces losanges se rejoignent 4 par 4 à certains sommets. A droite, la même cellule après un petit déplacement des sites du réseau : les faces se rejoignent 3 par 3 à tous les sommets.

2.1.4. Statistique des faces

Nous avons vu que le nombre de voisins géométriques est également le nombre de faces des polyèdres de Voronoï. Nous allons maintenant nous intéresser à la forme de ces faces, et puisque ce sont des polygones, à leur nombre de côtés. La figure 2.3 donne deux exemples de cellules, dont l'une avec des faces à 4 et 6 côtés (réseau CC) et l'autre à 5 côtés (symétrie isosaédrique).

Ce nombre C de côtés d'une face apparaît comme une sorte de pseudo-symétrie locale, caractérisant la paire géométrique correspondante. Nous pouvons ainsi décomposer la première partie de la courbe $g(r)$ en courbes $g_C(r)$, représentant chacune la contribution des paires de pseudo-symétrie C . La figure 2.4 montre que les paires d'ordre $C = 5, 6, 7, 8$ sont presque exclusivement dans le premier pic de $g(r)$; les paires d'ordre $C = 3$, se situent après le minimum de $g(r)$ et sont donc plus grandes ; celles d'ordre $C = 4$ ont des contributions dans les deux domaines.

La figure 2.5 donne la distribution des aires pour chaque type de face, et montre en particulier que les faces 3 (associées à de longues paires) ont des petites surfaces. On retrouve pour les faces 4 une bimodalité correspondant à celles des paires associées.

Le tableau 2.1 donne le nombre de faces (et donc de voisins géométriques) suivant les différentes valeurs de C , et fait apparaître la prépondérance des faces cinq : 51 % (7.1 par atome). L'ensemble de toutes les faces est en quelque sorte le "tissu connectif" entre les atomes, et le tableau donne également la fraction de l'aire totale correspondant à chaque valeur de C . Ainsi, les faces 3 représentent une fraction négligeable de la surface totale.

Pour donner des éléments de comparaison, le tableau 2.2 regroupe les résultats obtenus pour le modèle a-LJ et le tableau 2.3 ceux pour le réseau CFC. Dans le réseau CFC, il y a un seul type de cellule de Voronoï, et les faces sont toutes des losanges (figure 2.6). Mais, certains sommets de la cellule sont à égale distance de plus de 4 atomes (6 car ils sont au centre des sites octaédriques), et ne sont pas l'intersection de 4 arêtes, mais de 8. Ceci est un cas de dégénérescence (cf. § 2.1.2) que l'on peut lever en déplaçant légèrement les atomes à partir des noeuds du réseau. Le tableau 2.3 correspond à une telle configuration obtenue avec des déplacements aléatoires inférieurs à $2,5 \cdot 10^{-2}$ distances interatomiques, pour les 1 372 atomes de $7 \times 7 \times 7$ mailles formant une supermaille répétée périodiquement. Nous faisons ainsi apparaître des faces à 3, 4, 5, 6 et 7 côtés.

Les points importants qui résument ces tableaux sont les suivants :

- i) Il existe pour le réseau CFC des faces 5, à peu près aussi nombreuses que les faces 6 (38 % chacune). Dans la structure amorphe par contre, il y a prédominance des faces 5 sur les autres.
- ii) La distribution est plus étalée dans la structure amorphe que dans le CFC. Il y a ainsi un ordre de grandeur de différence dans la population des cycles 3 et 7.

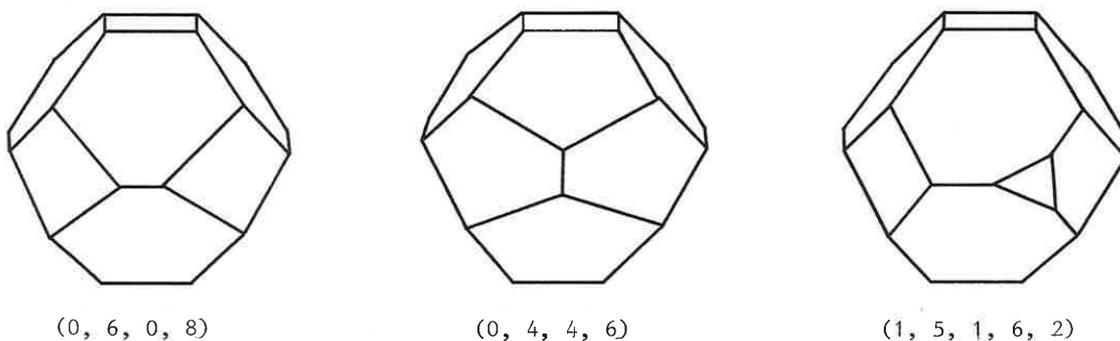


Figure 2.7, Transformation du polyèdre de type (0, 6, 0, 8) par la permutation d'un côté (dessin central), ou par l'apparition d'une petite face (dessin de droite).

Tableau 2.4, Statistique des cellules de Voronoï dans le modèle a-J. Seuls les types de cellules les plus fréquents (jusqu'à 1 %) sont indiqués. Les pourcentages donnés sont les moyennes et les écarts types calculés sur cinq configurations.

		Types de cellules				
Nombre de côtés des faces :		3	4	5	6	7
Pourcentage :						
10.64 %	± 1.53 %	0	3	6	4	
10.33 %	± 1.30 %	0	2	8	4	
9.08 %	± 1.54 %	0	1	10	2	
6.47 %	± 2.06 %	0	4	4	6	
6.28 %	± 1.13 %	0	3	6	5	
4.59 %	± 0.57 %	0	1	10	3	
3.93 %	± 0.83 %	0	2	8	5	
3.60 %	± 1.21 %	0	0	12	0	
3.14 %	± 0.59 %	0	1	10	4	
2.84 %	± 0.31 %	0	3	6	6	
2.32 %	± 0.47 %	0	2	8	2	
2.00 %	± 0.38 %	0	2	8	3	
1.95 %	± 0.76 %	0	4	4	7	
1.83 %	± 0.36 %	0	0	12	2	
1.78 %	± 0.31 %	1	3	4	5	1
1.76 %	± 0.44 %	1	1	8	3	1
1.07 %	± 0.30 %	0	0	12	3	
1.06 %	± 0.10 %	1	2	7	2	2
1.02 %	± 0.24 %	1	3	5	4	2
....

iii) Dans tous les cas, on trouve une moyenne de 5.1 côtés par face. C'est également la valeur obtenue dans le réseau cubique centré où il y a 6 faces à 4 côtés et 8 à 6 côtés. Ceci n'est donc pas caractéristique de la structure amorphe, mais découle de la similitude du nombre moyen de voisins géométriques \bar{F} dans ces structures. En effet, \bar{F} est relié à \bar{C} , nombre moyen de côtés, par la relation d'origine topologique (Rivier [201]) :

$$\bar{F} = 12/(6 - \bar{C})$$

Il faut remarquer que 5.1 est la quantité (fractionnaire) de tétraèdres parfaits que l'on peut placer autour d'une arête commune, c'est-à-dire le rapport de 360° sur l'angle dièdre du tétraèdre, $70^\circ 32'$; (les sommets des faces sont les sommets des polyèdres, et sont chacun à égale distance de 4 atomes définissant un tétraèdre. Une moyenne de 5.1 côtés par face signifie donc qu'il y a 5.1 tétraèdres (déformés) autour d'une arête).

2.1.5. Statistique des cellules

On caractérise généralement un polyèdre de Voronoï à l'aide de la séquence d'entiers : $(n_3, n_4, n_5, n_6, \dots)$ où n_i est le nombre de faces ayant i côtés. Ainsi, la cellule du réseau CC est notée $(0, 6, 0, 8)$ et celle de la symétrie icosaédrique $(0, 0, 12)$ (figure 2.3).

Malheureusement, la statistique de ces polyèdres n'apporte pas une grande information pour deux raisons :

- premièrement, la forme de la cellule, définie par le nombre de faces de chaque type, n'est pas très stable vis-à-vis des perturbations que peut subir la structure : un déplacement faible des atomes entourant un site peut faire changer le type de sa cellule (figure 2.7) ;
- deuxièmement, il existe une très grande variété de types possibles pour une structure amorphe, et il est difficile de l'analyser. De plus, des polyèdres ayant des séquences (n_4, n_5, \dots) différentes peuvent correspondre à des configurations proches, d'autres peuvent avoir les mêmes séquences et être différents.

Le tableau 2.4 donne la liste des types de cellules les plus fréquents. La cellule correspondant strictement à la structure icosaédrique $(0, 0, 12)$ apparaît dans le modèle à raison de 4 % par atome environ.

Dans le tableau 2.5, nous avons regroupé les cellules suivant leur nombre de faces. Leur nombre, ainsi que la fraction du volume qu'ils occupent, y est donné. Les valeurs correspondantes pour le modèle a-LJ, et pour le CFC, sont données dans les tableaux 2.6 et 2.7. On ne constate aucune différence notable entre ces trois types de configurations. Seuls les écarts types des distributions de volumes indiquent que les cellules dans le CFC ont des tailles plus régulières ($\sigma(V)/\bar{V} = 0,008$) que dans l'amorphe ($\sigma(V)/\bar{V} = 0,047$ pour a-J et 0.040 pour a-LJ).

Pour terminer ce paragraphe, nous confirmons un résultat obtenu par N. Rivier pour une assemblée désordonnée de cellules remplissant l'espace [201]. Rivier prévoit une relation linéaire entre le volume moyen \bar{V}_F des cellules à F faces, et ce nombre F :

Tableau 2.5. Statistique des cellules de Voronoï dans le modèle a-J.
 $\bar{V} = 0.687 r_0^3$; $\sigma(V) = 0.032 r_0^3$; $\bar{F} = 13.9$

Nombre F de faces	11	12	13	14	15	16	17	18	total
Pourcentage	4×10^{-2}	6.6	26.6	39.4	22.8	4.2	0.4	1×10^{-2}	100.
Fraction du volume total	4×10^{-2}	6.1	25.9	39.5	23.6	4.5	0.4	1×10^{-2}	100.

Tableau 2.6. Statistique des cellules de Voronoï dans le modèle a-LJ.
 $\bar{V} = 0.694 r_0^3$; $\sigma(V) = 0.028 r_0^3$; $\bar{F} = 14.1$

Nombre F de faces	11	12	13	14	15	16	17	18	total
Pourcentage	0.1	5.7	23.0	36.7	25.9	7.3	1.0	0.1	100.
Fraction du volume total	0.1	5.4	22.4	36.6	26.5	7.7	1.1	0.2	100.

Tableau 2.7. Statistique des cellules de Voronoï dans le réseau CFC faiblement perturbé.

$\bar{V} = 0.707 r_0^3$; $\sigma(V) = 0.006 r_0^3$; $\bar{F} = 14.0$ (r_0 : distance interatomique).

Nombre F de faces	12	13	14	15	16	17	18	total
Pourcentage	9.5	23.5	35.1	22.3	7.6	1.7	0.4	100.
Fraction du volume total	9.4	23.5	35.1	22.4	7.6	1.7	0.4	100.

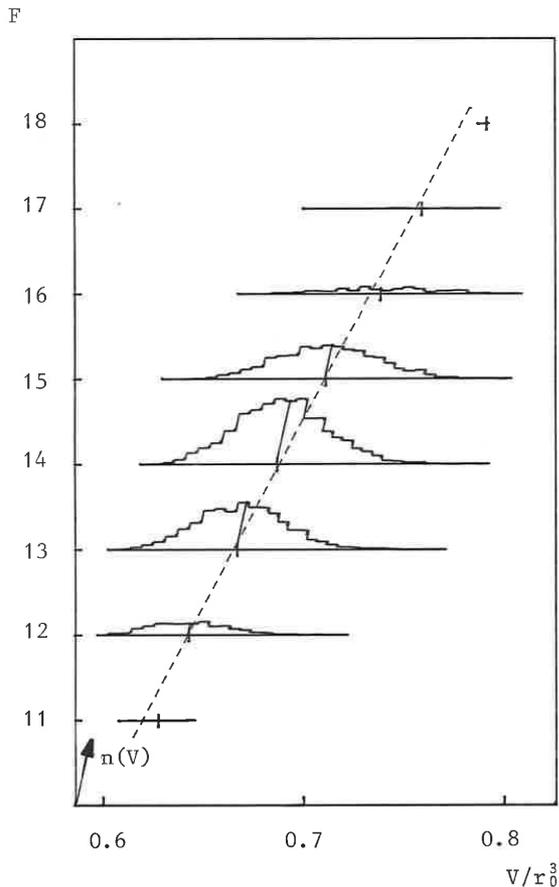


Figure 2.8. Distribution $n(V)$ du volume V des polyèdres de Voronoï en fonction du nombre F de faces. Les valeurs moyennes \bar{V}_F sont indiquées par un trait fin. La droite pointillée est la droite, trouvée par la méthode des moindres carrés, qui passe à travers les points (\bar{V}_F, F) pondérés par la surface de $n(V_F)$ (modèle a-J).

$$\bar{V}_F = \beta(F - F_0) \quad (2.4)$$

avec $\beta = \bar{V}\mu$

et $F_0 = \bar{F} - 1/\mu$

\bar{V} est le volume moyen des cellules (= volume atomique) : $\bar{V} = 0.6869 r_0^3$.

\bar{F} est le nombre moyen de faces (= nombre de voisins géométriques) : $\bar{F} = 13.92$.

μ est un paramètre arbitraire.

La relation (2.4) est illustrée par la figure 2.8, qui représente les distributions des volumes selon F et qui montre qu'en effet les points (F, \bar{V}_F) sont alignés : en cherchant par la méthode des moindres carrés la droite passant à travers ces points, nous trouvons : $\mu = 0.033$.

2.2. SPHERES INTERSTITIELLES

Une façon de caractériser la structure consiste à définir les sites interstitiels, c'est-à-dire les espaces laissés disponibles par les atomes. Dans ce but, Frost [202] a développé la notion de sphères interstitielles dans un réseau aléatoire de sphères dures et Finney et Wallace [203] l'ont appliquée à des modèles relaxés. Nous allons montrer qu'en réalité, c'est une autre façon d'utiliser les polyèdres de Voronoï.

Les atomes sont considérés comme des sphères, avec un rayon fictif R_a . Les sphères interstitielles sont les sphères qui peuvent être placées en contact avec quatre atomes et qui n'interpénètrent aucun des atomes du réseau. La sphère en contact avec quatre atomes k, ℓ, m, n a un rayon r et un centre de coordonnées x, y, z vérifiant les équations :

$$(x_i - x)^2 + (y_i - y)^2 + (z_i - z)^2 = (R_a + r)^2 \quad (2.5)$$

où $i \in \{k, \ell, m, n\}$

La distance de son centre aux quatre atomes est $R_a + r$ de manière à traduire juste le contact. Or, si (x, y, z, r) vérifie (2.5), alors $(x, y, z, r + R_a)$ vérifie les équations (2.1) (utilisées pour déterminer les sommets des polyèdres de Voronoï), et réciproquement.

Dire que la sphère interstitielle n'interpénètre aucun atome, c'est dire que parmi les sphères vérifiant (2.5), seules sont conservées celles qui sont à une distance supérieure ou égale à $R_a + r$ des centres atomiques, c'est-à-dire que $(x, y, z, R_a + r)$ vérifient (2.2), et réciproquement.

Ainsi, les centres des sphères interstitielles sont les sommets des polyèdres de Voronoï. Si le rayon r d'une sphère interstitielle dépend du rayon que l'on attribue aux atomes, $R_a + r$ (et sa position) n'en dépendent donc pas.

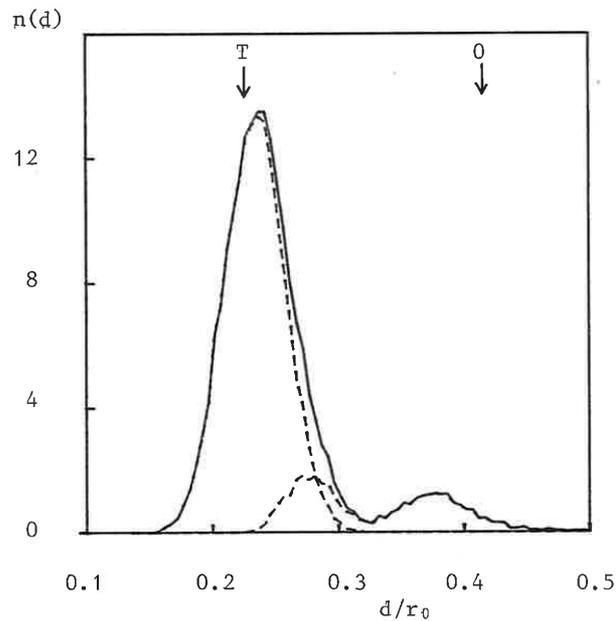


Figure 2.9. Distribution des diamètres des sphères interstitielles (courbe continue). La courbe pointillée de gauche correspond aux sphères interstitielles qui n'en recouvrent aucune autre. Celle de droite correspond aux sphères interstitielles qui en recouvrent d'autres (dans ce cas, seule la plus grande est conservée). Pour calculer cette distribution, les atomes sont considérés comme des sphères de diamètre r_0 (modèle a-J). Les flèches correspondent aux sites tétraédrique et octaédrique parfaits.

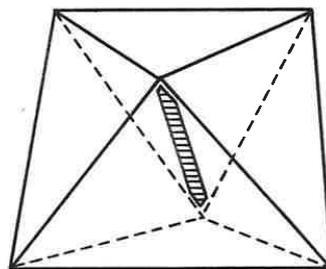


Figure 2.10. Deltaèdre (octaèdre) défini par tous les sommets et toutes les arêtes, exceptée l'arête commune, de quatre tétraèdres de base.

Lorsque plusieurs sphères interstitielles se recouvrent, on convient de ne conserver que la plus grande. De cette manière, un octaèdre déformé, qui définit plusieurs sphères interstitielles grâce aux 15 quadruplets que l'on peut former avec ses 6 sommets, n'est compté qu'une fois.

Dans le cas d'un modèle de sphères dures, la distribution des diamètres des sphères interstitielles est large et sans caractéristique spéciale. Finney et Wallace [203] ont montré que la situation est plus favorable dans le cas des modèles relaxés, où la distribution se présente sous la forme de deux pics nettement séparés. La figure 2.9 présente cette distribution des diamètres calculée par notre modèle a-J.

En remarquant que la position de ces deux pics correspond approximativement à la taille des sites interstitiels tétraédriques et octaédriques parfaits, Finney et Wallace en ont déduit qu'avec une approximation satisfaisante, une telle structure devait être constituée uniquement de tétraèdres et d'octaèdres plus ou moins déformés. Nous précisons ce point dans le paragraphe suivant (§ 2.3).

Il faut noter que les valeurs numériques des diamètres d des sphères interstitielles (abscisses de la figure 2.9) dépendent de celle donnée au diamètre fictif D_a des atomes. Les valeurs de d ont été calculées ici avec D_a égal à $r_0 = 2.6166 \text{ \AA}$, qui correspond au minimum de Φ_J , potentiel de Johnson, et à la distance interatomique du réseau CFC dans ce potentiel. D'autres choix de D_a sont possibles, par exemple $\sigma = 2.48 \text{ \AA}$ qui est la distance interatomique du réseau CC (stable avec Φ_J), ou $r_{\max} = 2.53 \text{ \AA}$, position du premier maximum de $g(r)$. Dans tous les cas, il est toujours possible de déduire d puisque l'on a vu que $d + D_a$ est le diamètre de la sphère passant par les atomes, et ne dépend donc pas du choix de D_a . Par contre, on ne peut éviter la disparition ou l'apparition continue de recouvrement entre des sphères interstitielles lorsque D_a varie. Ainsi, un site interstitiel peut se transformer en plusieurs sphères interstitielles isolées, ou inversement (sur la figure 2.9, passage d'une contribution à la courbe pointillée de droite à plusieurs sur celle de gauche).

En résumé, l'analyse des sphères interstitielles revient à utiliser les polyèdres de Voronoï en insistant sur les vides présents dans la structure. En particulier, dans les modèles relaxés, on trouve des tailles de sites interstitiels fluctuant autour de celles des sites tétraédriques et octaédriques parfaits. De plus, dans les modèles a-LJ et a-J, il n'existe pas de trou comparable à une lacune, les plus gros ayant des diamètres d'environ $0.6 r_0$. Rappelons (§ 1.4) que l'existence de lacunes est néanmoins possible dans des amas simplement relaxés avec le potentiel de Johnson.

Ce type d'analyse donne surtout des renseignements métriques, mais pas une description géométrique de la structure. Dans le paragraphe suivant, nous proposons une méthode qui permet cette description.

2.3. DECOMPOSITION COMPLETE DU MODELE EN DELTAEDRES

Les *deltaèdres* sont des polyèdres particuliers : toutes leurs faces sont triangulaires. La description d'une structure avec de telles unités, les atomes étant aux sommets des deltaèdres, est une analyse bien adaptée aux réseaux compacts. En effet, le CFC apparaît comme un cas particulier avec un empilement de tétraèdres et d'octaèdres, qui sont les deltaèdres les plus simples. De plus, les deltaèdres sont plus faciles à caractériser que les polyèdres de Voronoï. Frost [202] les a énumérés jusqu'à 11 sommets.

Des études récentes ont cherché à mettre en évidence la présence de deltaèdres dans des modèles de sphères dures ou relaxées : Whittaker [204], Ahmadzadeh et Cantor [205], Frost [202]. Mais aucune description d'un modèle de structure amorphe n'avait été faite en décomposant entièrement le volume en deltaèdres, comme cela peut se faire avec les polyèdres de Voronoï.

Nous présentons ici une méthode pour atteindre cet objectif. Nous utilisons tout d'abord les voisins géométriques définis à l'aide des polyèdres de Voronoï. Ensuite, le premier minimum de $g(r)$ nous donne un critère de distance pour choisir quelles paires géométriques seront des arêtes de deltaèdres.

2.3.1. Réseau des tétraèdres définis par les paires géométriques

Nous avons vu (§ 2.1.2) que le sommet d'un polyèdre de Voronoï est le centre d'une sphère passant par quatre atomes et ne contenant aucun atome. Ce sommet est l'intersection de six faces qui séparent deux à deux ces quatre atomes ; (nous excluons les cas de dégénérescence). Ceux-ci sont voisins au sens de Voronoï et forment un tétraèdre dont les côtés sont des paires géométriques.

Les tétraèdres ainsi associés aux sommets de Voronoï ne se recouvrent pas. Soit en effet, deux quelconques de ces tétraèdres. Par définition, les deux sphères passant par leurs sommets ne peuvent contenir d'atomes. Donc, l'une ne peut être dans l'autre. Ou bien elles ne se recouvrent pas et les tétraèdres (qu'elles contiennent) ne se recouvrent pas, ou bien elles se recouvrent et ont donc un cercle d'intersection dans un plan P . D'un côté de P , la calotte d'une des sphères est à l'intérieur de l'autre ; de l'autre côté, la situation s'inverse. Chaque tétraèdre est alors nécessairement d'un côté différent de P , celui où sa sphère associée est à l'extérieur de l'autre. Ils ne se recouvrent donc pas.

Ces tétraèdres sont en outre accolés deux à deux, sur chacune des faces triangulaires. Considérons un triangle formé par trois paires géométriques reliant trois atomes. Les plans médiateurs de ces paires forment trois faces des polyèdres de Voronoï de ces atomes, et leur intersection une arête commune. Les deux extrémités de l'arête sont des sommets communs aux trois polyèdres. Chacune des extrémités est le centre d'une sphère passant par les trois premiers atomes et un atome supplémentaire (puisque les deux centres sont différents, les deux atomes supplémentaires le sont). Sur cette face triangulaire sont donc accolés deux tétraèdres.

Par conséquent, l'ensemble des tétraèdres ne peut présenter de surface extérieure, et remplit donc tout l'espace.

Ainsi, ces tétraèdres forment un réseau qui est topologiquement dual du réseau des cellules de Voronoï, et qui donne comme lui une décomposition sans ambiguïté des structures.

Nous avons vu que les paires géométriques s'étendent jusqu'à environ $\sqrt{2} r_0$. Ceci implique que certains tétraèdres sont loin d'être parfaits. Par exemple, un octaèdre légèrement déformé sera décomposé en plusieurs tétraèdres avec des côtés de longueurs r_0 et $\sqrt{2} r_0$.

2.3.2. Construction des deltaèdres

De manière à avoir des unités géométriques assez régulières, nous ne devons conserver que les paires géométriques voisines de r_0 . Le choix de la distance limite supérieure, à partir de laquelle deux atomes ne seront pas considérés comme proches voisins, est plutôt arbitraire, mais la figure 2.2 montre que dans le cas du modèle relaxé avec le potentiel de Johnson Φ_J , le minimum après le premier pic de $g(r)$ est une définition naturelle, puisque la courbe descend jusqu'à la valeur zéro. Ce n'est pas un résultat général pour les modèles relaxés (voir par exemple sur la même figure 2.2 la courbe correspondant au potentiel de Lennard-Jones), et nous allons plus particulièrement nous intéresser à a-J, à cause de cette propriété favorable. De toute façon, quelle que soit la valeur limite utilisée, notre méthode garantit que toute la structure est complètement décrite, et qu'aucun deltaèdre n'en recouvre un autre. Avoir choisi cette valeur au minimum de $g(r)$ nous assure que peu de paires passeront d'un côté à l'autre de cette limite dans le cas d'une légère distorsion, et implique une stabilité de la description vis-à-vis d'une perturbation. Appelons pour simplifier "grandes paires" les paires géométriques plus grandes que cette distance limite r_L ; $r_L = 3.30 \text{ \AA}$ ($= 1.26 r_0$).

Pour construire le réseau des deltaèdres, nous examinons les tétraèdres un par un. Lorsqu'un tétraèdre a tous ses côtés plus petits que r_L , il est conservé en tant que deltaèdre. Quand un de ses côtés (au moins) est une grande paire, tous les tétraèdres ayant cette paire en commun sont regroupés pour former un deltaèdre : il est défini par tous les sommets et les côtés de ces tétraèdres, sauf l'arête commune qui est supprimée (figure 2.10). Si toutes les arêtes restantes sont plus petites que r_L , ce nouveau deltaèdre est conservé ; sinon il est regroupé comme précédemment avec les tétraèdres ayant une arête plus grande que r_L en commun avec lui ; et ainsi de suite.

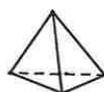
La procédure se poursuit jusqu'à ce que tous les tétraèdres soient ou conservés, ou regroupés avec d'autres. Tous les volumes obtenus ont des faces triangulaires dont les côtés sont tous des paires de proches voisins. Ils ne se recouvrent pas et remplissent tout l'espace comme le font les tétraèdres originaux.

Trois sortes de complications peuvent survenir dans le cas général : i) un regroupement de tétraèdres peut être infini. Comme le modèle est fini, cela signifie seulement qu'il traverse la boîte périodique, c'est-à-dire qu'il contient un point et une de ses images périodiques. ii) Un atome peut avoir tous ses voisins à des distances plus grandes que r_L ; il sera alors complètement isolé à l'intérieur du deltaèdre. Des arêtes et des faces, isolées ou "pendantes", sont également possibles. iii) Quelques gros regroupements peuvent avoir des topologies étranges : par exemple, partant d'une face d'un deltaèdre, les tétraèdres qui le composent peuvent être disposés autour d'un sommet de cette face et revenir jusqu'à son autre côté. Ainsi, cette face appartient au même deltaèdre par ses deux côtés, et elle a des arêtes communes à trois faces.

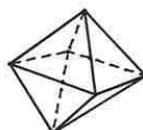
Tableau 2.8. Statistique des deltaèdres ; l'unité de longueur est r_0 (modèle a-J).

nombre de sommets	indices de sommets	indices de connectivité	nombre par atome	pourcentage du volume total	volume moyen	sphères interstitielles diamètre moyen
4	(0)		4.2427 ± 0.0605	71.04 ± 1.09	0.115	0.242
6	(6)		0.3042 ± 0.0286	20.69 ± 1.94	0.467	0.375
7	(5 2)		0.0099 ± 0.0019	0.95 ± 0.20	0.665	0.392
8	(4 4)		0.0295 ± 0.0047	3.77 ± 0.60	0.879	0.420
9	(3 6)		0.0064 ± 0.0021	1.05 ± 0.34	1.136	0.495
10	(4 4 1)		0.0040 ± 0.0027	0.63 ± 0.42	1.068	0.423
	(2 8)		0.0003 ± 0.0004	0.05 ± 0.07	1.402	0.525
11	(3 6 1)		0.0009 ± 0.0011	0.19 ± 0.22	1.408	0.527
	(4 4 2)	6/ 4/ 6/	0.0023 ± 0.0013	0.44 ± 0.24	1.305	0.444
	(5 2 3)		0.0003 ± 0.0004	0.05 ± 0.07	1.281	0.458
12	(2 8 1)		0.0001 ± 0.0003	0.04 ± 0.08	1.726	0.546
	(4 4 3)	6/ 8/ 6/	0.0004 ± 0.0006	0.09 ± 0.13	1.509	0.441
	(4 4 3)	7/ 7/ 7/	0.0012 ± 0.0010	0.28 ± 0.22	1.557	0.511
	(4 5 1 1)	2/ 3/ 6/	0.0004 ± 0.0006	0.09 ± 0.14	1.529	0.442
13	(6 0 5)		0.0003 ± 0.0004	0.06 ± 0.08	1.512	0.423
			0.0009 ± 0.0003	0.24 ± 0.09	1.790	0.515
14			0.0007 ± 0.0005	0.20 ± 0.14	2.025	0.538
15			0.0001 ± 0.0003	0.04 ± 0.09	2.142	0.433
16			0.0001 ± 0.0003	0.05 ± 0.10	2.461	0.570
			0.0001 ± 0.0003	0.05 ± 0.11	2.606	0.517

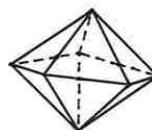
S = 4
F = 4



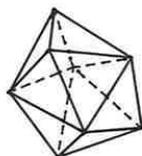
S = 6 ; (6)
F = 8



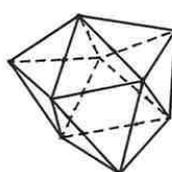
S = 7 ; (5,2)
F = 10



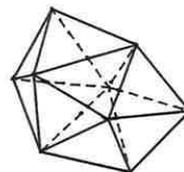
S = 8 ; (4,4)
F = 12



S = 9 ; (3,6)
F = 14



S = 9 ; (4,4,1)
F = 14



S = 16 ; (5,5,3,3)
F = 28

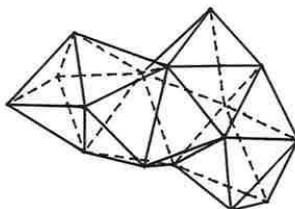


Figure 2.11. Deltaèdres. S est le nombre de sommets, suivi des indices (n_4, n_5, n_6, \dots). F est le nombre de faces.

Bien entendu, dans ces cas-là ces volumes ne peuvent être considérés comme des deltaèdres que dans un sens très large. Mais ces complications n'existent pas dans le modèle relaxé, la densité donnant une forte connectivité interatomique ; le nombre moyen de voisins est $Z = 12.94$.

Cette construction, appliquée à la configuration d'atomes déplacés très légèrement par rapport aux sites CFC, donne la décomposition classique du CFC en tétraèdres et octaèdres. Nous avons vu (§ 2.1.4) que la décomposition de Voronoï faisait par contre apparaître tout un ensemble de polyèdres différents. Sur ce cas simple, l'analyse en deltaèdres apparaît comme beaucoup plus efficace.

2.3.3. Réseau des deltaèdres

La statistique des deltaèdres est donnée dans le tableau 2.8. Les trois premières colonnes définissent les types de deltaèdres. Ils sont classés suivant leurs nombres de sommets S et sont caractérisés par la suite d'entiers (n_4, n_5, n_6, \dots) où n_i représente le nombre de sommets communs à i faces.

Le nombre de faces F d'un deltaèdre est relié linéairement à S , par l'intermédiaire de la relation d'Euler : $F - A + S = 2$, où le nombre d'arêtes A vaut $3F/2$ car toutes les faces sont triangulaires.

Certains deltaèdres peuvent être différents tout en ayant leurs nombres n_i identiques. Comme Frost [202], nous les distinguons (jusqu'à 11 sommets) par les entiers $N_{6-4}/N_{6-5}/N_{5-4}$, où N_{i-j} est le nombre d'arêtes reliant un sommet commun à i faces à un sommet commun à j faces.

Nous avons trouvé quelques deltaèdres possédant plus de 11 sommets. Comme ils sont difficiles à classer et que de toute façon ils sont très peu nombreux, nous les avons regroupés suivant S (certains types n'ont été trouvés qu'une fois et dans un seul amas).

La figure 2.11 représente les formes de deltaèdres trouvés dans le modèle jusqu'à 9 sommets. Le deltaèdre trouvé avec le plus grand nombre de sommets (16) est aussi représenté.

La quatrième et la cinquième colonnes donnent le nombre par atome de chacun des types de deltaèdres, et le pourcentage du volume total qu'ils occupent. Ces valeurs sont les moyennes des valeurs calculées sur les cinq configurations (cf. § 1.4.1), et les fluctuations statistiques indiquées sont les écarts types.

Les deux dernières colonnes sont des moyennes calculées pour chaque type, sur l'ensemble des deltaèdres des cinq configurations. Une des colonnes donne le volume moyen, et l'autre le diamètre moyen de la plus grande sphère interstitielle que chaque deltaèdre peut contenir. L'unité de longueur est r_0 (minimum du potentiel). Le diamètre des sphères interstitielles est calculé avec un diamètre atomique égal à r_0 .

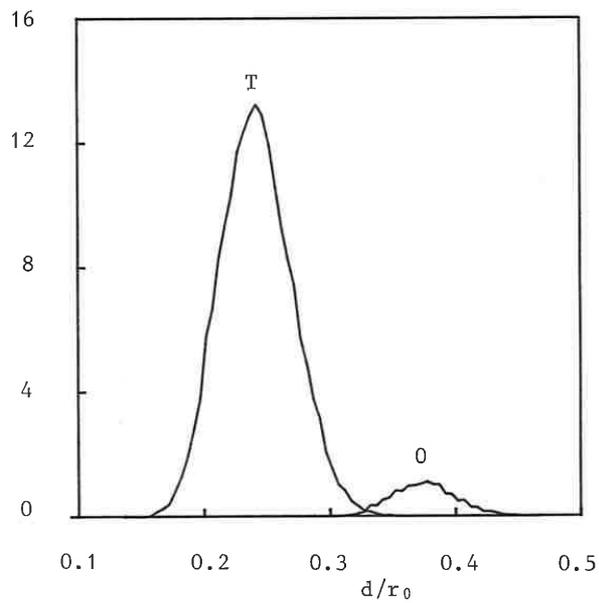


Figure 2.12. Distributions des diamètres des sphères interstitielles (les plus grandes) contenues dans les tétraèdres (T) et les octaèdres (O). (La somme de ces deux distributions a pour norme 1).

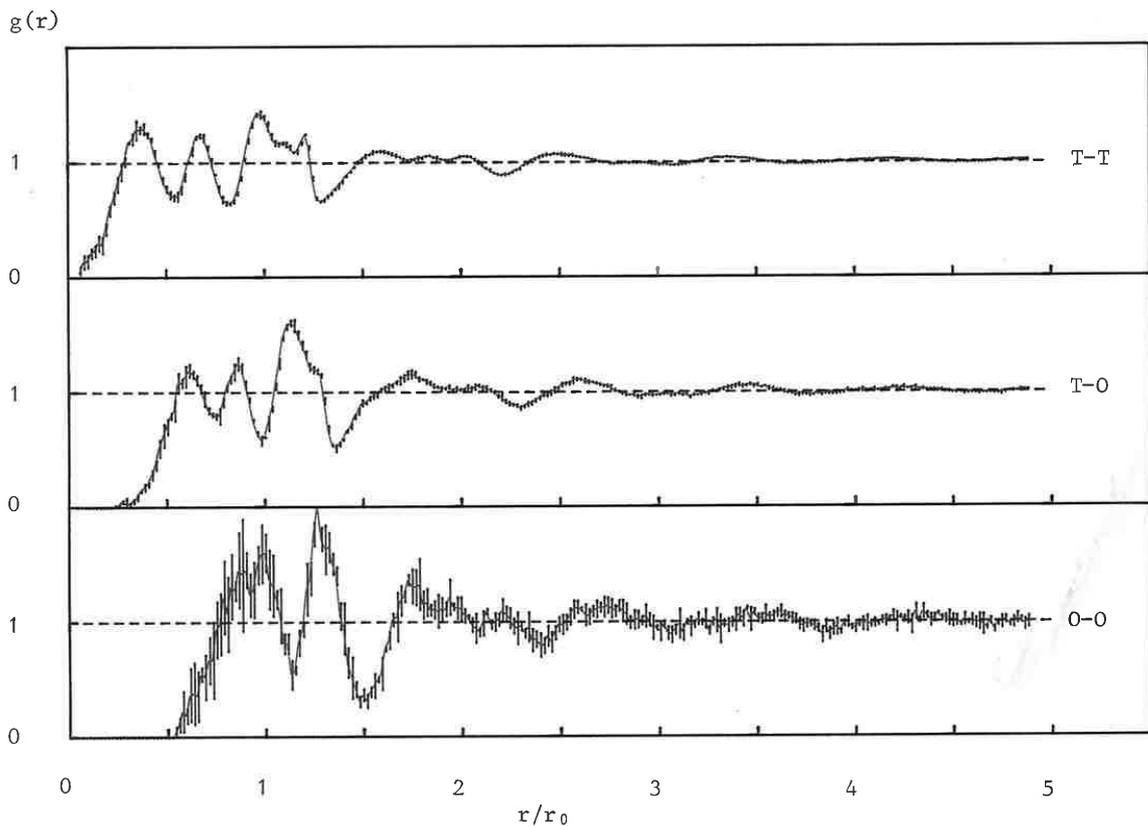


Figure 2.13. Fonctions de corrélation de paires partielles $g_{TT}(r)$, $g_{TO}(r)$ et $g_{OO}(r)$ du réseau des tétraèdres et octaèdres. Les barres représentent deux fois les écarts types calculés à partir de cinq configurations.

Le tableau 2.8 montre que des deltaèdres assez grands existent, mais pas de façon reproductible d'un amas à l'autre (ce manque de reproductibilité peut venir de ce que la taille des amas n'est pas suffisamment grande). Ils sont peu nombreux et ne concernent qu'une petite fraction du volume total. On ne peut préciser s'ils font intrinsèquement partie de la structure macroscopique, ou s'ils sont des défauts de celle-ci. Ils peuvent donc représenter des entités importantes pour certaines propriétés, mais ils n'apparaissent pas comme des unités caractéristiques de l'ordre à courte distance.

Parmi les deltaèdres les plus fréquents, le dodécaèdre tétragonal (8 sommets ; (4,4)), le prisme trigonal avec trois demi-octaèdres sur ses faces carrées (9 sommets ; (3,6)) et la bipyramide pentagonale (7 sommets ; (5,2)), occupent respectivement 4 %, 1 % et 1 % du volume.

Mais le résultat principal est que 92 % du volume est occupé par des tétraèdres (71 %) et des octaèdres (21 %). Ceci confirme que l'interprétation faite par Finney et Wallace [203] de la structure comme une assemblée de ces deux unités seulement (par analogie avec la taille des sphères interstitielles (§ 2.2)), n'était pas une mauvaise approximation.

Nous allons dans le paragraphe suivant nous intéresser plus particulièrement à ces tétraèdres et octaèdres.

2.3.4. *Tétraèdres et octaèdres*

On peut déduire de leur nombre par atome qu'il y a, en moyenne, 17.0 tétraèdres (T) et 1.8 octaèdre (O) autour d'un atome. En comparaison, le réseau CFC a 8 T et 6 O autour de chaque atome (avec 12 voisins par atome au lieu des 12.9 ici) ; dans le réseau CC, il y a 24 T et pas d'O, avec 14 voisins à une distance inférieure à r_L .

Les volumes moyens ont approximativement les valeurs correspondant aux T et O parfaits avec des arêtes égales à r_0 , c'est-à-dire respectivement : $r_0^3/(6\sqrt{2}) = 0.118 r_0^3$ et $(\sqrt{2}/3)r_0^3 = 0.471 r_0^3$.

La figure 2.12 montre les deux distributions des diamètres des (plus grandes) sphères interstitielles contenues dans les T et O. Il apparaît que notre façon de définir les deltaèdres donne une bonne séparation de ces deux distributions.

Pour préciser la topologie de l'ensemble des T et O, nous avons calculé les fonctions de corrélation de paires des centres (de la plus grande sphère interstitielle) des tétraèdres et des octaèdres. Ils peuvent être considérés comme formant un composé binaire de fonctions partielles g_{TT} , g_{TO} et g_{OO} (figure 2.13).

La connectivité entre les deltaèdres est connue, puisque chaque face est commune à deux d'entre eux. Ceci nous donne la possibilité d'étudier la topologie de ce réseau, et si on s'intéresse en particulier aux premiers voisins, nous trouvons 3.4 T et 0.5 O connectés à un tétraèdre et 6.8 T et 1.0 O connectés à un octaèdre.

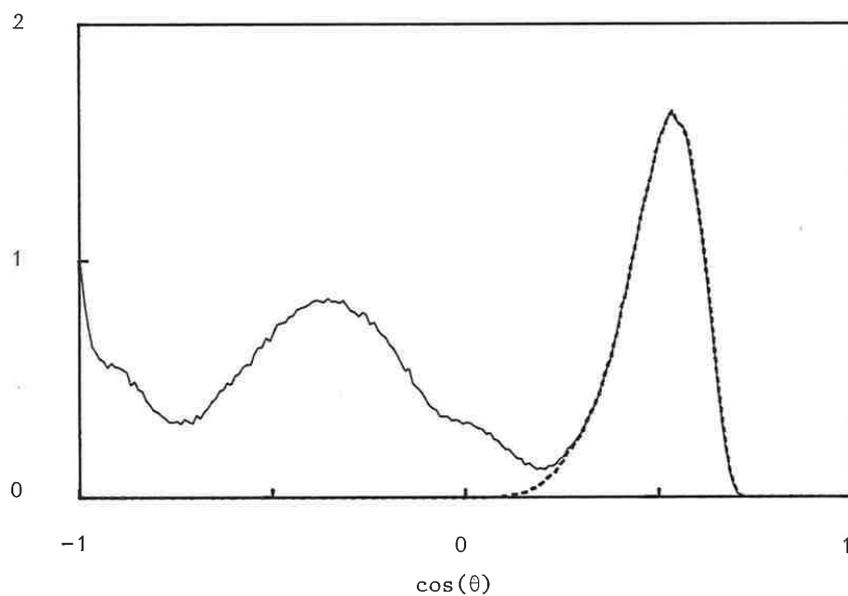


Figure 2,14. Distribution angulaire, $n(\theta)$, des liaisons entre atomes premiers voisins, en fonction de $\cos(\theta)$ (courbe continue). La courbe pointillée représente la contribution $n_F(\theta)$ des angles des faces des deltaèdres.

Tableau 2,9. Comparaison entre les fluctuations des nombres de deltaèdres trouvés parmi les différents amas et les erreurs statistiques de comptage.

nombre de sommets	indices de sommets	fluctuations entre amas	fluctuations statistiques attendues
4	(0)	0.061	0.056
6	(6)	0.029	0.014
7	(5 2)	0.002	0.003
8	(4 4)	0.005	0.005
9	(3 6)	0.002	0.003
9	(4 4 1)	0.003	0.002

2.3.5. *Distribution angulaire de voisinage*

La figure 2.14 représente la distribution angulaire des atomes premiers voisins, c'est-à-dire distants de moins de r_L .

Cette distribution $n(\theta)$ présente un pic bien marqué autour de $\theta = 60^\circ$ (angle d'un triangle équilatéral), et un plus large autour de $\theta = 109.5^\circ$ ($\cos\theta = \frac{1}{3}$) correspondant à deux tétraèdres ayant une face commune. Un épaulement apparaît à $\theta = 90^\circ$ (angle présent dans un octaèdre par exemple).

Pour décomposer en partie cette distribution, nous présentons sur la figure 2.14 la distribution $n_F(\theta)$ des angles des faces des deltaèdres. Nous voyons ainsi que le pic de $n(\theta)$ autour de $\theta = 60^\circ$ est dû totalement aux angles entre les paires atomiques formant les faces des deltaèdres.

2.3.6. *Analyse microscopique de la reproductibilité*

Puisque nous avons maintenant une analyse microscopique d'une structure amorphe, nous pouvons revenir au problème de la reproductibilité du modèle, reproductibilité que nous avons établie au chapitre 1 en considérant $g(r)$ et les propriétés macroscopiques E et ρ_0 .

Calculons les variations statistiques auxquelles on s'attend à partir des distributions de deltaèdres, et comparons-les de nouveau aux fluctuations observées entre les cinq configurations utilisées. Dans une configuration de N atomes considérée comme un échantillon de la structure, et dans laquelle on dénombre n_i deltaèdres du type i , l'erreur statistique de comptage est $\sqrt{n_i}$. La fluctuation statistique du nombre par atome est donc $\sqrt{n_i}/N$, que nous calculons dans l'une des configurations (état final de DG ; cf. § 1.4) pour les deltaèdres jusqu'à neuf sommets.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.9, et comme pour E et ρ_0 , il y a une bonne concordance dans les ordres de grandeur entre les variations d'un amas relaxé à l'autre et celles auxquelles il faut s'attendre dans une structure donnée, lorsque l'on ne considère qu'un millier d'atomes. La reproductibilité est donc satisfaisante également d'un point de vue microscopique.

2.3.7. *Comparaisons entre modèles*

Nous avons aussi analysé le modèle a-LJ en deltaèdres. Mais comme nous l'avons vu, le choix de la distance limite r_L définissant les proches voisins, n'est plus aussi naturel que pour le modèle a-J. Le minimum après le premier pic de la courbe $g(r)$ de a-LJ n'est pas très marqué et n'atteint pas la valeur nulle. De manière à faciliter la comparaison entre les deux modèles, nous avons choisi la valeur de r_L qui donne le même nombre moyen de coordination Z pour a-LJ que pour a-J : $Z = 12.94$. D'où $r_L = 1.3395\sigma = 1.3043 r_0$.

Le tableau 2.10 donne la statistique des deltaèdres dans a-LJ, que nous pouvons comparer au tableau 2.8 correspondant à a-J. Nous pouvons remarquer la présence de quelques deltaèdres à 5 sommets. En réalité, ces deltaèdres ne sont que deux tétraèdres collés par une face, et dont les sommets opposés sont voisins géométriques. De par la construction ils ont donc été regroupés ainsi.

Tableau 2.10. Statistique des deltaèdres dans le modèle a-LJ. L'unité de longueur est r_0 ,

nombre de sommets	indices de sommets	indices de connectivité	nombre par atome	pourcentage du volume total	volume moyen	sphères interstitielles diamètre moyen
4	(0)		4.1583 ± 0.0757	69.31 ± 1.33	0.116	0.261
5	(3)		0.0151 ± 0.0053	0.58 ± 0.20	0.267	0.358
6	(6)		0.2743 ± 0.0134	18.32 ± 0.91	0.464	0.373
7	(5 2)		0.0207 ± 0.0019	2.00 ± 0.18	0.671	0.418
8	(4 4)		0.0358 ± 0.0032	4.49 ± 0.38	0.870	0.437
9	(3 6)		0.0091 ± 0.0015	1.46 ± 0.24	1.115	0.497
	(4 4 1)		0.0066 ± 0.0029	1.03 ± 0.45	1.074	0.436
10	(2 8)		0.0015 ± 0.0010	0.30 ± 0.20	1.388	0.553
	(3 6 1)		0.0012 ± 0.0008	0.23 ± 0.17	1.354	0.503
	(4 4 2)	6/ 6/ 8/	0.0001 ± 0.0003	0.03 ± 0.06	1.333	0.463
	(4 4 2)	6/ 4/ 6/	0.0023 ± 0.0008	0.43 ± 0.15	1.281	0.454
	(4 4 2)	4/ 8/ 8/	0.0001 ± 0.0003	0.02 ± 0.05	1.232	0.438
	(5 2 3)		0.0004 ± 0.0004	0.07 ± 0.07	1.271	0.457
11	(2 8 1)		0.0006 ± 0.0006	0.13 ± 0.14	1.570	0.510
	(3 6 2)	4/ 8/ 8/	0.0001 ± 0.0003	0.03 ± 0.07	1.674	0.590
	(4 4 3)	9/ 5/ 5/	0.0003 ± 0.0004	0.06 ± 0.08	1.562	0.520
	(4 4 3)	7/ 7/ 7/	0.0019 ± 0.0009	0.41 ± 0.20	1.510	0.484
	(4 4 3)	6/ 8/ 6/	0.0004 ± 0.0004	0.09 ± 0.08	1.470	0.455
	(4 5 1 1)	2/ 3/ 6/	0.0007 ± 0.0007	0.15 ± 0.16	1.547	0.492
	(6 0 5)		0.0001 ± 0.0003	0.03 ± 0.07	1.485	0.494
12			0.0016 ± 0.0003	0.42 ± 0.07	1.777	0.517
13			0.0004 ± 0.0004	0.12 ± 0.11	2.082	0.563
14			0.0008 ± 0.0003	0.25 ± 0.09	2.137	0.497
15			0.0001 ± 0.0003	0.04 ± 0.10	2.302	0.515

Comme nous l'avions trouvé dans a-J, la proportion d'octaèdres et de tétraèdres dans a-LJ est importante : ils occupent 88 % du volume total.

Nous retrouvons également que le dodécaèdre tétragonal ($S=8$), le prisme trigonal entouré de trois demi-octaèdres ($S=9$; (3,6)) et la bipyramide pentagonale ($S=7$) sont les autres types de deltaèdres les plus fréquents.

Une étude complète conduisant à une différence topologique significative ou non nécessiterait l'analyse de la connectivité de ces différentes unités entre elles. L'analyse statistique quant à elle, semble indiquer une grande similitude au niveau microscopique entre les deux modèles.

CONCLUSIONS

Nous avons présenté dans ce chapitre différentes méthodes permettant d'analyser géométriquement une structure désordonnée.

Les polyèdres de Voronoï définissent sans ambiguïté le volume autour de chaque atome et une relation de voisinage entre atomes. Nous avons montré que dans les modèles relaxés, les atomes voisins en ce sens-là sont pratiquement ceux qui sont distants les uns des autres de $\sqrt{2} r_0$. Nous relierons ainsi une notion topologique et une relation métrique de voisinage.

Le nombre de voisins géométriques par atome est environ 14 et le nombre moyen des côtés des faces des polyèdres est environ 5, ce qui n'est pas caractéristique de la structure amorphe, mais plutôt des structures compactes puisque nous retrouvons également ces nombres dans les réseaux CFC et CC.

Les sphères interstitielles permettent d'analyser les vides présents dans la structure. Ainsi, dans le premier chapitre nous avons pu mettre en évidence la présence de lacunes dans le modèle a-J avant relaxation structurale.

Les diamètres des sphères interstitielles sont distribués en deux pics larges, mais bien séparés, autour de valeurs correspondant approximativement aux sites tétraédriques et octaédriques. Nous retrouvons en cela les résultats de Finney et Wallace [203]. Cette analyse nous donne une information sur la taille des sites interstitiels, mais ne fournit pas de description géométrique de la structure.

Dans ce but nous avons proposé une analyse en *deltaèdres*. Notre méthode permet une *décomposition totale* de la structure, les atomes étant placés aux sommets de ces unités. Cette méthode est bien adaptée à la structure compacte amorphe puisque c'est une généralisation de la description du réseau CFC en tétraèdres et octaèdres.

Nous avons pu ainsi montrer que les tétraèdres et les octaèdres (respectivement 4.2 et 0.3 par atome) occupaient environ 90 % du volume total. Nous avons également analysé le volume restant, occupé par des deltaèdres plus compliqués et dont la présence semble être intrinsèque à la structure.

Chapitre 3

METHODES DE DIFFRACTION

$$q[S(q) - 1] = 4\pi\rho_0 \int_0^{\infty} r[g(r) - 1]\sin(qr)dr$$
$$r[g(r) - 1] = 1/(2\pi^2\rho_0) \int_0^{\infty} q[S(q) - 1]\sin(qr)dq$$
$$S(q) \underset{\infty}{\rightarrow} 1$$
$$g(r) \underset{\infty}{\rightarrow} 1$$
$$I_a(q) = |f(q)|^2 S(q)$$

Tableau 3.1. Diffraction par un matériau monoatomique : relations principales.

3. METHODES DE DIFFRACTION

INTRODUCTION

Dans les cristaux, les méthodes classiques de diffraction (rayons X et neutrons) permettent d'obtenir les positions atomiques par l'analyse des pics d'intensité diffractée. Pour les matériaux non cristallins, à cause de l'absence de tri périodicité spatiale, ces pics sont remplacés par une courbe continue d'intensité diffusée. De ce fait, les configurations atomiques ne peuvent plus être déterminées à partir des techniques de diffraction.

Les expériences de diffraction donnent cependant une information statistique et unidimensionnelle de la structure. Cette information apparaît dans la fonction de distribution de paires qui est une des caractéristiques principales qu'un modèle doit reproduire.

Notre modèle est monoatomique, il n'est donc pas question de procéder à un quelconque ajustement avec des courbes expérimentales d'alliages amorphes. Mais on peut remarquer qu'en première approximation tous les amorphes métalliques présentent des courbes similaires, et il s'agit de vérifier que notre structure compacte amorphe a sa place parmi cet ensemble de structures.

Dans la première partie de ce chapitre, nous ferons un rappel du formalisme de la théorie cinématique de la diffraction dans le cas des matériaux désordonnés. Nous donnerons ensuite des résultats expérimentaux de mesures de diffraction X que nous avons obtenus. Finalement, nous présenterons les courbes correspondant aux modèles.

3.1. FORMALISME

Nous ne ferons ici qu'une brève présentation de la théorie de la diffraction, celle-ci ayant fait l'objet de plusieurs revues : Wagner [301], Blétry [113], Lauriat [302], Wagner et Ruppertsberg [303], Mangin [304].

3.1.1. *Diffraction par un corps monoatomique*

Le tableau 3.1 résume les relations principales.

i) Fonction de corrélation de paires

Dans le cas général, cette grandeur, $\rho(\mathbf{r})$, est le nombre, par atome et par unité de volume, d'atomes situés à \mathbf{r} d'un autre atome.

La somme de $\rho(\mathbf{r})$ et de la fonction de Dirac $\delta(\mathbf{r})$, représente la fonction de corrélation de la répartition atomique $n(\mathbf{r})$, classiquement appelée *fonction de Patterson* :

$$P(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int n(\mathbf{u})n(\mathbf{r} + \mathbf{u})d\mathbf{u} \quad (3,1)$$

$$q[S_{ij}(q) - 1] = 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r[g_{ij}(r) - 1]\sin(qr)dr$$
$$r[g_{ij}(r) - 1] = 1/(2\pi^2\rho_0) \int_0^\infty q[S_{ij}(q) - 1]\sin(qr)dq$$
$$S_{ij}(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} 1$$
$$g_{ij}(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} 1$$
$$S_{ij} = S_{ji} \quad ; \quad g_{ij} = g_{ji}$$
$$I_a = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 + \sum_i^n \sum_j^n C_i C_j f_i f_j S_{ij}$$

Tableau 3.2. Diffraction par un matériau polyatomique : relations principales entre fonctions partielles.

Dans le cas isotrope *la fonction de corrélation de paires* n'est plus fonction que de la distance r : $\rho(r)$. Lorsque r tend vers l'infini, $\rho(r)$ tend vers ρ_0 , la densité atomique.

A partir de $\rho(r)$, on définit *la fonction réduite de corrélation de paires* $g(r)$, et *la fonction de distribution radiale* FDR :

$$g(r) = \rho(r)/\rho_0 \quad (3.2)$$

$$\text{FDR} = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (3.3)$$

C'est la FDR que l'on obtient directement du modèle en comptant les paires atomiques.

ii) Fonction d'interférence

La *fonction d'interférence* $S(q)$ est reliée à $\rho(r)$ par une transformée de Fourier :

$$S(q) - 1 = \text{TF}^{-\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0] = \iiint [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0] e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.4)$$

$$\rho(\mathbf{r}) - \rho_0 = \text{TF}^{+\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} [S(q) - 1] = (2\pi)^{-3} \iiint [S(q) - 1] e^{+i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{q} \quad (3.5)$$

Dans le cas isotrope, on obtient en intégrant sur les angles :

$$q[S(q) - 1] = 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r[g(r) - 1] \sin(qr) dr \quad (3.6)$$

$$r[g(r) - 1] = 1/(2\pi^2\rho_0) \int_0^\infty q[S(q) - 1] \sin(qr) dq \quad (3.7)$$

Si $f(q)$ est le facteur de diffusion atomique, caractéristique de l'interaction entre le rayonnement utilisé et la nature des atomes (noté f pour les rayons X et les électrons, mais b pour les neutrons), on obtient l'*intensité diffusée par atome* $I_a(q)$:

$$I_a(q) = |f(q)|^2 S(q) \quad (3.8)$$

Dans le cadre de la théorie cinématique, avec l'approximation que $f(q)$ est bien isotrope et indépendant de la structure, $I_a(q)$ est la partie cohérente diffusée par l'échantillon,

3.1.2. Diffraction par un corps polyatomique

Lorsque l'on considère un alliage, on est amené à définir les grandeurs précédentes en grandeurs partielles pour chaque type de paires interatomiques : c'est le formalisme de Faber-Ziman [305]. Le tableau 3.2 en résume les relations principales. Dans certains cas, il peut être avantageux pour mettre en évidence des effets d'ordre chimique, d'utiliser des combinaisons linéaires de ces grandeurs partielles : c'est le formalisme de Bathia-Thornon [307].

i) Fonctions de corrélation de paires partielles

Ces fonctions, $\rho_{ij}(r)$, sont les nombres, par atome du type i et par unité de volume, d'atomes du type j à la distance r d'un atome du type i . Pour n types d'atomes, il y a n^2 fonctions $\rho_{ij}(r)$ qui, lorsque r tend vers l'infini, tendent vers la densité ρ_j , d'atomes du type j .

Les *fonctions réduites de corrélation de paires partielles* sont définies par :

$$g_{ij}(r) = \rho_{ij}(r)/\rho_j \quad (3.9)$$

Elles vérifient donc $g_{ij} = g_{ji}$ et il y a $n(n+1)/2$ fonctions différentes (autant que de types de paires).

ii) Fonctions d'interférence partielles

Les fonctions d'interférence partielles $S_{ij}(q)$ se définissent à partir des fonctions $g_{ij}(r)$ (tableau 3.2) en rajoutant simplement les indices i et j à $S(q)$ et $g(r)$ dans les relations (3.6) et (3.7). ρ_0 est maintenant la densité atomique totale :

$$\rho_0 = \sum_i^n \rho_i \quad (3.10)$$

L'intensité diffusée par atome s'écrit :

$$I_a = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 + \sum_i^n \sum_j^n c_i c_j f_i f_j S_{ij} \quad (3.11)$$

où : $c_i = \rho_i/\rho_0$ est la fraction d'atomes du type i
 f_i est le facteur de diffusion atomique des atomes i

$$\langle f^2 \rangle = \sum_i^n c_i f_i^2$$

$$\langle f \rangle^2 = \left(\sum_i^n c_i f_i \right)^2$$

$I_a(q)$ est donc une combinaison linéaire des fonctions $S_{ij}(q)$. Elle dépend du type de mesure faite par l'intermédiaire des facteurs $f_i(q)$. On obtient donc autant de combinaisons linéaires des S_{ij} que de types de mesures différentes, ce qui permet de remonter à ces fonctions partielles S_{ij} .

On définit souvent la fonction d'interférence totale, $S(q)$, tendant vers 1 lorsque q tend vers l'infini, par :

$$S = \sum_i^n \sum_j^n \frac{c_i c_j f_i f_j}{\langle f \rangle^2} S_{ij} \quad (3.12)$$

$$= [I_a - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)] / \langle f \rangle^2$$

Cette formule ne s'applique bien entendu que si $\langle f \rangle \neq 0$. En fait, des alliages avec $\langle f \rangle = 0$, appelés alliages zéro, sont possibles dans le cas des neutrons où il existe des facteurs de diffusion négatifs ou positifs. Dans ce cas on préfère utiliser la fonction $S' = I_a / \langle f^2 \rangle$.

La relation (3.12) peut s'écrire :

$$S = \sum_i^n \sum_j^n w_{ij} S_{ij} \quad (3.13)$$

où $w_{ij} = c_i c_j f_i f_j / \langle f \rangle^2$

Par transformée de Fourier de $S(q)$ (relation (3.7)) on obtient **la fonction $g(r)$ totale**. Dans le cas des neutrons, les w_{ij} ne varient pas avec q puisque les facteurs de diffusion $f_i \equiv b_i$ sont indépendants de q . Dans le cas des rayons X, ce sont des fonctions variant lentement avec q . En effet, si l'on fait l'approximation $f_i(q) = Z_i f_e(q)$ où Z_i est le nombre atomique de l'atome i et $f_e(q) = \langle f(q) \rangle / \langle Z \rangle$ un facteur de diffusion moyen par électron [301], la dépendance en q de w_{ij} disparaît. En faisant cette approximation, la fonction $g(r)$ totale s'écrit simplement :

$$g(r) = \sum_i^n \sum_j^n w_{ij} g_{ij}(r) \quad (3.14)$$

Cette relation est donc exacte dans le cas des neutrons, et approchée dans le cas des rayons X [301] [306].

Ce sont habituellement ces fonctions totales que l'on considère lors d'une expérience unique et que nous présenterons pour nos mesures de diffraction de rayons X (§ 3.2). Ces fonctions dépendent du rayonnement utilisé, puisque les fonctions partielles sont pondérées par les facteurs de diffusion atomique f_i . En particulier, la fonction $g(r)$ totale ne doit pas être confondue avec celle que l'on calculerait sur l'ensemble des atomes indépendamment de leur nature et que l'on note g_{NN} (cf. paragraphe suivant). Néanmoins, ces fonctions apportent des indications intéressantes, par exemple sur la topologie du réseau d'un des éléments si son facteur de diffusion f_i est prépondérant sur les autres [301], ou sur l'ordre chimique en cas de prépic, ou bien encore sur l'évolution structurale au cours de différents traitements thermiques [412].

iii) Formalisme de Bhatia-Thornton [307]

On peut présenter ce formalisme pour un alliage de n éléments [301] [113], mais nous nous limiterons ici aux binaires, puisque c'est dans ce cas que ce formalisme a sa forme la plus simple et qu'il est le plus utilisé.

L'esprit de ce formalisme n'est plus de faire apparaître les corrélations $g_{ij}(r)$ des répartitions $n_1(\mathbf{r})$ et $n_2(\mathbf{r})$ comme précédemment, mais celles de deux combinaisons linéaires de $n_1(\mathbf{r})$ et $n_2(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = n_1(\mathbf{r}) + n_2(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned}
 g_{NN} &= c_1^2 g_{11} + 2c_1 c_2 g_{12} + c_2^2 g_{22} \\
 g_{NC} &= c_1 c_2 [c_1 (g_{11} - g_{12}) - c_2 (g_{22} - g_{12})] \\
 g_{CC} &= c_1^2 c_2^2 (g_{11} + g_{22} - 2g_{12}) \\
 S_{NN} &= c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22} \\
 S_{NC} &= c_1 c_2 [c_1 (S_{11} - S_{12}) - c_2 (S_{22} - S_{12})] \\
 S_{CC} &= c_1 c_2 + c_1^2 c_2^2 (S_{11} + S_{22} - 2S_{12})
 \end{aligned}$$

Tableau 3.3. Relations entre les fonctions partielles et celles du formalisme de Bhatia-Thornton,

$$\begin{aligned}
 q [S_{NN}(q) - 1] &= 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r [g_{NN}(r) - 1] \sin(qr) dr \\
 q S_{NC}(q) &= 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r g_{NC} \sin(qr) dr \\
 q [S_{CC}(q) - c_1 c_2] &= 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r g_{CC} \sin(qr) dr \\
 S_{NN}(q) &\xrightarrow{q \rightarrow 0} 1 ; S_{NC}(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} 0 ; S_{CC}(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} c_1 c_2 \\
 g_{NN}(r) &\xrightarrow{r \rightarrow 0} 1 ; g_{NC}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0 ; g_{CC}(r) \rightarrow 0 \\
 I_a &= \langle f \rangle^2 S_{NN} + 2\langle f \rangle (f_2 - f_1) S_{NC} + (f_2 - f_1)^2 S_{CC}
 \end{aligned}$$

Tableau 3.4. Diffraction par un matériau polyatomique : relations principales dans le formalisme de Bhatia-Thornton.

$$\begin{aligned} c(\mathbf{r}) &= c_2 n_1(\mathbf{r}) - c_1 n_2(\mathbf{r}) \\ &= n_1(\mathbf{r}) - c_1 n(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

$n(\mathbf{r})$ est la répartition atomique totale, c'est-à-dire sans discernement de la nature des atomes. $c(\mathbf{r})$ est l'écart local entre la répartition d'atomes du type 1 et celle qui existerait si tous les atomes étaient considérés aléatoirement comme des atomes du type 1 avec une probabilité c_1 .

On définit les *fonctions de corrélation densité-densité* g_{NN} , *densité-concentration* g_{NC} et *concentration-concentration* g_{CC} par :

$$P_{NN}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) + \rho_0 g_{NN}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int n(\mathbf{u})n(\mathbf{r}+\mathbf{u})d\mathbf{u} \quad (3.17)$$

$$P_{NC}(\mathbf{r}) = \rho_0 g_{NC}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int n(\mathbf{u})c(\mathbf{r}+\mathbf{u})d\mathbf{u} \quad (3.18)$$

$$P_{CC}(\mathbf{r}) = c_1 c_2 \delta(\mathbf{r}) + \rho_0 g_{CC}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int c(\mathbf{u})c(\mathbf{r}+\mathbf{u})d\mathbf{u} \quad (3.19)$$

Les relations entre ces fonctions et les fonctions partielles g_{ij} sont données dans le tableau 3.3 (certains auteurs [304] prennent pour g_{CC} la fonction qui s'écrit dans nos notations $g_{CC}/c_1 c_2$).

Les fonctions d'interférence correspondantes s'obtiennent par transformée de Fourier. Nous les donnons dans le tableau 3.4, ainsi que la nouvelle expression de $I_a(q)$. Celle-ci montre immédiatement que dans le cas d'un alliage zéro ($\langle f \rangle = 0$), seul S_{CC} intervient dans l'expression I_a .

3.2. MESURES DE DIFFRACTION DE RAYONS X

3.2.1. Dispositif expérimental

Les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées au Laboratoire par Jean Laugier, avec qui nous avons mis au point l'exploitation des données.

Le diffractomètre est constitué d'un goniomètre théta-2 théta à axe vertical, muni d'un détecteur solide au Si dopé au Li et de grande surface (200 mm²). La résolution de ce détecteur est de 240 eV à 5.9 keV. Il est refroidi de façon originale par une conduite souple d'azote liquide, ce qui lui confère une grande maniabilité.

Ce détecteur est suivi d'un sélecteur monocanal faisant office de monochromateur électronique. La fenêtre énergétique du sélecteur est réglée de manière à éliminer la raie $K\beta$ et le rayonnement Compton qu'elle provoque, et à conserver la raie $K\alpha$ utilisée pour la mesure, ainsi que son rayonnement Compton associé que nous éliminons ensuite par le calcul.

Ce montage procure un gain d'intensité considérable - un facteur 3 - par rapport au montage classique d'un détecteur à scintillation associé à un filtre $K\beta$. Il permet également d'éliminer les rayonnements parasites tels que spectre blanc et fluorescence.

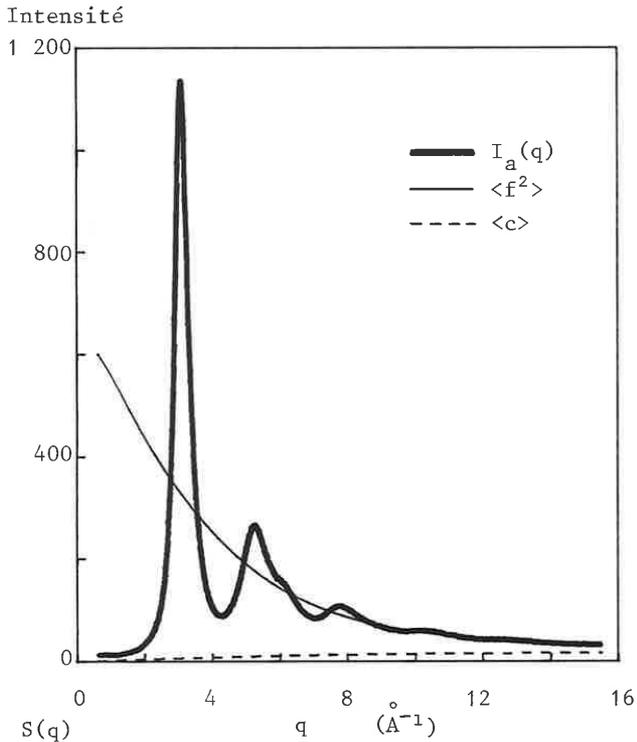


Figure 3.1. Diffusion de rayons X dans l'alliage amorphe $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (Allied Chemical Co.) :

I_a : intensité diffusée par atome
 $\langle f^2 \rangle$: carré moyen des facteurs de diffusion atomique
 $\langle c \rangle$: diffusion Compton

$S(q)$: fonction d'interférence

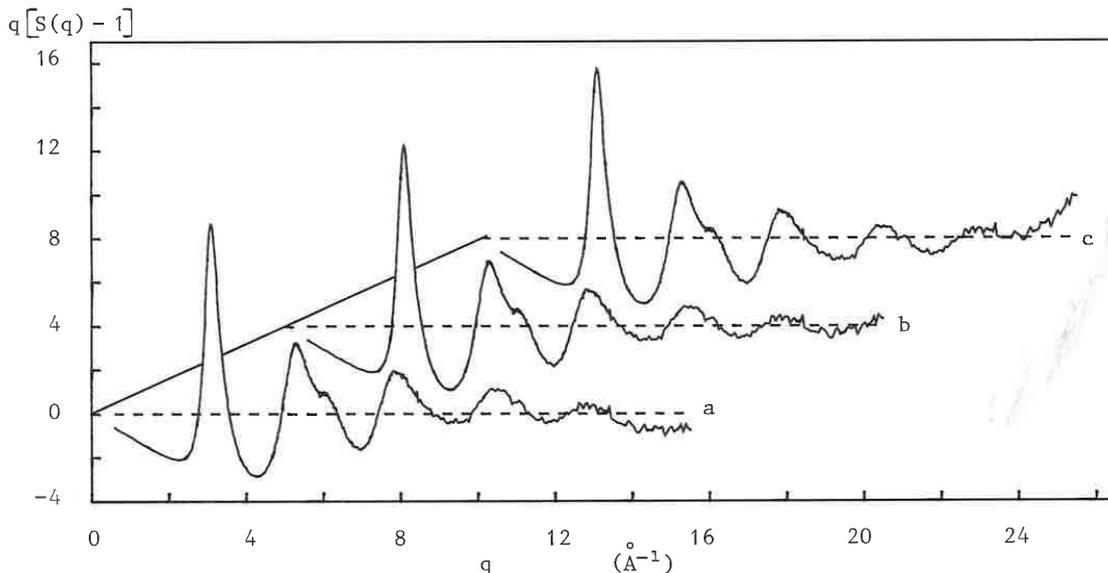
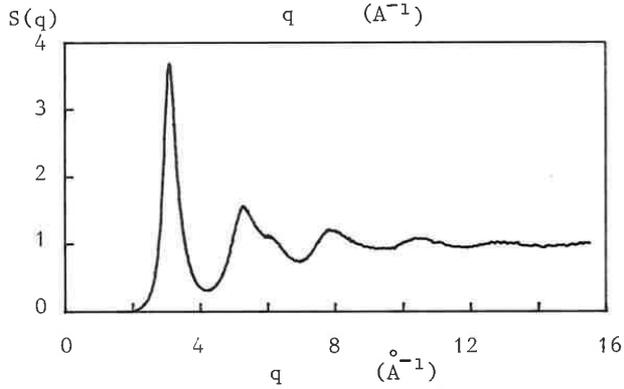


Figure 3.2. Influence, sur la fonction $q[S(q) - 1]$ obtenue à partir de l'intensité observée, de la valeur de μt choisie (μ : coefficient d'absorption linéaire ; t : épaisseur de l'échantillon). **a**) Valeur trop faible ; **b**) valeur correcte ; **c**) valeur trop forte. Mesure en transmission sur l'alliage $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

Nous avons utilisé le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$) qui permet d'obtenir une valeur maximum des vecteurs de diffusion $q_{\max} \cong 17 \text{ \AA}^{-1}$ ($\theta_{\max} = 70^\circ$ et $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$).

Les échantillons sont disposés pour des mesures soit en transmission, soit en réflexion. Le diffractomètre est piloté par un microordinateur, qui calcule les temps de comptage et contrôle l'avance des moteurs.

La mesure s'effectue en pas à pas $\Delta\theta$, où chaque temps de comptage est fonction du nombre de photons X mesuré, ce qui permet de choisir la précision statistique désirée, en général 1 %. Les temps de comptage varient de 1 500 coups/s au maximum sur le pic principal de diffusion, à 20 ou 40 coups/s aux grands angles. Ainsi, suivant les cas, l'expérience dure de 24 à 72 heures environ.

3.2.2. Analyse des données

i) Fonction d'interférence

A partir de l'expérience nous obtenons une *intensité observée* $I_o(q)$ dont il nous faut extraire $I_a(q)$, l'intensité cohérente diffusée par atome. Pour cela, il est nécessaire d'appliquer un certain nombre de corrections à I_o [301] [302] [308] [309], qui sont illustrées sur la figure 3.1. Pour analyser la suite des différents traitements à effectuer, écrivons l'expression de I_o :

$$I_o(q) = K.P(q).[A(\mu,q).I_a(q) + A_C(\mu,q).\langle C(q)\rangle] \quad (3.20)$$

K est une constante de normalisation.

$\langle C(q)\rangle = \sum_i^n C_i(q)$ est la diffusion Compton.

μ est le coefficient d'absorption linéaire.

$A(\mu,q)$ est le terme d'absorption du rayonnement cohérent.

$A_C(\mu,q)$ est le terme d'absorption du rayonnement Compton.

$P(q) = [1 + \cos^2(2\theta)]/2$ est le terme de polarisation.

Dans cette expression de I_o , nous avons négligé la diffusion multiple qui est très faible dans le cas de la diffusion des rayons X. Rappelons que I_a est reliée à la fonction d'interférence totale $S(q)$, telle que nous l'avons définie, par :

$$I_a = \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2 (S - 1) \quad (3.21)$$

Les facteurs de diffusion f_i sont calculés à partir d'expressions analytiques approchées [310] et les coefficients de diffusion Compton sont calculés à partir des tables de Cromer [311].

Si l'on connaît μt , où t est l'épaisseur de l'échantillon, on peut calculer $A(\mu,q)$ et $A_C(\mu,q)$ [308] [309], et il est possible de déterminer la constante de normalisation K en remarquant que $S(q) \rightarrow 1$, quand $q \rightarrow \infty$, ce qui entraîne :

$$I_0/P \cdot [A\langle f^2 \rangle + A_C\langle C \rangle] \rightarrow K$$

En utilisant la relation intégrale de Norman [312], nous obtenons par ailleurs directement K.

On peut ainsi déterminer $S(q)$ qui doit s'enrouler autour de 1. Si l'on utilise une valeur incorrecte pour μt , $q[S(q) - 1]$ au lieu de tendre vers 0 se courbe, soit vers les valeurs positives, soit vers les valeurs négatives suivant que μt est trop grand ou trop petit. En fait, ce comportement est très sensible et avec quelques essais, nous déterminons μt avec une bonne précision en inspectant les courbes sur une console graphique (cf. figure 3.2). Cette méthode visuelle est analogue à celle utilisée par Ergun et al. [313] pour déterminer μt .

ii) Fonction de corrélation de paires

A partir de la fonction d'interférence $S(q)$, on obtient par transformée de Fourier la fonction $g(r)$ totale (relation (3.7)). Cependant, en pratique, les mesures ne sont faites que dans un intervalle limité et lié aux conditions expérimentales. L'intégrale de la transformée de Fourier ne peut donc être calculée qu'entre q_{\min} et q_{\max} , ce qui introduit des effets de coupure.

En ce qui concerne q_{\min} , nous extrapolons la courbe vers zéro pour $q = 0$, ce qui entraîne peu d'erreurs sur $g(r)$ [314] [315].

De manière à minimiser l'effet de la coupure supérieure, nous choisissons l'abscisse q_{\max} du dernier point où $q[S(q) - 1]$ passe par zéro. La discontinuité de la courbe est ainsi supprimée, ce qui a pour effet d'améliorer la courbe $g(r)$ obtenue [316]. Malgré cela, la coupure revient à multiplier $q[S(q) - 1]$ par la fonction rectangulaire qui vaut 1 jusqu'à q_{\max} et zéro au-delà. Par transformée de Fourier, cela correspond à convoluer $r[g(r) - 1]$ par la fonction $\sin(rq_{\max})/\pi r$, ce qui élargit les pics et fait apparaître des oscillations parasites de longueur d'onde $2\pi/q_{\max}$ [317]. Il est possible d'éliminer ces oscillations parasites en multipliant $q[S(q) - 1]$ par un facteur d'amortissement qui évite la brusque coupure en q_{\max} . Cependant, la perte de résolution est irrémédiable et nous n'avons pas utilisé cette solution qui modifie artificiellement les résultats expérimentaux.

A cause des faibles taux de comptage aux grands angles, la fonction d'interférence présente des fluctuations statistiques importantes pour les grandes valeurs de q . Nous avons donc à l'aide de fonctions splines, déterminé une courbe lissée passant à travers les points expérimentaux. C'est à partir de cette courbe que nous avons calculé $g(r)$.

3.2.3. Résultats expérimentaux

Nous présentons ici quelques unes des courbes $q[S(q) - 1]$ et $4\pi\rho_0 r[g(r) - 1]$ que nous avons obtenues à partir de matériaux amorphes : figures 3.3 à 3.7.

Nous avons choisi cinq matériaux différents. Quatre sont des alliages *métaux de transition-métalloïdes* : $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (élaboré au Laboratoire), $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ (Vacuumschmelze), $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ (fourni par H. Morita (Sendai)), $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ (fourni par J.F. Sadoc). Le cinquième alliage est un *bimétallique* : CuTi (fourni par H.U. Künzi (Bâle)).

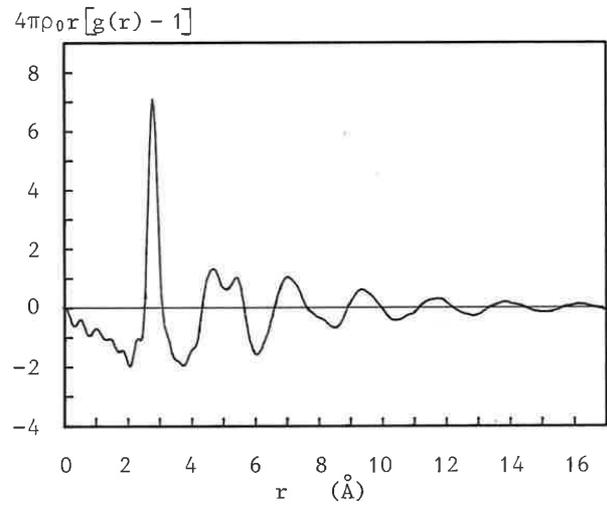
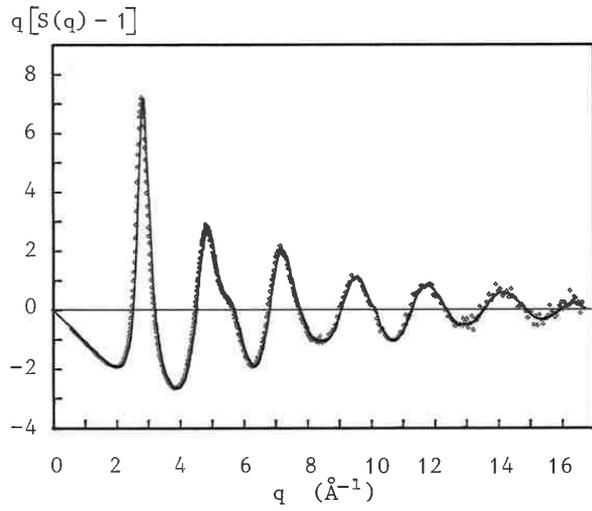


Figure 3.6. Alloy Pd₈₀Si₂₀.

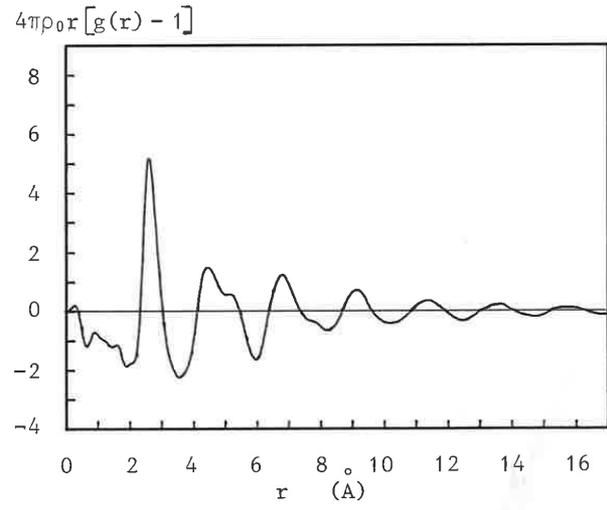
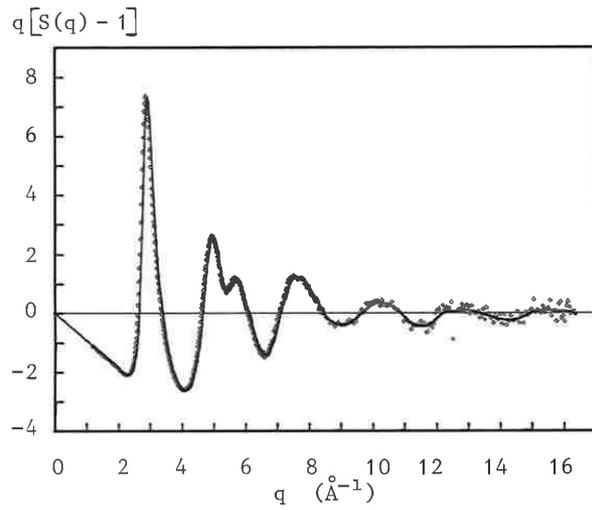


Figure 3.7. Alloy CuTi.

Bien entendu, les fonctions $S(q)$ et $g(r)$ totales obtenues par diffusion de rayons X dans ces matériaux sont des combinaisons linéaires des fonctions partielles (relations (3.13) et (3.14)). Cependant, si l'on considère que les facteurs de diffusion atomique sont, dans le cas des rayons X, approximativement proportionnels aux nombres Z d'électrons par atome et que les alliages métaux-métalloïdes sont composés d'environ 80 % de métaux (M), typiquement du fer, et 20 % de métalloïdes (m), typiquement du silicium, on trouve des facteurs de pondération w_{ij} valant : $w_{MM} = 0.78$, $2w_{Mm} = 0.21$ et $w_{mm} = 0.01$. Dans le cas du $Fe_{80}B_{20}$, w_{MM} est encore plus prépondérant : $w_{MM} = 0.910$, $2w_{Mm} = 0.088$ et $w_{mm} = 0.002$. On peut donc, dans une première approximation, négliger w_{Mm} et w_{mm} et considérer que les fonctions $S(q)$ et $g(r)$ totales sont essentiellement des fonctions partielles métal-métal.

Dans le cas du bimétallique CuTi, on trouve $w_{CuCu} = 0.32$, $2w_{CuTi} = 0.49$ et $w_{TiTi} = 0.19$. Ce sont des valeurs proches des poids 0.25, 0.50, 0.25 (dus uniquement aux concentrations de Cu et Ti) qui pondèrent les fonctions partielles dans l'expression des fonctions S_{NN} et g_{NN} , fonctions qui sont calculées indépendamment de la nature chimique des atomes. Par ailleurs, le rayon atomique de Goldschmidt de Cu vaut 2.54 Å et celui de Ti vaut 2.94 Å, soit un écart $\Delta r / \langle r \rangle = 15\%$. Or, le rapport de la largeur Δr du premier pic de $4\pi r \rho_0 [g(r) - 1]$ (prise au niveau de l'axe horizontal ; figure 3.6) sur la position r_{max} (= 2.6 Å) du maximum de ce pic, vaut : $\Delta r / r_{max} = 29\%$, soit près de deux fois l'écart des rayons de Goldschmidt. Nous pouvons donc, là aussi en première approximation, considérer que les courbes totales $g(r)$ et $S(q)$ sont celles d'un réseau métallique avec un atome moyen sur chaque site.

Nous soulignerons tout d'abord les aspects semblables de ces courbes, comme le nombre de pics, leur position et leur forme générale. Nous retrouvons ainsi la présence, aussi bien sur la courbe $g(r)$ que $S(q)$, du fameux épaulement sur le second pic. On note également sur toutes les courbes $g(r)$ la présence d'un épaulement à droite de la base du troisième pic.

D'un autre côté, ces courbes mettent en évidence les différences dues aux variations de compositions et aux différentes interactions atomiques. En particulier, la forme de l'épaulement du second pic est sensible au type de matériaux.

Ces résultats correspondent à cinq matériaux seulement, mais paraissent assez représentatifs des verres métalliques en général. Nous allons maintenant voir ce qu'il en est des courbes que l'on peut déduire des modèles de structure compacte amorphe que nous avons construits.

3.3. FONCTIONS D'INTERFERENCE CORRESPONDANT AUX MODELES

A partir de la fonction $g(r)$ obtenue par simulation, nous pouvons obtenir la fonction d'interférence $S(q)$ correspondante grâce à la relation (3.6). Dans un premier temps, nous analyserons l'effet sur la fonction $S(q)$, de la troncature de $g(r)$ due à la taille fine des amas. Puis, nous étudierons comment les courbes $g(r)$ et $S(q)$ se modifient en fonction de la température. Finalement nous présenterons nos résultats pour les modèles a-LJ et a-J.

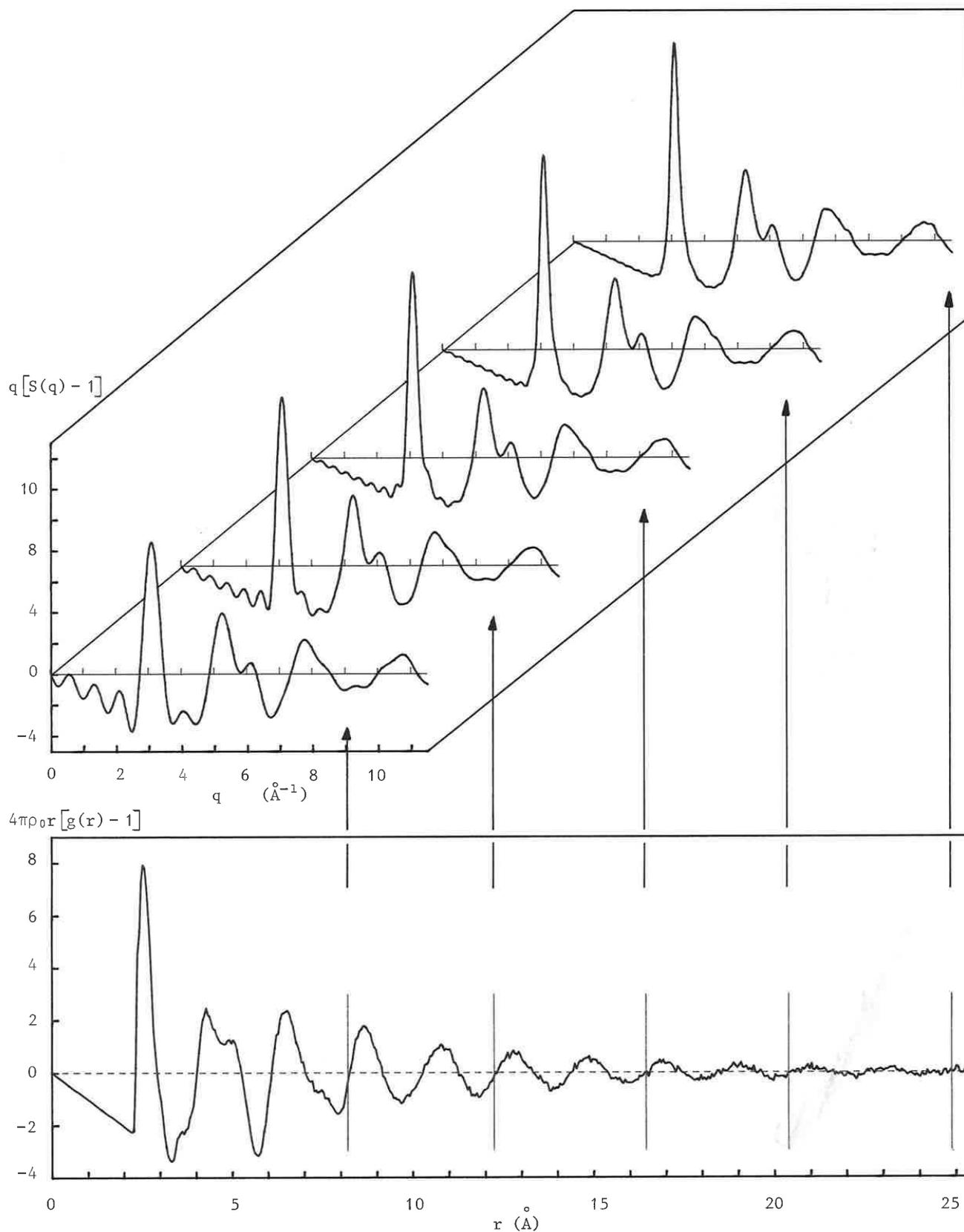


Figure 3.8. Evolution de la fonction $q[S(q) - 1]$ en fonction de la coupure r_{max} utilisée par le calcul de la transformée de Fourier : $r_{\text{max}} = 8.2 ; 12.3 ; 16.5 ; 20.5 ; 24.9 \text{ \AA}$ (modèle a-J).

3.3.1. Effet de la troncature de la fonction $g(r)$

Nous avons vu que les courbes $S(q)$ expérimentales sont tronquées à une valeur q_{\max} liée aux conditions expérimentales, et que cette coupure pose un problème pour obtenir la transformée de Fourier de $S(q)$.

Le problème se pose de la même manière, lorsqu'à partir de la fonction $g(r)$ calculée sur un modèle, on veut obtenir la fonction $S(q)$. En effet, ou bien on considère un amas en bords libres et donc de taille finie r_{\max} , et la fonction $g(r)$ est alors nulle pour $r > r_{\max}$ au lieu de tendre vers 1. Ou bien on considère un amas périodique qui est bien de taille infinie, mais il est clairement déraisonnable d'en utiliser la fonction $g(r)$ pour des valeurs de r supérieures ou égales à la périodicité L . Ainsi, pour $r = L$ il se superpose une fonction Dirac à la composante continue de $g(r)$. Il faut donc choisir une coupure $r_{\max} < L$.

La coupure de $g(r)$ en r_{\max} provoque dans $S(q)$ des oscillations parasites de pseudo-période $2\pi/r_{\max}$. De manière à analyser l'importance de ces oscillations, calculons les fonctions $S(q)$ correspondant à la fonction $g(r)$ du modèle a-J, pour différentes valeurs de coupure r_{\max} . La figure 3.8 représente les courbes $q[S(q) - 1]$ et la courbe $4\pi\rho_0[g(r) - 1]$ jusqu'à $r \cong L$. Les distances r_{\max} sont indiquées sur la courbe $4\pi\rho_0[g(r) - 1]$ et correspondent à des intersections de la courbe et de l'axe des abscisses.

La coupure maximum utilisée est 25 \AA , soit environ $10 r_0$. Elle se trouve après la onzième oscillation de la courbe. Notons qu'à l'échelle habituelle, ces oscillations visibles sur la courbe $4\pi\rho_0[g(r) - 1]$, ne le seraient pas sur la courbe $g(r)$.

De manière à pouvoir bien observer les oscillations parasites, nous avons choisi pour toutes les courbes un pas $\Delta q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$, petit devant $2\pi/r_{\max}$.

La figure 3.8 permet de faire les observations suivantes :

i) Pour les valeurs $r_{\max} = 3.2 r_0$ et $r_{\max} = 4.7 r_0$ ($r_0 = 2.6166 \text{ \AA}$), les oscillations sont telles que l'on ne peut pas attribuer sans ambiguïté la petite bosse du second pic à la structure intrinsèque de $S(q)$. Pour les plus grandes valeurs de r_{\max} , les amplitudes des oscillations deviennent négligeables et n'interfèrent plus avec les détails de la structure de la courbe.

ii) Au fur et à mesure que l'on augmente r_{\max} , le premier pic s'affine et augmente. L'évolution du pic devient négligeable entre les deux dernières valeurs $r_{\max} = 7.8 r_0$ et $r_{\max} = 9.6 r_0$.

Nous déduisons donc de ces calculs que nos amas de côté égal à environ 10 distances interatomiques, sont de taille suffisamment grande pour donner des fonctions d'interférence non altérées par des effets de coupure. Nous prendrons à partir de maintenant la distance de coupure $r_{\max} = 25 \text{ \AA} = 9.6 r_0$.

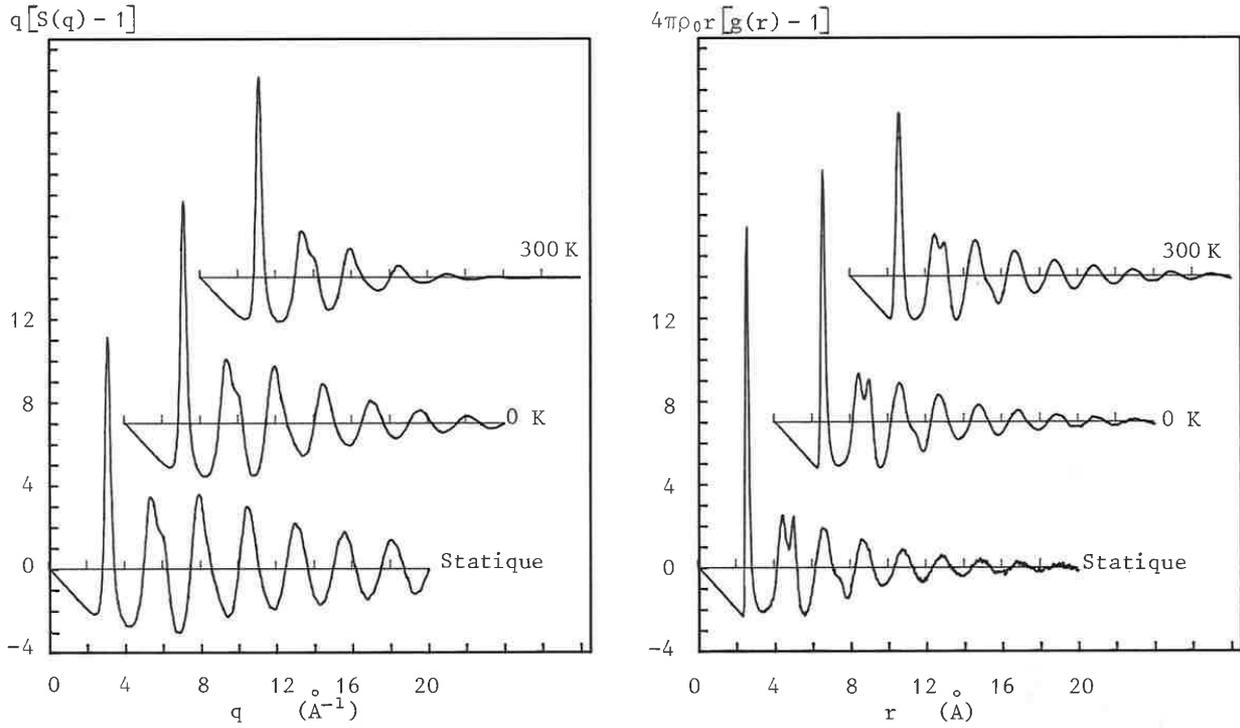


Figure 3.9. Evolution des fonctions $q[S(q) - 1]$ et $4\pi\rho_0r[g(r) - 1]$ avec la température (approximation d'Einstein) pour le modèle a-LJ.

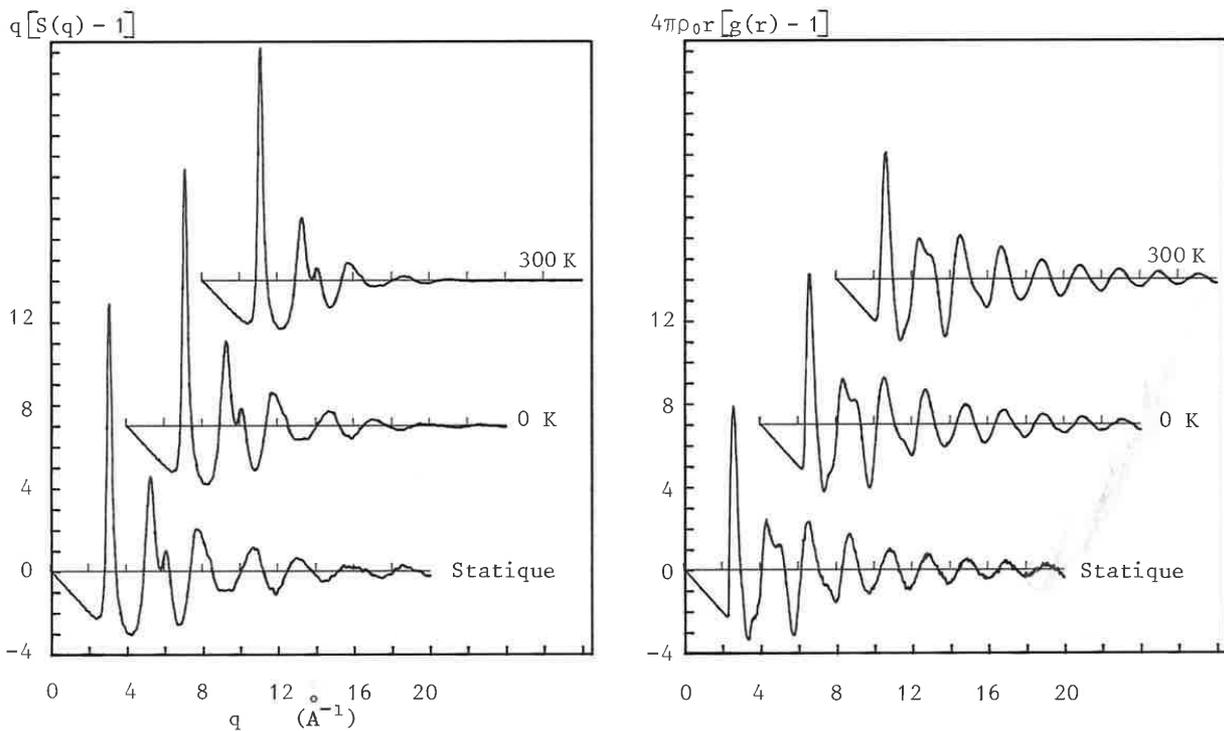


Figure 3.10. Evolution des fonctions $q[S(q) - 1]$ et $4\pi\rho_0r[g(r) - 1]$ avec la température (approximation d'Einstein) pour le modèle a-J.

3.3.2. Influence des vibrations thermiques

Les fonctions $g(r)$ et $S(q)$ calculées à partir des modèles de structure amorphe compacte correspondent à des états statiques, et sont modifiées par les vibrations atomiques. Même à zéro Kelvin les vibrations dites du point zéro, modifient les courbes de façon non négligeable.

Faisons l'approximation classique où les atomes vibrent de façon isotrope et indépendamment les uns des autres dans un potentiel harmonique. Notons $p(u)$ la distribution moyenne des déplacements atomiques autour des positions du réseau. L'expression de $p(u)$ est alors la suivante :

$$p(u) = (2\pi\sigma^2)^{-3/2} \exp(-u^2/2\sigma^2) \quad (3.22)$$

avec : $\langle u^2 \rangle = 3\sigma^2 = 3\langle x^2 \rangle$, écart moyen aux sites du réseau ;
 x est une coordonnée du vecteur déplacement \mathbf{u} .

Soit g et S les fonctions du réseau statique, et g_T et S_T celles à la température T ; nous montrons dans l'annexe D qu'elles sont reliées par :

Erratum (p.95) :

$$S_T(q) - 1 = e^{-2\sigma^2 q^2} [S(q) - 1] \quad (3.23)$$

(pas de 2)

$$g_T(r) = \frac{1}{r} (4\pi\sigma^2)^{-1/2} \int u g(u) e^{-(r-u)^2/4\sigma^2} du \quad (3.24)$$

où $\sigma^2 = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle_T$

La fonction $S(q) - 1$ est multipliée par un terme qui la fait décroître, surtout à grand q : c'est le facteur de Debye Waller. La fonction $rg(r)$ (et non $g(r)$) est convoluée par une gaussienne, qui tend à élargir et diminuer les pics.

Le déplacement carré moyen à la température T , $\langle u^2 \rangle_T$, peut être relié à la masse m des atomes, à la température θ de Debye et à la température T [318]. Nous utilisons cette relation, et puisque ϕ_J a été construit pour le fer, nous prenons pour m la masse d'un atome de fer. Au chapitre 4 nous déterminons, à partir des constantes élastiques du modèle a-J, la valeur de la température de Debye : $\theta = 320$ K (cf. § 4.3.3) ; c'est cette valeur que nous prenons ici.

Avec ces données nous obtenons les valeurs suivantes à 0 K et 300 K ; $\sqrt{\langle u^2 \rangle}_{0 \text{ K}} = 0.08 \text{ \AA}$ et $\sqrt{\langle u^2 \rangle}_{300 \text{ K}} = 0.15 \text{ \AA}$. Ainsi, à 300 K le déplacement quadratique moyen est égal à environ $0.06 r_0$, ce qui est tout à fait raisonnable.

Les figures 3.9 et 3.10 représentent, l'une pour la structure a-LJ, l'autre pour la structure a-J, l'évolution en fonction de la température des fonctions $g(r)$ et $S(q)$. Nous allons dans le paragraphe suivant discuter ces résultats.

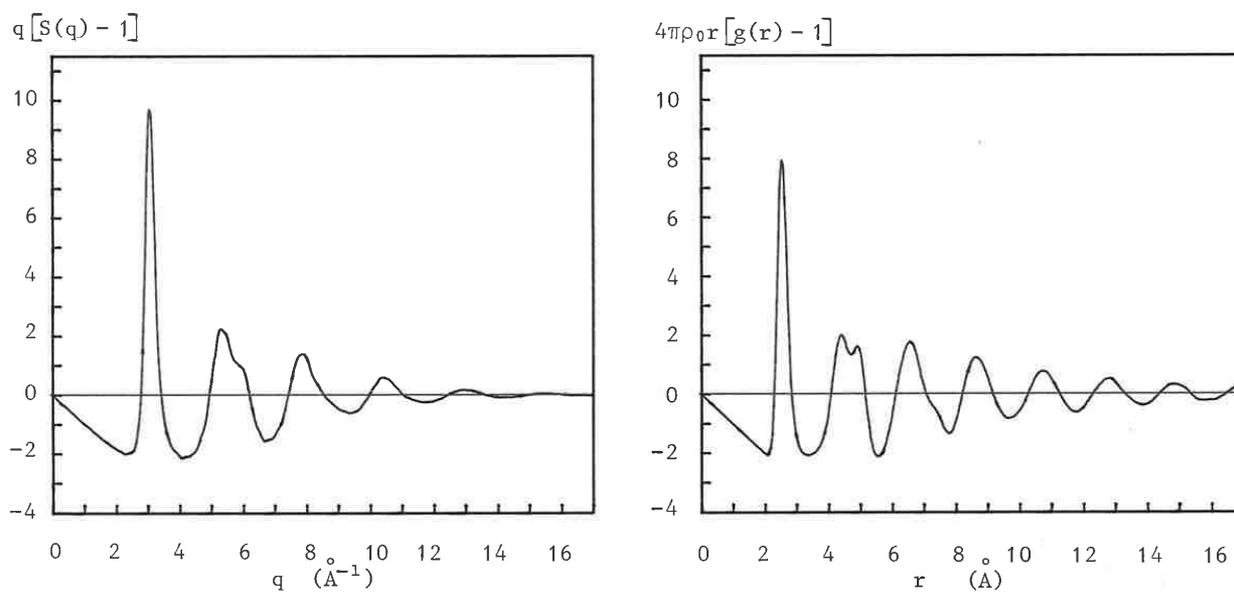


Figure 3.11. Modèle a-LJ.

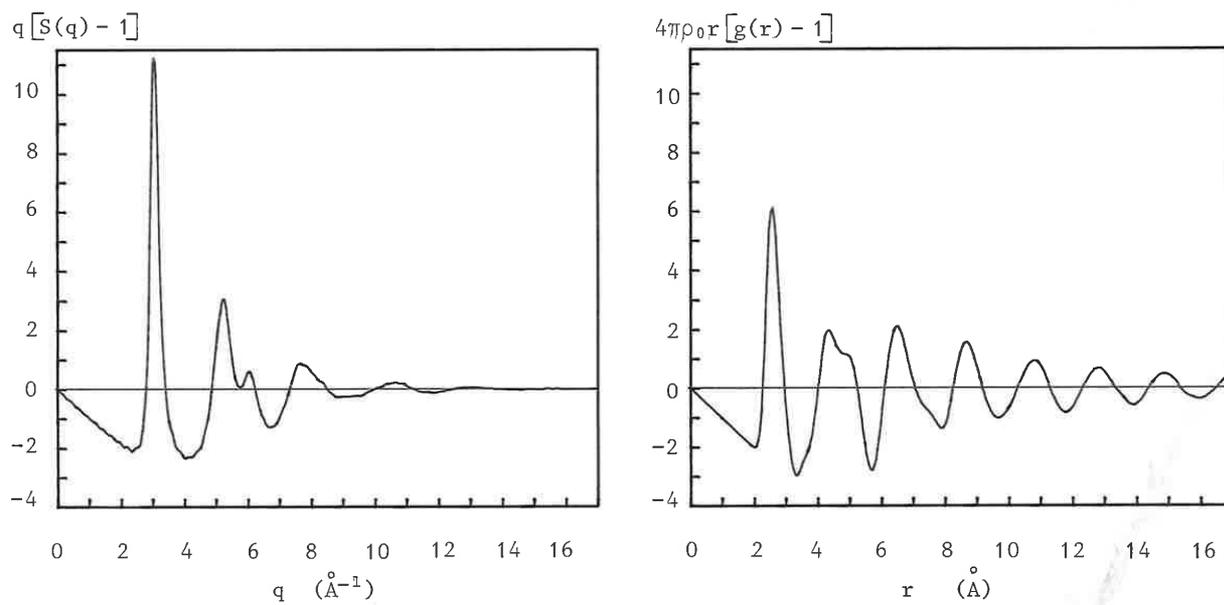


Figure 3.12. Modèle a-J.

3.3.3. Discussion

La figure 3.9 illustre bien l'effet de la température. La structure compacte a-LJ présente un premier pic de la fonction $g(r)$ grand et étroit comparé à celui de a-J ou des résultats expérimentaux. Cependant, à 300 K, les vibrations atomiques sont telles que ce pic s'élargit et devient comparable à ceux des autres résultats.

On peut également observer ce phénomène sur la fonction d'interférence, dont les oscillations à large q se trouvent amorties par le facteur de Debye Waller.

De manière à faciliter les comparaisons, nous avons regroupé en parallèle sur les figures 3.11 à 3.12, les courbes correspondant à a-LJ et a-J pour une température de 300 K. Nous retrouvons pour ces deux structures, et à la fois pour $g(r)$ et $S(q)$, le fameux épaulement du second pic. Nous trouvons également le petit épaulement sur le troisième pic de $g(r)$, présent expérimentalement. Pour a-J, un petit méplat apparaît après le troisième pic de $S(q)$, méplat qui existe pour certains matériaux (cf. figure 3.5).

Si les courbes correspondant à a-LJ et a-J possèdent les caractéristiques des courbes expérimentales, elles diffèrent cependant l'une par rapport à l'autre comme cela est visible par exemple au niveau du second pic. Mais ces différences sont comparables à celles qui existent entre les courbes expérimentales que nous avons présentées.

Puisque les structures que nous avons construites sont monoatomiques, nous pouvons comparer nos résultats à ceux qu'on obtient à basse température sur des films minces monoatomiques de Co, Cr, Fe ou Mn [319]. Les fonctions d'interférence, obtenues dans ces cas-là par diffraction électronique, ne sont pas très précises, mais sont tout à fait comparables à celles correspondant à a-J.

Nous ne pousserons pas plus loin les comparaisons entre modèles et expériences, puisque nous ne pouvons prétendre avoir simulé un matériau particulier. Mais il apparaît bien que les structures que nous avons construites ont les caractéristiques des verres métalliques, tant du point de vue de la fonction $g(r)$ que de la fonction d'interférence $S(q)$.

CONCLUSIONS

La fonction de corrélation de paires n'est qu'une moyenne faite sur les différents atomes et sur les différentes orientations des paires interatomiques. Ce n'est donc pas une caractérisation très précise d'une structure. Cependant, les indications qu'elle donne sont précieuses, et elle constitue un des premiers critères de validité d'un modèle.

Nous avons présenté un certain nombre de résultats de diffraction de rayons X que nous avons effectués au Laboratoire. En première approximation, nous pouvons considérer que les courbes $S(q)$ et $g(r)$ obtenues sont celles du seul réseau d'atomes métalliques.

Lorsque nous comparons les courbes obtenues par simulation à ces courbes expérimentales, nous constatons que nous avons reproduit de façon tout à fait satisfaisante l'allure générale des courbes, mais également les détails tels que les épaulements des deuxièmes pics de $g(r)$ et de $S(q)$, ou le petit épaulement du troisième pic de $g(r)$. Par ailleurs, les différences que l'on observe suivant le type d'interaction que nous avons choisi - potentiel de Johnson ou de Lennard-Jones - sont comparables aux écarts entre courbes expérimentales elles-mêmes.

Nous n'avons pas à attendre un accord plus précis entre résultats expérimentaux et simulés puisque nous avons utilisé des interactions atomiques simples et avec un seul type d'atomes. Il reste cependant que les modèles de sphères relaxées sont actuellement les modèles qui fournissent les fonctions de corrélation de paires (non réduites, c'est-à-dire en tenant compte de la densité) les plus proches des résultats expérimentaux.

Chapitre 4

PROPRIETES ELASTIQUES

4. PROPRIETES ELASTIQUES

INTRODUCTION

Les propriétés mécaniques des verres métalliques présentent à la fois un intérêt fondamental en ce qui concerne l'étude des processus physiques mis en jeu, et un intérêt technologique puisque, par exemple, la grande résistance à la rupture qu'ils possèdent souvent permet d'envisager de les utiliser comme matériaux de renforcement [401]. Un article de revue sur le sujet a été fait par Perez et al. [402]. Pour notre part, nous nous intéresserons dans ce chapitre aux propriétés élastiques.

Nous allons dans un premier temps calculer pour notre modèle structural a-J les premiers termes du développement de l'énergie potentielle en fonction d'une déformation uniforme. Autrement dit, nous supposerons qu'au niveau microscopique les variations de position des atomes sont homothétiques à la variation de la structure macroscopique : il n'y a pas de réarrangement des atomes entre eux.

Nous montrerons qu'on obtient ainsi des valeurs raisonnables, mais un peu fortes, pour les modules de rigidité et de cisaillement. Ceci permet également de définir des paramètres microscopiques pour analyser la structure.

Dans un second temps, nous tiendrons compte des réarrangements atomiques sous l'effet de la contrainte, et nous obtiendrons ainsi les propriétés élastiques du modèle.

4.1. FORMALISME

Dans ce paragraphe, nous adoptons le point de vue et les notations de J.W. Martin [403]. Il est également utile de se reporter aux publications de R.A. Johnson [404] sur le sujet.

4.1.1. Tenseur des déformations

Soit un solide considéré comme un continuum et \mathbf{r}_0 un vecteur en reliant deux points quelconques. Après déformation du solide, \mathbf{r}_0 s'est transformé en $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{u}$. Le *tenseur des déformations infinitésimales* \mathbf{e} est défini par :

$$\boxed{e_{\alpha\beta} = \partial u_{\beta} / \partial r_{\alpha}^0} \quad (4.1)$$

c'est-à-dire que :

$$du_{\beta} = e_{\alpha\beta} dr_{\alpha}^0 \quad (4.2)$$

(en utilisant la convention d'Einstein : on somme sur les indices se répétant),

Si la déformation est macroscopiquement homogène, \mathbf{e} ne dépend pas de \mathbf{r}_0 , et (4.2) implique :

$$u_{\beta} = e_{\alpha\beta} r_{\alpha}^0 \quad (4.3)$$

qui s'écrit à l'aide de tenseurs :

$$\mathbf{r} = (\mathbf{I} + \mathbf{e})\mathbf{r}_0 \quad (4.4)$$

On définit le *tenseur des déformations* $\boldsymbol{\eta}$ par :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\eta} &= \frac{1}{2}(\mathbf{e} + \mathbf{e}^t + \mathbf{e}^t \mathbf{e}) \\ &= \frac{1}{2}(\mathbf{J}^t \mathbf{J} - \mathbf{I}) \end{aligned} \quad (4.5)$$

où $\mathbf{J} = \mathbf{e} + \mathbf{I}$ et où l'indice t indique que l'on prend la transposée du tenseur. Alors :

$$r^2 - r_0^2 = 2\mathbf{r}_0^t \boldsymbol{\eta} \mathbf{r}_0 \quad (4.6)$$

qui s'écrit :

$$r^2 - r_0^2 = 2 \sum_{I=1}^6 r_{\alpha}^0 r_{\beta}^0 \eta_I \quad (4.7)$$

où I correspond à (α, β) (notations de Voigt) de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \eta_{11} \quad ; \quad \eta_2 = \eta_{22} \quad ; \quad \eta_3 = \eta_{33} \\ \eta_4 &= 2\eta_{23} \quad ; \quad \eta_5 = 2\eta_{13} \quad ; \quad \eta_6 = 2\eta_{12} \end{aligned}$$

et donc :

$$\frac{\partial r^2}{\partial \eta_I} = 2r_{\alpha}^0 r_{\beta}^0 \quad ; \quad I \equiv \alpha\beta \quad (4.8)$$

La relation (4.8) montre que la dérivée du carré des distances par rapport à η_I est indépendante de la valeur de r. (4.8) est donc valable pour des déformations infinitésimales aussi bien que pour des valeurs de η_I non nulles. De (4.8), on déduit :

$$\frac{\partial r}{\partial \eta_I} = \frac{r_{\alpha}^0 r_{\beta}^0}{r} \quad (4.9)$$

4.1.2. Constantes élastiques : cas général

On définit les *constantes élastiques à l'ordre n*, comme étant les éléments du tenseur d'ordre n des dérivées n^{ièmes} de l'énergie par rapport aux éléments du tenseur des déformations :

$$\begin{array}{l}
 C_I = \frac{1}{V_0} \frac{\partial F}{\partial \eta_I} \\
 C_{IJ} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_I \partial \eta_J} \\
 \text{etc.}
 \end{array}
 \quad (4.10)$$

où F est l'énergie par atome du système et V_0 est le volume atomique avant déformation. Ces constantes sont généralement évaluées à déformation nulle, mais peuvent également l'être à déformation non nulle.

Dans le cas de notre modèle, l'énergie F utilisée est l'énergie potentielle par atome E.

L'énergie potentielle E peut toujours s'écrire comme une fonction des distances interatomiques r_{ij} [403]. La déformation est uniforme à l'échelle microscopique si quels que soient les atomes i et j, r_{ij}^0 se transforme en r_{ij} comme le vecteur macroscopique r_0 , c'est-à-dire vérifie (4.4). C'est le cas dans les cristaux centrosymétriques et l'on peut assez simplement relier les constantes élastiques aux positions atomiques. Dans un cristal non centrosymétrique, les sous-réseaux peuvent se déplacer les uns par rapport aux autres et l'on est obligé d'introduire des variables de déformation interne [403b]. Dans une structure amorphe, tous les atomes ont des environnements différents, et donc se réorganisent de façon différente au cours d'une déformation.

Les calculs qui suivent ne s'appliquent strictement qu'aux cristaux centrosymétriques, mais nous les utiliserons pour notre modèle en négligeant dans un premier temps les réarrangements atomiques. On peut remarquer qu'un amas de N atomes en condition périodique est en réalité un réseau avec une immense maille et N sous-réseaux. On peut donc imaginer que pour chaque amas on puisse calculer analytiquement les constantes élastiques en tenant compte de ces renseignements. Malheureusement, pour ce faire, il faut dans le calcul inverser une matrice (3N, 3N) !

Dans le cadre de l'hypothèse de déformation uniforme, chaque distance interatomique r_{ij} vérifie (4.9), ce qui permet de dériver E par rapport à η_I :

$$\frac{\partial E}{\partial \eta_I} = \sum_{\text{paire}(i,j)} \frac{\partial E}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}^{\alpha_0} r_{ij}^{\beta_0}}{r_{ij}} \quad (4.11)$$

On obtient finalement les expressions suivantes pour les constantes élastiques (données ici pour une déformation nulle, et donc en omettant l'indice 0 sur les composantes de \vec{r}_{ij}) :

$$\begin{aligned}
 C_I &= \frac{1}{V_0} \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{\partial E}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}} \\
 C_{IJ} &= \frac{1}{V_0} \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \sum_{\substack{k,l \\ k < l}} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial r_{ij} \partial r_{kl}} - \delta_{(k,l)}^{(i,j)} \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial E}{\partial r_{ij}} \right] \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta r_{kl}^\gamma r_{kl}^\delta}{r_{ij} r_{kl}} \quad (4.12)
 \end{aligned}$$

$I \equiv \alpha\beta$
 $J \equiv \gamma\delta$

(V_0 : volume moyen par atome avant déformation).

4.1.3. Constantes élastiques : cas d'un potentiel de paire

Dans ce cas E s'écrit :

$$E = \frac{1}{N} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \phi(r_{ij}) \quad (4.13)$$

et (4.12) devient :

$$\begin{aligned}
 C_I &= \frac{1}{N} \sum_i C_I(i) \\
 \text{où } C_I(i) &= \frac{1}{2V_0} \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \phi'(r_{ij}) \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}} \quad (4.14)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_{IJ} &= \frac{1}{N} \sum_i C_{IJ}(i) \\
 \text{où } C_{IJ}(i) &= \frac{1}{2V_0} \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \left(\phi''(r_{ij}) - \frac{1}{r_{ij}} \phi'(r_{ij}) \right) \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta r_{ij}^\gamma r_{ij}^\delta}{(r_{ij})^2} \quad (4.15)
 \end{aligned}$$

où ϕ' et ϕ'' sont respectivement les dérivées première et seconde de ϕ ; V_0 est le volume moyen par atome ; on utilise la notation : $I \equiv \alpha, \beta$ et $J \equiv \gamma, \delta$. L'expression est donnée à déformation nulle. A déformation non nulle ($n \neq 0$), il suffit de rajouter l'indice 0 aux composantes r_{ij}^C ($C \in \{\alpha, \beta, \gamma, \delta\}$), indiquant que ces grandeurs sont les valeurs avant déformation.

Les relations (4.14) et (4.15) permettent de calculer les constantes élastiques à partir du potentiel d'interaction, mais également de définir les grandeurs locales $C_I(i)$ et $C_{IJ}(i)$ sur chaque atome i . Nous allons utiliser ces résultats dans les paragraphes suivants.

4.2. CONSTANTES ELASTIQUES DU 1ER ORDRE : CONTRAINTES INTERNES

4.2.1. Distribution des contraintes internes

Les relations (4.10) nous permettent de faire un développement limité de l'énergie potentielle au voisinage de l'état d'équilibre, en fonction de η :

$$E = E_0 + V_0 C_I \eta_I + \frac{1}{2} V_0 C_{IJ} \eta_I \eta_J + \dots \quad (4.16)$$

où E_0 , V_0 , C_I , C_{IJ} sont les valeurs calculées à déformation nulle.

Que le système soit à un minimum d'énergie implique que les termes du premier ordre C_I soient nuls. Mais la relation (4.14) montre qu'ils peuvent s'écrire comme une moyenne de termes $C_I(i)$ définis sur tous les atomes i . Les $C_I(i)$ n'ont pas à être individuellement nuls, et l'on peut les considérer comme des grandeurs permettant de caractériser les atomes.

Les grandeurs $C_I(i)$ ont été utilisées à l'origine dans les études de modèles de coeur de dislocations [405]. Egami et al. [406] [407] les ont les premiers introduits dans l'analyse d'un modèle de structure amorphe.

Les $C_I(i)$ sont pour chaque atome i les éléments d'un tenseur, et dépendent donc du choix des axes. Il est préférable d'utiliser les invariants de ce tenseur ; la trace T , le déterminant D et la somme S des trois sous-déterminants. Plus particulièrement, on définit pour les valeurs macroscopiques et pour chaque atome i :

$$p = -T/3 \\ = (C_1 + C_2 + C_3)/3 \quad (4.17)$$

$$\tau = (T^2/3 - S)^{1/2} \\ = \left[\frac{1}{6} ((C_1 - C_2)^2 + (C_2 - C_3)^2 + (C_1 - C_3)^2) + C_4^2 + C_5^2 + C_6^2 \right]^{1/2} \quad (4.18)$$

Ainsi, la valeur macroscopique p est égale à $-E_V/(3V_0)$, où E_V est le viriel (relations (1.28) et (1.29)) ; p représente donc la pression hydrostatique du système et les $p(i)$ représentent les pressions hydrostatiques locales. La minimisation en condition périodique a été faite en variant la taille de la boîte de manière à ce que justement p soit nulle. Il n'y a donc pas de contrainte hydrostatique macroscopique.

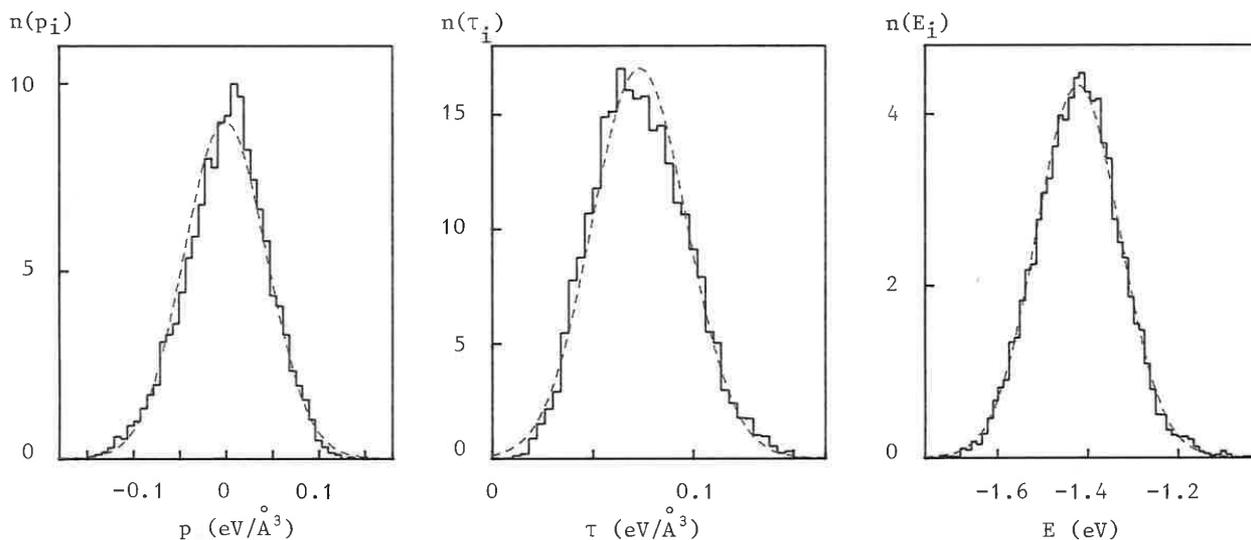


Figure 4.1. Distribution des pressions p_i , des contraintes de cisaillement τ_i et des énergies E_i définies au niveau atomique. (Modèle a-J. Distributions calculées sur l'ensemble des atomes des cinq configurations présentées dans la section 1.4).

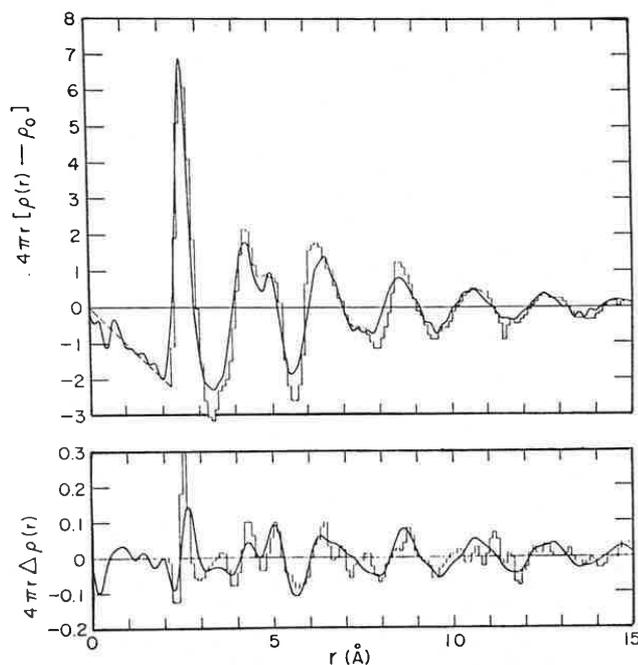


Figure 4.2. Modélisation d'une relaxation structurale (Srolovitz et al. [408] : histogrammes) et résultats expérimentaux (Egami [412]) : courbe correspondant au matériau recuit (figure du haut) et courbe différence (figure du bas) entre la courbe précédente et celle correspondant au matériau brut de fabrication. (L'amplitude de l'histogramme $\Delta\rho$ a été réduite d'un facteur 5).

$\tau(i)$ représente, au niveau de l'atome i , une contrainte de cisaillement moyenne ; c'est la contrainte de von Mises, ou déviateur des contraintes.

La figure 4.1 représente les distributions des pressions $p(i)$ et des contraintes de cisaillement $\tau(i)$, ainsi que la distribution des énergies de chaque atome $E_0(i)$ dans le modèle a-J.

Il apparaît que les contraintes locales sont largement distribuées, puisque les écarts-types valent : $\sigma(p_i) = 0.045 \text{ eV/\AA}^3$ (= 7.2 GPa) et $\sigma(\tau_i) = 0.023 \text{ eV/\AA}^3$ (= 3.7 GPa) ; et cela avec des distributions approximativement gaussiennes.

4.2.2. Analyse d'une relaxation structurale

Dans une série de publications [408-411], Egami, Vitek et Srolovitz ont développé l'idée que, dans un amorphe, les atomes dont la pression locale a une valeur extrême correspondant aux ailes de la distribution des $p(i)$, peuvent être regroupés en régions en compression ($p > 0$) ou en dilatation ($p < 0$).

Ces régions sont considérées comme des défauts par les auteurs. Ceux-ci expliquent ensuite la relaxation structurale, qui se produit lorsque l'on chauffe un verre métallique, par l'annihilation mutuelle des zones en compression et des zones en dilatation.

Pour conforter cette hypothèse, les auteurs font le calcul suivant. Ils déterminent la fonction de corrélation de paires $g_B(r)$ d'un amas obtenu par relaxation numérique, qu'ils considèrent comme représentant un verre métallique brut de fabrication. En excluant ensuite *formellement* les atomes correspondant aux défauts ainsi définis, ils calculent la fonction $g_R(r)$ des autres atomes considérés comme représentatifs de la structure après relaxation structurale. Le résultat marquant est que la courbe $g_R(r) - g_B(r)$ présente une forte ressemblance avec la variation de $g(r)$ obtenue par Egami [412] au cours d'une relaxation structurale (figure 4.2).

En ce qui nous concerne, nous ne sommes pas convaincus que les atomes d'un type donné se regroupent spécialement dans des régions caractéristiques. Même dans une distribution complètement aléatoire, des atomes d'un même type forment des amas avec certaines probabilités. Par ailleurs, Maeda et Takeuchi [413] n'ont trouvé aucune corrélation spatiale des contraintes internes. Cependant, l'idée que les contraintes internes de pression peuvent s'annihiler est une idée séduisante que nous avons testée. Nous avons montré dans le chapitre 1 que pour obtenir un modèle de référence avec le potentiel de Johnson ϕ_J , une simple relaxation numérique ne suffit pas, et qu'il faut provoquer ensuite une sorte de relaxation structurale. Sans préjuger si cette relaxation correspond ou non à celle que l'on observe expérimentalement, on peut s'intéresser à l'évolution des contraintes internes qui en résulte.

La figure 4.3 montre les distributions de $p(i)$, $\tau(i)$ et $E(i)$ avant et après cette relaxation structurale du modèle. On observe un resserrement de la distribution des $p(i)$ qui indique bien une diminution symétrique de la valeur (absolue) des contraintes locales de pressions. Ainsi, cette distribution conserve sa forme approximativement gaussienne, mais l'écart type $\sigma(p(i))$ passe de $5.01 \cdot 10^{-2} \text{ eV/\AA}^3$ (8.03 GPa) à $4.45 \cdot 10^{-2} \text{ eV/\AA}^3$ (7.13 GPa), soit une variation par rapport à l'état final de référence de -13 %. La distribution des contraintes de cisaillement $\tau(i)$ par contre évolue peu : $\overline{\tau(i)}$ varie de -2 % et $\sigma(\tau(i))$ de -3 %. Quant à la distribution en énergie, elle se resserre

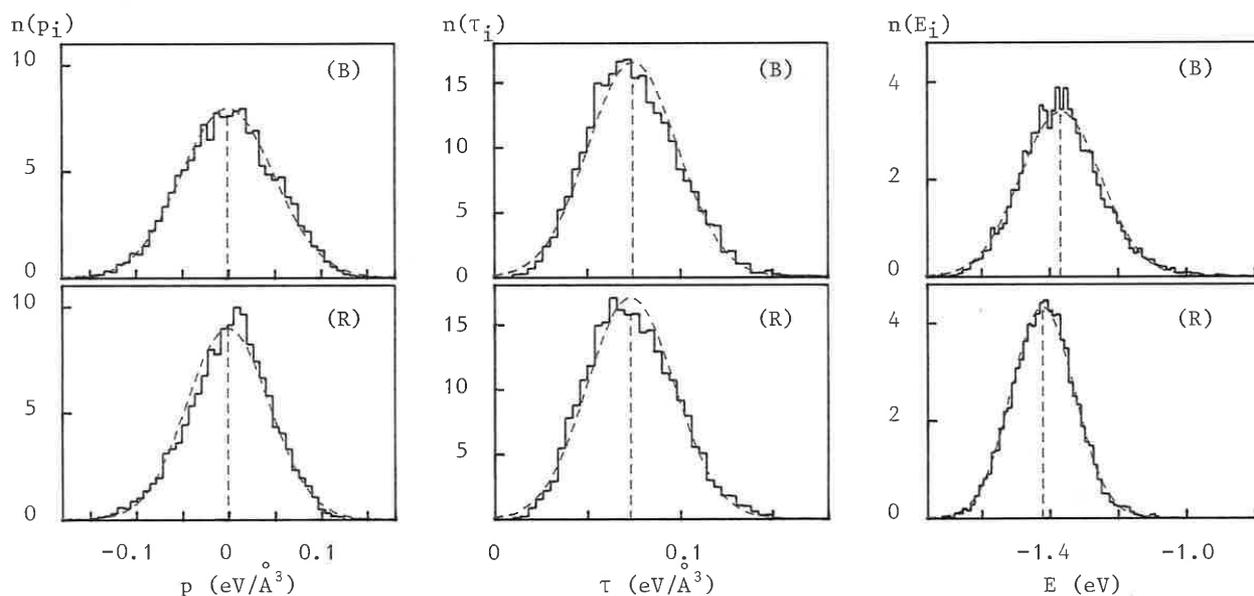


Figure 4.3. Evolution des distributions des pressions p_i , des contraintes de cisaillement τ_i et des énergies E_i , au cours d'une relaxation structurale du modèle [(B) \rightarrow (R)]. Les courbes pointillées sont des gaussiennes ayant chacune la même moyenne (trait vertical pointillé) et le même écart quadratique, que la distribution correspondante. (Modèle a-J : distributions calculées sur l'ensemble des atomes de cinq configurations).

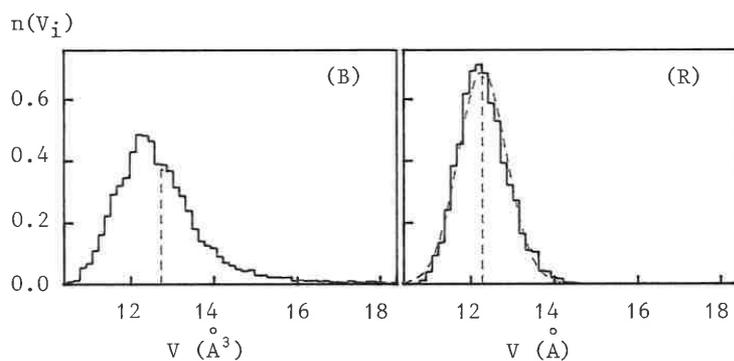


Figure 4.4. Evolution de la distribution des volumes des cellules de Voronoï au cours d'une relaxation structurale du modèle (mêmes conventions que dans la figure précédente).

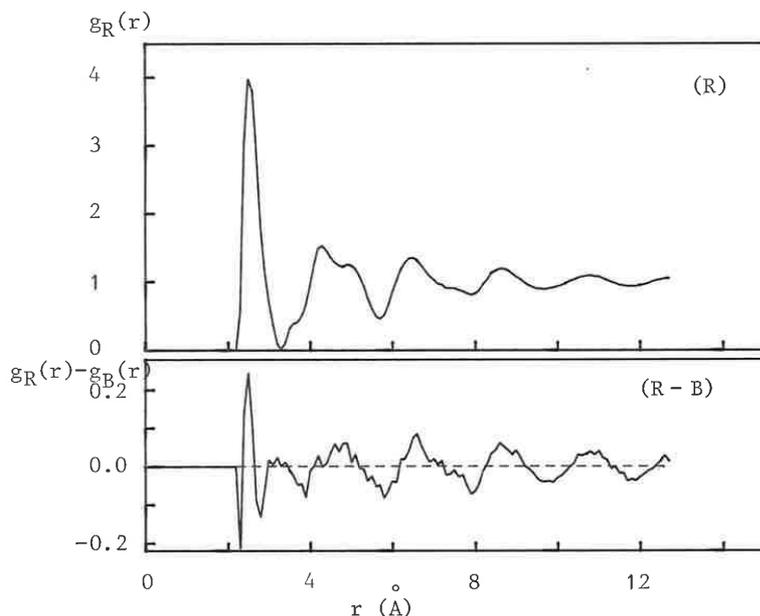


Figure 4.5. Fonction de corrélation de paires réduite g_R et courbe différence $g_R - g_B$. $g_B(r)$ correspond au résultat d'une simple relaxation numérique ; $g_R(r)$ est calculée après le cycle mécanique de compression.

également autour de la valeur moyenne : $\sigma(E(i))$ varie de -28 % ($E = \overline{E(i)}$ diminue de 4 %).

La figure 4.4 représente l'évolution de la distribution des volumes autour de chaque atome (volume des cellules de Voronoï). On observe que la distribution initiale est asymétrique avec une longue queue vers les grands volumes. Au cours de la relaxation structurale, cette distribution se resserre et prend une forme approximativement gaussienne. C'est cette symétrisation qui déplace la valeur moyenne vers les basses valeurs (densification) puisque la position du maximum (12.3 \AA^3) n'évolue pas.

La figure 4.5 représente pour notre modèle l'équivalent de la figure 4.2 présentée par Egami : on y voit la courbe $g_R(r)$ du modèle a-J, considéré comme relaxé structurellement, et la courbe différence $g_R(r) - g_B(r)$. On peut constater que les allures et les positions des pics des courbes différences - expérimentales et simulées - se correspondent. Ceci permet de penser que certains aspects de la relaxation structurale observée dans les verres métalliques ont été reproduits.

En tout état de cause, nous n'avons tenu compte ici que de l'ordre topologique puisque nous avons utilisé un modèle monoatomique. Cependant, les résultats que nous avons obtenus sont encourageants, et il n'est pas exclu qu'une étude plus fine du phénomène puisse être faite grâce à la simulation.

4.3. CONSTANTES ELASTIQUES DU 2^{EME} ORDRE

4.3.1. Rappel de certains résultats expérimentaux

La mesure expérimentale des constantes élastiques pose un certain nombre de problèmes. En particulier, la forme de ruban permet de faire des mesures de module d'Young (méthode de la lame vibrante, méthode par pulse-écho), mais se prête mal à la mesure du module de compressibilité B . Par ailleurs, le magnétisme apporte dans de nombreux matériaux des complications supplémentaires que nous n'aborderons pas, nous restreignant aux verres non ferromagnétiques ou aimantés à saturation. Le problème le plus fondamental reste la métastabilité des amorphes métalliques et les éventuelles évolutions de structure, les constantes élastiques étant a priori définies dans un matériau à l'équilibre. Comme nous allons le voir, le problème qui se pose à l'expérimentateur se retrouve lorsque l'on essaye de calculer les constantes élastiques dans le modèle en tenant compte des réarrangements atomiques.

Un grand nombre de résultats expérimentaux ont été regroupés dans la revue [402]. Il en ressort que le module d'Young Y d'un verre métallique est inférieur de 20 à 30 % à la valeur de Y à l'état cristallisé. Les mesures les plus facilement utilisables sont celles de Golding et al. [102]. Sur un alliage Pd-Si-Cu, qu'ils ont pu obtenir suffisamment massif, ils ont mesuré les constantes élastiques de cisaillement G et de compressibilité B , à l'aide d'une technique par pulse-échos (MHz). En recuisant leur échantillon au-dessus de la température de cristallisation, ils ont obtenu un polycristal à grains fins (métastable) sur lequel ils ont également fait ces mesures (notées G_c et B_c). Ils observent entre cristal et amorphe les variations suivantes :

$$B - B_c/B_c = -6 \%$$

$$G - G_c/G_c = -26 \%$$

Une étude assez complète des constantes élastiques par simulation a été faite par Weaire et al. [414], prédisant des diminutions par rapport au cristal de 4 à 20 % pour B et de 30 à 60 % pour G, avec pour cette dernière grandeur, une influence prépondérante des réarrangements atomiques. C'est une étude similaire que nous présentons dans le cas du potentiel de Johnson, et nous comparerons en fin de paragraphe 4.3.3 nos résultats aux leurs.

4.3.2. Hypothèse d'une déformation uniforme

Dans le développement limite (4.16) de la variation d'énergie potentielle $E - E_0$, en fonction d'une déformation η , les premiers termes non nuls lorsque le système est à l'équilibre sont les termes du second ordre C_{IJ} . Ce sont eux que l'on appelle les constantes élastiques.

En faisant l'hypothèse que tous les atomes bougent de façon uniforme lors d'une déformation, c'est-à-dire en respectant (4.4), nous avons vu que le calcul des C_{IJ} peut se faire en sommant simplement des termes liés aux dérivées premières et secondes du potentiel (relation (4.15)).

Dans une symétrie cubique, il n'existe que trois termes indépendants :

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}$$

$$C_{44} = C_{55} = C_{66}$$

$$C_{12} = C_{23} = C_{13}$$

Les autres étant nuls. Classiquement, on utilise B, C_{44} et C' avec :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.19)$$

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (4.20)$$

B est le *module de compressibilité* (ou de rigidité) et représente la contribution à la variation d'énergie lors d'une déformation isotrope ($1/B$ est la compressibilité), C_{44} et C' sont les modules de cisaillement, et sont associés à des déformations qui ne changent pas le volume du système [415] [416].

Le potentiel Φ_j que nous avons utilisé, a été construit par Johnson [109] pour reproduire les constantes élastiques du fer α (ou du moins une partie dite contribution ionique) :

$$B_{CC} = 0.80 \text{ eV/\AA}^3 \quad (130 \text{ GPa})$$

$$C_{44CC} = 0.60 \text{ eV/\AA}^3 \quad (96 \text{ GPa})$$

$$C'_{CC} = 0.30 \text{ eV/\AA}^3 \quad (48 \text{ GPa})$$

La petite modification apportée à Φ_J , par rapport au potentiel de Johnson, pour rendre les dérivées secondes continues, n'affecte pas ces valeurs. En effet, la partie centrale de Φ_J qui seule les détermine, n'a pas été changée.

Nous allons donc comparer ces valeurs à celles des constantes élastiques calculées dans le modèle a-J.

Dans une structure isotrope comme un verre ou un polycristal, $C' = C_{44}$ et il ne reste que deux termes indépendants. Notons G la valeur commune de cisaillement.

Pour permettre des comparaisons, exprimons les constantes du polycristal (isotrope) en fonction de celles données plus haut pour le cristal. Nous nous contenterons de l'approche simplifiée de Voigt qui fait l'hypothèse d'une déformation uniforme d'un grain à l'autre et exprime G comme une moyenne pondérée des valeurs C_{44} et C' du monocristal [417] ; la valeur de B pour le polycristal reste celle du monocristal :

$$G = \frac{3}{5} C_{44} + \frac{2}{5} C' \quad (4.21)$$

$$G_{CC} = 0.48 \text{ eV/\AA}^3 \quad (77 \text{ GPa})$$

Dans le cas particulier où les atomes interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel de paire, et avec l'hypothèse de déformation uniforme, les constantes élastiques vérifient la **relation de Cauchy** :

$$C_{44} = C_{12} \quad (4.22)$$

(Dans la relation (4.15), le terme en $r_{ij}^1 r_{ij}^2 r_{ij}^1 r_{ij}^2$ est identique à celui en $r_{ij}^1 r_{ij}^1 r_{ij}^2 r_{ij}^2$). Il ne reste donc finalement, dans un matériau isotrope avec des interactions de paires, qu'une seule constante élastique indépendante. En reportant $C' = C_{44} = C_{12}$ dans (4.19) et (4.20) on obtient :

$$B = \frac{5}{3} G \quad (4.23)$$

Les valeurs que nous obtenons pour le modèle a-J en faisant l'hypothèse d'une déformation homogène sont :

$$B = 0.77 \text{ eV/\AA}^3 \quad (120 \text{ GPa})$$

$$G = 0.46 \text{ eV/\AA}^3 \quad (74 \text{ GPa})$$

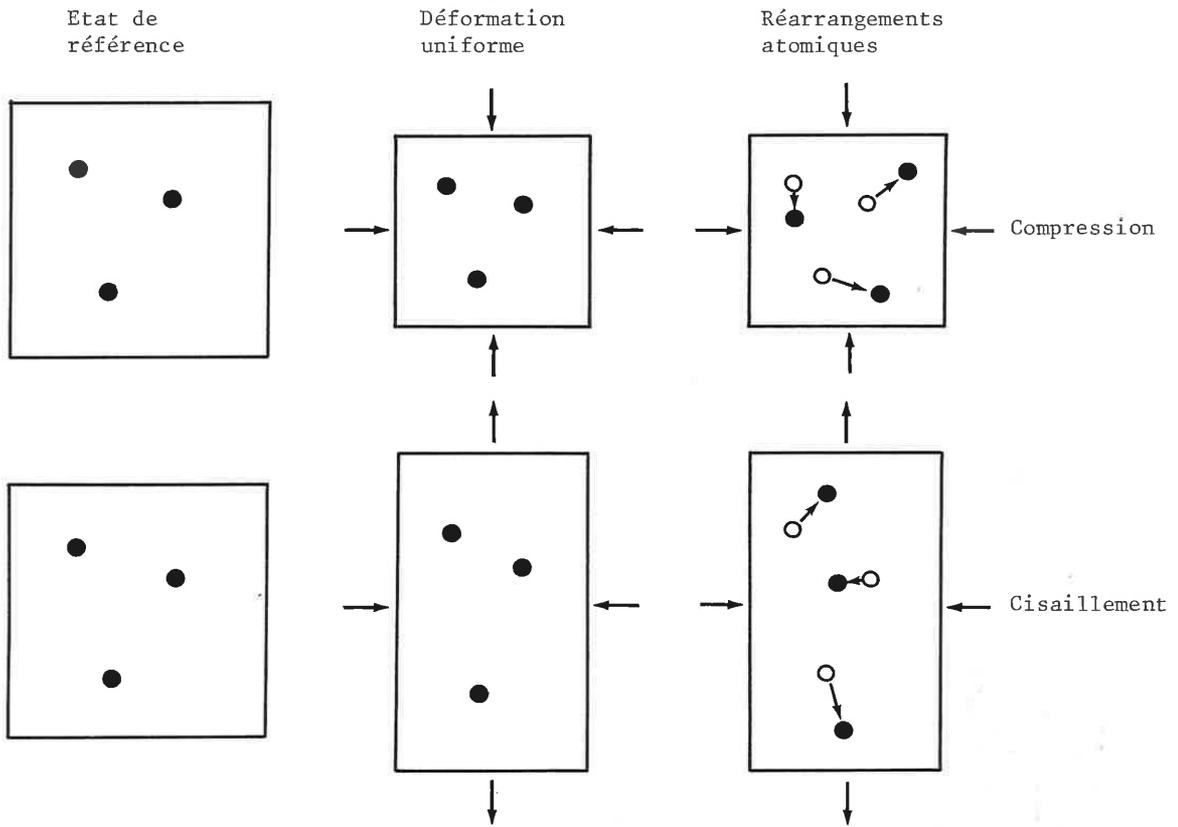


Figure 4.6. Schéma illustrant le processus de simulation d'une déformation.

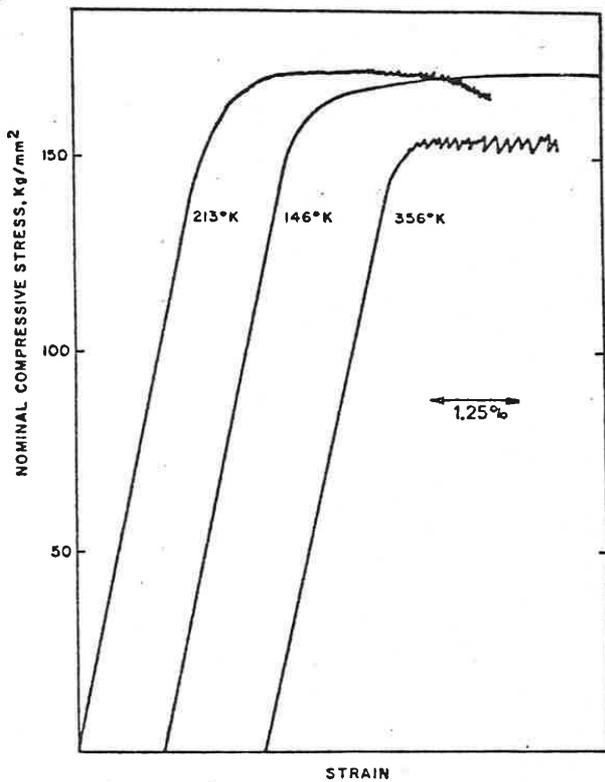


Figure 4.7. Courbes contrainte-déformation au cours de la compression d'échantillons $\text{Pd}_{0.775}\text{Cu}_{0.06}\text{Si}_{0.165}$ amorphes, à différentes températures [418].

c'est-à-dire des variations par rapport au polycristal :

$$B - B_{cc}/B_{cc} = G - G_{bcc}/G_{bcc} = -4 \%$$

Si la variation de B , comparée à l'expérience, est correcte, celle de G , qui est égale ici à celle de B à cause de la relation (4.23), est un peu faible puisque l'on s'attend plutôt à des variations supérieures à 20 %. Nous allons voir dans le paragraphe suivant que pour rendre compte de telles variations, il faut tenir compte des réarrangements atomiques au cours de la déformation.

4.3.3. Constantes élastiques en tenant compte des réarrangements atomiques

a) Méthode

Nous allons chercher la variation d'énergie qu'entraîne une déformation donnée, mais cette fois-ci en tenant compte de la réorganisation des atomes les uns par rapport aux autres, provoquée par cette déformation. Pour cela, nous allons procéder de la manière suivante (cf. schéma de la figure 4.6) :

- Nous choisissons comme état de référence une des configurations de structure amorphe que nous possédons. L'énergie par atome est E_0 .
- Nous déplaçons tous les atomes suivant le champ de déplacement de la déformation (par exemple, une homothétie pour une compression). L'énergie de la configuration est alors celle que nous donnent les calculs du paragraphe précédent, puisque cette transformation est une déformation uniforme.
- Tout en conservant la déformation, nous effectuons une relaxation numérique de manière à minimiser l'énergie potentielle. Les atomes se réorganisent et l'état final a une énergie $E = E_0 + \Delta E$.

Les deux dernières étapes se conçoivent de façon relativement aisée lorsque l'on travaille en condition périodique. En effet, la configuration est définie par la forme de la supermaille, que constitue la boîte périodique, et par les coordonnées réduites des atomes dans cette maille. Pour simuler une déformation macroscopique, nous modifions la forme ou la taille de la boîte (suivant la relation (4.4) qui définit la transformation). Si l'on ne modifie pas les coordonnées atomiques réduites, la déformation est alors uniforme puisque toutes les distances interatomiques vérifient (4.4). Pour rendre compte des réarrangements atomiques, nous utilisons la relaxation numérique telle qu'utilisée dans le chapitre 1, à ceci près que la taille de la boîte reste maintenant fixe.

b) Séparation des contributions de chaque constante élastique

Il est préférable d'étudier des déformations qui ne font chacune intervenir qu'une constante élastique [416]. Ainsi, pour déterminer le module de compressibilité et celui de cisaillement, nous avons utilisé en fonction d'un paramètre de déformation x , les déformations définies par les tenseurs $\mathbf{J} = \mathbf{e} + \mathbf{I}$ suivant :

$$\mathbf{J}(x) = (1+x) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.24)$$

qui entraîne une variation d'énergie pour x petit :

$$\Delta E = \frac{9}{2} V_0 B x^2 \quad (4.25)$$

$$\mathbf{J}(x) = (1+x)^{-1/3} \begin{bmatrix} 1+x & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.26)$$

qui entraîne :

$$\Delta E = \frac{2}{3} V_0 C' x^2 \quad (4.27)$$

Remarques

- ΔE est obtenu en fonction de η à l'aide de la relation (4.16), et η en fonction de $\mathbf{J}(x)$ avec (4.5).
- $\mathbf{J}(x)$ est directement la transformation qu'il faut appliquer à la boîte périodique (cf. la relation (4.4)).
- A cause des réarrangements atomiques, et bien que l'on ait ici des interactions de paires, la relation de Cauchy n'est plus vérifiée. En effet, celle-ci est due aux relations (4.15) qui ne s'appliquent strictement que si chaque atome est sur un centre de symétrie. Il nous faut donc bien deux transformations pour obtenir les deux constantes élastiques indépendantes.

La première transformation est une simple homothétie qui change le volume de la boîte périodique de façon isotrope. En connaissant l'énergie élastique ΔE qu'elle entraîne, la relation (4.25) nous donne B .

La seconde transformation est une dilatation suivant un axe et une compression suivant les deux autres (ou inversement si x est négatif) dans un rapport tel qu'il n'y ait pas de changement de volume. Nous créons donc un pur cisaillement qui nous permet d'obtenir G (à cause de l'isotropie $C_{44} = C' \equiv G$).

c) Problème : évolution induite par la contrainte

Lorsque la déformation est appliquée, le système acquiert de l'énergie et peut ainsi passer un ou plusieurs cols d'énergie dans l'espace des configurations. Lorsque la contrainte est supprimée, il est alors possible pour le système de ne pas revenir à l'état d'origine, mais à un autre état proche, également minimum d'énergie.

Nous avons testé ceci de la manière suivante. Après avoir obtenu le système sous déformation, nous procédons en sens inverse : nous ramenons la boîte périodique à sa forme d'origine et nous effectuons une relaxation numérique. De manière à tenir compte d'une éventuelle évolution de la densité, nous faisons ensuite une dernière relaxation numérique en permettant cette fois-ci une variation de la taille de la boîte. Appelons E_0^1 l'énergie de l'état final.

En faisant cela, nous avons constaté de petites différences entre E_0^1 et la valeur de référence E_0 , ceci indiquant une petite évolution de la structure. Cependant, ces variations d'énergie $\Delta E_\gamma = E_0^1 - E_0$, restent faibles, quelques 10^{-4} eV (tableaux 4.1 et 4.2), par rapport aux variations observées au chapitre 1 entre les différentes configurations obtenues à partir d'états initiaux différents, et qui sont de quelques 10^{-3} eV (tableau 1.7). Nous restons donc toujours dans le cadre de ce que nous avons toléré comme différence d'énergie entre les amas.

Par contre, dans certains cas, ΔE_γ peut être comparable à la variation ΔE due à la déformation. Dans ces cas, nous ne pouvons plus parler de déformation élastique, et un calcul de B et G n'a pas de sens. Cependant, dans notre étude, nous sommes dans la situation acceptable où $\Delta E \gg \Delta E_\gamma$.

On peut considérer ΔE_γ comme une imprécision sur l'énergie de référence, c'est-à-dire qu'il y a une différence ΔE entre E_0 et l'énergie obtenue E , et une différence $\Delta E + \Delta E_\gamma$ entre E_0^1 et E . Nous avons donc calculé B ou G à partir de ΔE , mais également à partir de $\Delta E + \Delta E_\gamma$, de manière à en déduire l'erreur qui résulte de cette imprécision. Ces calculs de B et G apparaissent donc comme de simples mesures, indépendamment d'autres problèmes fondamentaux que peut poser cette imprécision sur l'état de référence.

De manière à ce que ΔE_γ soit petit, nous avons considéré l'amas qui a l'énergie la plus basse parmi les cinq que nous avons construits (amas noté LJ dans le paragraphe 1.4). Il est ainsi moins susceptible d'évoluer.

Pour que l'énergie élastique ΔE soit grande devant la précision de calcul de la machine, il est nécessaire que le taux de déformation x soit suffisamment grand. Il faut cependant rester dans le domaine de l'élasticité linéaire. Du point de vue expérimental, Pampillo et Chen [418] ont montré que la relation entre contrainte et déformation est linéaire jusqu'à environ 1.8 à 2 % de taux de compression, lors de tests sur du PdSiCu amorphe (figure 4.7). Nous considérons donc comme raisonnables dans notre cas, des valeurs de x de l'ordre du pour-cent.

Tableau 4.1. Energie élastique ΔE en fonction du taux x de **déformation isotrope** ($x > 0$: dilatation ; $x < 0$: compression). ΔE est la valeur estimée, calculée par la méthode des moindres carrés. ΔE_r est l'incertitude sur l'énergie de référence.

$x/10^{-2}$	$\Delta E/10^{-3}$	$\Delta E^A/10^{-3}$	$\Delta E_r/10^{-3}$
-1.5	8.29	7.45	0.08
-1.25	5.62	5.18	0.08
-1.	3.48	3.32	0.08
-0.8	2.16	2.13	0.11
-0.75	1.88	1.87	0.11
-0.6	1.19	1.20	0.11
-0.5	0.78	0.84	0.12
0	0.	0.01	
0.5	0.89	0.84	0.14
0.6	1.23	1.20	0.19
0.75	1.91	1.87	0.19
0.8	2.05	2.13	0.18
1.	3.21	3.32	0.37
1.25	5.03	5.19	0.37
1.5	7.20	7.46	0.40

Tableau 4.2. Energie élastique en fonction du taux x de **cisaillement**. (Les symboles ont la même signification que dans le tableau précédent).

$x/10^{-2}$	$\Delta E/10^{-3}$	$\Delta E^A/10^{-3}$	$\Delta E_r/10^{-3}$
-6.	7.14	7.19	0.23
-5.5	6.05	6.09	0.25
-4.5	4.10	4.15	0.43
-4.	3.54	3.32	-0.008
-3.	1.96	1.94	0.051
-2.	0.88	0.92	-0.015
-1.5	0.54	0.56	0.001
-0.6	0.10	0.12	0.004
0	0.	0.00	
0.6	-0.06	0.01	0.11
1.5	0.32	0.28	0.10
2.	0.67	0.56	0.096
3.	1.18	1.39	0.44
4.	2.47	2.59	0.49
4.5	3.51	3.33	0.36
5.5	5.43	5.08	0.38
6.	5.81	6.10	0.64

Figure 4.8. Energie élastique en fonction du taux de compression ($x < 0$) ou de dilatation ($x > 0$). Les croix représentent les valeurs obtenues par simulation. La parabole est celle déterminée par la méthode des moindres carrés. Pour $|x| > 1\%$, on remarque des écarts à la parabole, dus à la forme non quadratique du potentiel interatomique.

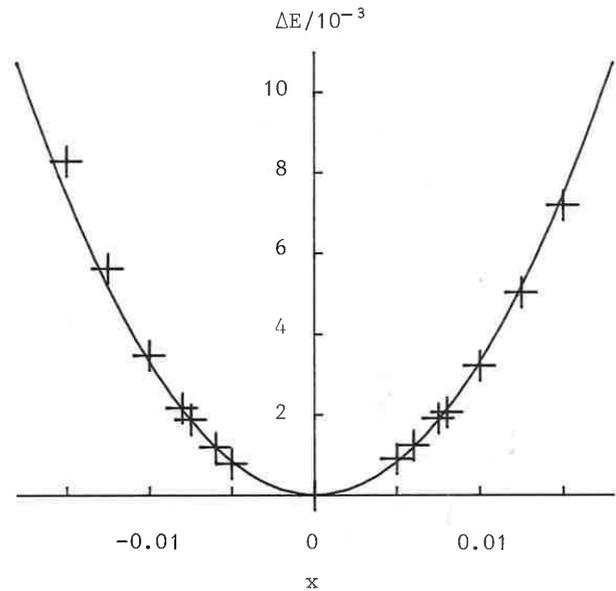
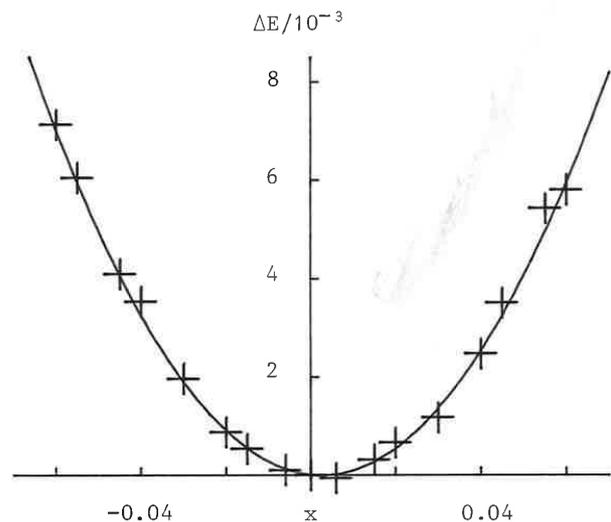


Figure 4.9. Energie élastique en fonction du taux x de cisaillement (mêmes conventions que dans la figure précédente).



d) Calcul du module de compressibilité B

Le tableau 4.1 et la figure 4.8 présentent les valeurs ΔE obtenues pour différents taux x de déformation isotrope. Nous avons déterminé par la méthode des moindres carrés la parabole passant à travers les neuf points correspondant aux valeurs de x : 0, ± 0.005 , ± 0.006 , ± 0.0075 , ± 0.008 .

La figure 4.8 montre que ΔE en fonction de x , a effectivement un comportement parabolique. Nous sommes donc bien dans le cas de l'élasticité linéaire.

Cette parabole nous permet d'obtenir $B = 0.60 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ par l'intermédiaire de la relation (4.25).

De manière à déterminer l'incertitude sur B , nous avons effectué le même calcul à partir des valeurs de $\Delta E + \Delta E_{\gamma}$. Nous obtenons alors la valeur $B_{\text{max}} = 0.63 \text{ eV}/\text{\AA}^3$.

Notre résultat pour le module de compressibilité est donc :

$$B = 0.60 \pm 0.03 \text{ eV}/\text{\AA}^3$$

$$(\text{=} 96 \pm 5 \text{ GPa})$$

d'où la variation par rapport au polycristal :

$$B - B_{\text{CC}}/B_{\text{CC}} = -25 \%$$

e) Calcul du module de cisaillement G

Le tableau 4.2 et la figure 4.9 présentent les valeurs de l'énergie élastique ΔE obtenues pour des valeurs x de cisaillement. La parabole qui est tracée à travers ces points a été déterminée par la méthode des moindres carrés.

La figure 4.9 montre que ΔE a effectivement un comportement parabolique. Cependant, nous pouvons observer un petit décalage de cette parabole qui n'est pas exactement centré sur $x=0$, mais sur $x_0 = 2.47 \cdot 10^{-3}$. Il faut en effet se rappeler que nous avons obtenu nos amas par relaxation numérique, en permettant une évolution de la taille de la boîte périodique, mais pas de sa forme cubique. Une petite contrainte de cisaillement a donc subsisté dans l'amas relaxé. Néanmoins, celle-ci est faible, puisqu'elle correspond à une énergie élastique emmagasinée, de l'ordre de 10^{-4} eV, c'est-à-dire négligeable devant $E = 1.42$ eV. En utilisant le terme quadratique de cette parabole décentrée et grâce à la relation (4.27) nous obtenons : $G = 0.23 \text{ eV}/\text{\AA}^3$. Les calculs effectués à partir des valeurs de $\Delta E + \Delta E_{\gamma}$ donnent : $G_{\text{max}} = 0.24 \text{ eV}/\text{\AA}^3$. D'où :

Tableau 4,3. Tableau récapitulatif des grandeurs obtenues dans le modèle a-J. Les constantes élastiques sont calculées en tenant compte des réarrangements atomiques. E est l'énergie par atome, ρ_0 la densité atomique, B le module de compressibilité, G le module de cisaillement, θ la température de Debye, Y le module d'Young, ν le module de Poisson. Nous comparons ces valeurs à celles du cristal CC.

	E (eV)	ρ_0 (\AA^{-3})	B (eV/\AA^3)	G (eV/\AA^3)	θ (K)	Y (eV/\AA^3)	ν
X	-1.42	0.0813	0.60	0.23	320	0.61	0.33
X_{CC}	-1.54	0.0855	0.80	0.48	460	1.20	0.25
$(X - X_{CC})/X_{CC}$	-0.08	-0.05	-0.25	-0.52	-0.30	-0.49	0.32

$$G = 0,23 \pm 0,01 \text{ eV/\AA}^3$$

$$(\text{=} 37 \pm 2 \text{ GPa})$$

$$G - G_{CC}/G_{CC} = -52 \%$$

f) *Module d'Young Y, module de Poisson v, température de Debye θ*

Le module d'Young et le coefficient de Poisson sont directement reliés à B et G :

$$Y = 9BG/(G + 3B) \quad (4.28)$$

$$v = (3B - 2G)/(6B + 2G) \quad (4.29)$$

Ces valeurs sont reportées dans le tableau 4.3. Par rapport au cristal nous obtenons :

$$Y - Y_{CC}/Y_{CC} = -49 \%$$

$$v - v_{CC}/v_{CC} = 32 \%$$

La *température de Debye* θ peut être calculée à partir des constantes élastiques. En effet, dans un corps isotrope les vitesses du son, longitudinale v_ℓ et transverse v_t , sont égales à :

$$v_\ell = (C_{11}/m\rho_0)^{1/2} \quad (4.30)$$

$$v_t = (C_{44}/m\rho_0)^{1/2} \quad (4.31)$$

où ρ_0 est la densité atomique et m la masse d'un atome. Soit $\nu = k\theta/h$ la fréquence de Debye et, v_ℓ et v_t les contributions longitudinale et transverse respectivement. Ces grandeurs sont liées par les relations :

$$3\nu^{-3} = v_\ell^{-3} + 2v_t^{-3} \quad (4.32)$$

et

$$v_\ell = v_\ell (3\rho_0/4\pi)^{1/3} \quad (4.33)$$

$$v_t = v_t (3\rho_0/4\pi)^{1/3} \quad (4.34)$$

En utilisant ces équations nous obtenons :

$$\theta = 320 \text{ K et } \theta_{CC} = 460 \text{ K}$$

soit :

$$\theta - \theta_{CC} / \theta_{CC} = -30 \%$$

g) *Discussion*

Nous avons regroupé dans le tableau 4.3 nos différents résultats concernant notre modèle.

Nous retrouvons les grandes tendances qui se dégagent des résultats expérimentaux : une diminution des modules de compression B, de cisaillement G et d'Young Y, avec une variation plus forte pour G et Y, que pour B. Cette variation de G et la forte valeur du coefficient de Poisson ν , reflètent la possibilité pour les atomes d'une structure amorphe de se déplacer les uns par rapport aux autres sous l'effet d'une contrainte. Ceci est particulièrement clair si l'on compare la valeur G_U que nous avons obtenue en considérant des déplacements atomiques uniformes, avec la valeur G, calculée en tenant compte des réarrangements atomiques : $G - G_U / G_U = -50 \%$. L'effet des réarrangements atomiques est plus faible pour B, mais non négligeable : $B - B_U / B_U = -22 \%$.

Aux valeurs des constantes élastiques correspond une diminution par rapport au cristal de 30 % de la température de Debye.

Ces résultats sont qualitativement en accord avec les travaux de simulation de D. Weaire et al. [414]. Cependant, ces auteurs font état d'une influence plus faible des réarrangements atomiques que celle que nous avons mise en évidence, puisqu'ils trouvent : $G - G_U / G_U \cong -33 \%$ et $B - B_U / B_U \cong -3 \%$.

Cette différence peut s'expliquer si l'on examine les caractéristiques essentielles de la relaxation numérique que ces auteurs ont utilisées pour déterminer B et G. Ce sont : i) l'emploi du potentiel d'interaction de Morse ; ii) l'utilisation d'amas sphériques, avec des conditions au bord données par des atomes fixes (70 environ), extraits d'un amas de sphères dures ; un faible nombre d'atomes - 30 environ - pouvant bouger pendant la relaxation.

Le potentiel de Morse est comme Φ_J , un potentiel de paire et doit donner des résultats analogues. Nous pensons que le désaccord provient de la condition au bord, associée au petit nombre d'atomes utilisés. En effet, dans des cas comme celui-ci, la structure est pratiquement pilotée par celle de la couche d'atomes de surface, fixe durant la relaxation. Pour simuler la déformation, ces atomes ont été déplacés suivant le champ de déformation, c'est-à-dire de façon uniforme, et il est donc normal que les réarrangements des 30 atomes intérieurs soient limités.

Une autre étude détaillée des constantes élastiques a été faite récemment par Kobayashi et al. [606c]. Nous pouvons difficilement comparer leurs résultats aux nôtres, parce que leur travail a porté sur la simulation d'un alliage particulier ($\text{Cu}_{57}\text{Zn}_{43}$), et qu'ils ne font pas

référence à un éventuel cristal correspondant où les constantes élastiques seraient calculées avec les mêmes potentiels d'interactions. Notons cependant que ces auteurs trouvent une valeur du coefficient de Poisson ($\nu = 0.36$) comparable à celle que nous avons calculées, ce qui rend compte de l'importance des déplacements atomiques.

CONCLUSION

Nous avons dans ce chapitre procédé à l'analyse des propriétés élastiques de notre modèle.

Les constantes élastiques du premier ordre sont nulles pour un matériau à l'équilibre. Dans le cas d'un potentiel de paire, elles peuvent s'écrire comme une somme de contributions définies sur chaque atome et appelées contraintes internes. Dans le cas d'une structure amorphe, ces contraintes internes présentent des distributions larges et permettent de décrire les différentes situations atomiques.

Nous avons utilisé ces notions pour étudier la relaxation structurale que nous avons provoquée dans notre modèle a-J grâce à un cycle mécanique de compression (chapitre 1). Nous avons en particulier observé un resserrement de la distribution des pressions locales, ce qui va dans le sens d'une idée d'Egami et de ses collaborateurs selon laquelle il y aurait annihilation des compressions et des dilatations locales lors d'une relaxation structurale.

Pour déterminer les constantes élastiques du second ordre, c'est-à-dire les constantes élastiques classiques, nous avons imposé des déformations en modifiant la taille et la forme de la boîte périodique du modèle. A l'aide d'une relaxation numérique, nous avons simulé les réarrangements atomiques et avons obtenu finalement les relations énergie élastique-déformation. Nous avons vérifié que celles-ci sont bien quadratiques dans le domaine d'étude utilisé, c'est-à-dire que l'on est resté dans le domaine de l'élasticité linéaire.

Nous avons calculé une diminution de 25 % du module de compressibilité B par rapport au cristal et une diminution plus importante pour le module de cisaillement G, environ 50 %. Cet écart entre structure compacte amorphe et structure compacte cristalline est en grande partie dû aux réarrangements atomiques provoqués par la contrainte.

Ces résultats sont en accord avec la tendance qui se dégage des mesures expérimentales, à savoir une diminution des constantes élastiques ou de la température de Debye entre amorphe et cristal, avec un effet plus grand pour G que pour B.

Chapitre 5

DIFFUSION ATOMIQUE

5. DIFFUSION ATOMIQUE

INTRODUCTION

Au cours d'un recuit, un verre métallique peut subir une évolution que l'on appelle une relaxation structurale, et qui dans certains cas améliore ses propriétés et les rend plus reproductibles. Par contre, si l'on élève trop sa température il cristallise, généralement en plusieurs phases. Ces transformations correspondent à des modifications d'ordre chimique ou topologique qui nécessitent des déplacements d'atomes, et la mobilité atomique intervient donc pour contrôler les mécanismes. Ces phénomènes ont une grande importance technologique puisqu'ils conditionnent l'utilisation potentielle de ces matériaux. L'étude de la diffusion atomique dans les verres métalliques est donc capitale. Elle peut être également un moyen d'investigation indirecte de leur structure, et donner à ce titre des renseignements précieux.

Toutefois, à ce jour, il existe peu d'indications précises sur les mécanismes de diffusion mis en jeu. Les modèles proposés s'inspirent directement de ceux que l'on connaît dans les cristaux ou les liquides. On évoque ainsi souvent trois types de processus de diffusion possibles : interstitiel, lacunaire ou coopératif. Dans un amorphe cependant, faute d'un réseau de référence aussi précis que pour un cristal, on ne peut guère définir une lacune que comme un vide de taille comparable à un volume atomique, où peut donc se loger sans difficulté un atome. D'un autre côté, un site interstitiel est lui aussi défini comme un vide entre les atomes. A cause du désordre topologique de la structure il ne peut y avoir qu'une distribution étalée de la taille de ces trous, et il n'y a donc aucune différence de nature entre une lacune et un site interstitiel. Par ailleurs et dans le cas général, on n'a aucun critère pour décider si des atomes sont des interstitiels et d'autres pas, et le saut d'un atome vers un trou proche entraîne vraisemblablement des réarrangements atomiques locaux importants ressemblant fort à un mécanisme coopératif. Il semble donc difficile en général de décrire la diffusion dans une structure amorphe à l'aide d'un processus simple. Nous pouvons cependant imaginer un cas particulier moins compliqué, qui serait la diffusion d'un atome ayant une taille suffisamment petite par rapport aux atomes de la matrice amorphe pour ne pas modifier le réseau des sites atomiques. Il semble bien établi que cela soit le cas pour l'atome d'hydrogène, et nous verrons que les mesures de cinétique d'évolution de l'anisotropie magnétique induite permettent de supposer que le carbone migre également suivant un tel processus interstitiel.

Afin de modéliser un tel mécanisme, nous avons déterminé le réseau des sites interstitiels et les barrières à franchir pour une particule diffusant dans une structure amorphe compacte. Nous avons ensuite, par une méthode de Monte-Carlo, fait diffuser cette particule dans ce réseau de sites interstitiels. Une telle approche a été faite par Ahmadzadeh et Cantor [205] [501], mais de façon partielle. Nous présentons ici une étude complète qui va jusqu'à la détermination du coefficient de diffusion et de son évolution en fonction de la température.

5.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

5.1.1. Rappel sur les mesures de diffusion

Les résultats existants sont relativement récents, et peu nombreux. Certains articles de revue font le point sur le sujet [502] [503] [134].

Les mesures de diffusion se heurtent à une difficulté majeure : la cristallisation des matériaux à des températures assez basses. Pour l'éviter on est obligé de travailler à des températures telles, que les distances parcourues pendant le temps de la mesure sont petites, c'est-à-dire toujours inférieures à 1 μm et le plus souvent à 0.1 μm . Or, la méthode classique consiste à faire un dépôt de l'élément diffusant à la surface d'un matériau et, après avoir chauffé à une température donnée pendant un temps donné, à mesurer le profil de concentration. Les faibles distances de diffusion nécessitent de très grandes résolutions spatiales, et dans la pratique les mesures ne sont pas très précises.

La limitation par la cristallisation de l'intervalle de température dans lequel on peut étudier la diffusion permet difficilement de savoir, compte tenu des précisions expérimentales, si le coefficient de diffusion D a ou non un comportement en fonction de la température du type loi d'Arrhénius ($\log(D)$ proportionnel à $1/T$).

Compte tenu de la complexité des matériaux, due non seulement à leur structure amorphe, mais également au nombre de leurs constituants, et compte tenu du nombre insuffisant de résultats expérimentaux, il n'est pas possible de tirer de conclusions précises sur les mécanismes de diffusion.

On peut cependant distinguer le cas de l'hydrogène, dont la diffusion est beaucoup plus rapide que celle des autres éléments, et qui peut être facilement introduit dans un matériau. Sa migration a lieu à des températures où l'on n'observe encore aucune modification de l'ordre chimique des matériaux, ce qui rend tout à fait vraisemblable un processus interstitiel [504] [505] [506].

Le cas du carbone est également intéressant, car il est connu pour se localiser en position interstitielle dans les matériaux métalliques cristallins. Il n'existe pas actuellement de mesure de diffusion du carbone dans un verre métallique, mais nous allons voir dans le paragraphe suivant que les mesures d'anisotropie magnétique induite laissent supposer un processus également interstitiel pour la migration du carbone.

5.1.2. Cinétique d'évolution de l'anisotropie magnétique induite

a) Méthode

Lorsqu'un alliage ferromagnétique cristallin ou amorphe subit un traitement thermique sous un champ magnétique, il en résulte en général une anisotropie magnétique induite : la direction du champ magnétique devient une direction de plus facile aimantation. Cette anisotropie induite est la conséquence de réarrangements atomiques locaux anisotropes, et sa cinétique d'évolution au cours de différents traitements thermomagnétiques permet d'obtenir des informations sur les mobilités atomiques.

La méthode d'analyse la plus directe consiste à mesurer le couple d'anisotropie à l'aide d'une balance de torsion. Au laboratoire, W. Chambron a réalisé et automatisé une telle balance, l'automatisme étant indispensable pour des expériences de longue durée. Les échantillons sont préparés sous la forme de disques de diamètre 7 à 14 mm. Le champ magnétique ($2.7 \cdot 10^5$ A/m) est appliqué à l'aide d'un électroaimant dans le plan de ce disque. Supposons qu'un échantillon subisse un traitement thermomagnétique à la température T_0 et sous un champ appliqué faisant un angle Ω_0 avec une direction de référence. Pour mesurer l'anisotropie magnétique qui en résulte, nous ramenons rapidement l'échantillon à une température de référence assez basse pour que cette anisotropie n'évolue plus (dans le cas des expériences que nous présentons ici, à la température ambiante). En faisant tourner l'électroaimant autour de l'échantillon, on applique le champ magnétique dans des directions successives variant de 10 en 10 degrés. Le champ tend alors à aligner dans sa propre direction l'aimantation de l'échantillon. Lorsque le champ magnétique fait un angle θ avec la direction de référence, il faut, pour maintenir l'échantillon immobile et donc conserver pour la direction d'anisotropie l'angle Ω_0 , appliquer à l'échantillon un couple Γ qui s'écrit au premier ordre :

$$\begin{aligned}\Gamma &= K_U(T_0)\sin 2(\Omega_0 - \theta) \\ &= A_0 \sin(2\theta) + B_0 \cos(2\theta)\end{aligned}\tag{5.1}$$

avec : $A_0 = -K_U(T_0)\cos(2\Omega_0)$

$$B_0 = K_U(T_0)\sin(2\Omega_0)$$

K_U est la densité d'énergie d'anisotropie magnétique induite (Joules/m³). Dans le plan des composantes de Fourier A_0 et B_0 de Γ , nous pouvons représenter l'état de l'anisotropie magnétique de l'échantillon par un point M de composantes (A_0, B_0) .

Si après ce premier traitement thermomagnétique défini par $\{T_0, \Omega_0\}$, nous effectuons un second traitement à la température T avec un champ appliqué dans la direction d'angle $\Omega = 0$, l'anisotropie magnétique va évoluer pendant la durée du traitement et le couple $\Gamma\{T_0, \Omega_0\}$ va tendre vers $\Gamma\{T, 0\}$. Le point représentatif M va donc évoluer du point de coordonnées (A_0, B_0) à celui de coordonnées $(-K_U(T), 0)$. Une manière commode d'étudier la cinétique de rotation de l'anisotropie consiste à suivre l'évolution de la composante B vers zéro. L'anisotropie induite étant due à des réarrangements atomiques, la cinétique de rotation va ainsi nous renseigner sur les mobilités atomiques.

b) Résultats

Les cinétiques d'évolution dans les alliages amorphes ont apporté dans le cas général les informations suivantes [505] [506] :

- Un alliage amorphe brut de fabrication évolue lors d'un recuit vers des états de mobilité atomique plus faible ; cette évolution apparaît comme irréversible.
- Lorsque l'échantillon est bien recuit à une température élevée, mais en-dessous de la température de cristallisation, la mobilité atomique caractérisée par sa cinétique d'anisotropie magnétique varie réversiblement avec la température.

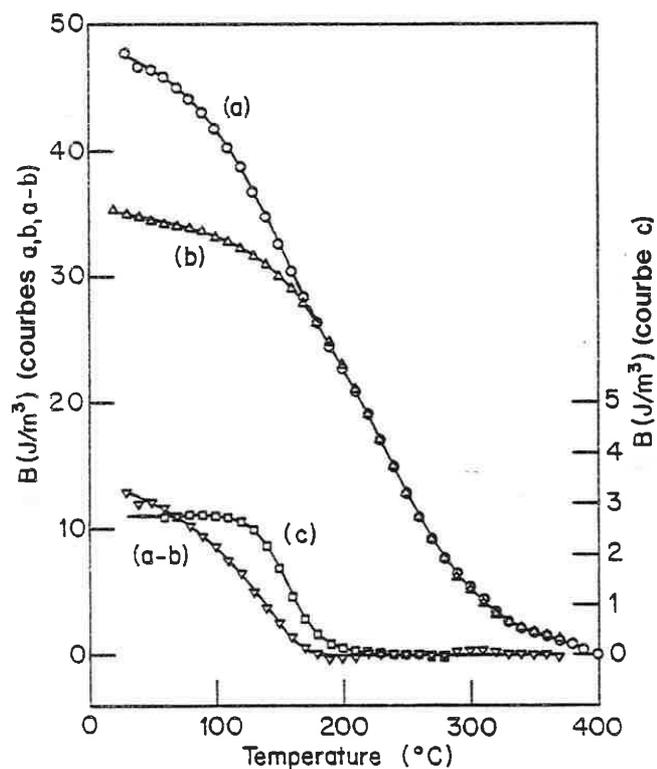


Figure 5.1. Evolution du coefficient d'anisotropie B, durant un traitement thermomagnétique isochrone ($10^{\circ}\text{C}/10\text{ min.}$). **(a)** Alliage $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$ amorphe. **(b)** Alliage $\text{Fe}_{81,5}\text{B}_{14,5}\text{Si}_4$ amorphe. **(a-b)** Différence entre les courbes (a) et (b) (contribution des mouvements des atomes de carbone). **(c)** Alliage $(\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80})_{1-x}\text{C}_x$ cristallin ($x = 760 \cdot 10^{-6}$).

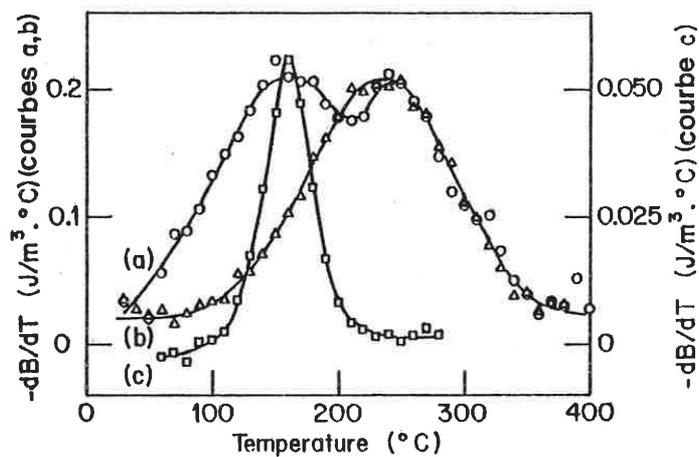


Figure 5.2. Dérivées des courbes représentées sur la figure précédente ((a), (b) et (c) ont la même signification).

Nous ne discuterons pas ici ces différents points, mais nous allons plus particulièrement nous intéresser aux informations que les mesures d'anisotropie magnétique nous apportent dans le cas particulier d'un verre métallique contenant du carbone. Pour cela, nous avons étudié les cinétiques de rotation de l'anisotropie dans les verres métalliques $Fe_{81}B_{13,5}Si_{3,5}C_2$ (Metglass 2605SC de l'Allied Chemical Corporation) et $Fe_{81,5}B_{14,5}Si_4$ (fourni par F.E. Luborsky (General Electric)) qui ne diffèrent pratiquement que par la concentration en carbone. Ces deux alliages ont été obtenus par trempe sur rouleau et se présentent sous la forme de rubans d'épaisseur 27 et 36 μm respectivement. Nous les avons recuits pendant une heure à 400° C pour les stabiliser à un état de référence avant de les étudier (les températures de cristallisation sont respectivement de 480° C et 430° C). A titre de comparaison, nous avons étudié également l'alliage cristallin $(Fe_{20}Ni_{80})_{1-x}C_x$ avec $x = 760 \cdot 10^{-6}$ obtenu par fusion d'un mélange de Fe et Ni avec du graphite. Le lingot a ensuite été laminé jusqu'à une épaisseur de 200 μm , puis cet échantillon a été recuit une heure à 600° C.

Nous avons procédé à deux séries de mesures : une série de traitements isochrones et une série de traitements isothermes.

i) Isochrones : nous effectuons un premier traitement thermomagnétique pendant 10 mn à la température $T_0 = 370^\circ C$ et avec $\Omega_0 = 40^\circ$. Nous effectuons ensuite des traitements isochrones (10° C/10 mn) pour des températures T croissantes et pour un angle $\Omega = 0$ de manière à ce que la valeur asymptotique du coefficient B soit nulle pour toutes les valeurs de T . La cinétique d'évolution de l'anisotropie est ainsi caractérisée par la cinétique de B allant vers zéro.

La figure 5.1 représente $B(T)$ pour les deux verres métalliques et pour l'alliage cristallin. La figure 5.2 représente les dérivées dB/dT . Ces courbes mettent en évidence les points suivants :

- Pour l'alliage $Fe_{81,5}B_{14,5}Si_4$ (courbe b), la rotation de l'anisotropie se fait en un seul stade, comme cela s'observe pour d'autres alliages amorphes [505b].
- Pour l'alliage $Fe_{81}B_{13,5}Si_{3,5}C_2$ (courbe a), la rotation a lieu en deux stades : l'un est pratiquement identique à celui de la courbe b ; l'autre intervient à plus basse température (160° C). La courbe différence (a - b) entre les courbes a et b est aussi représentée sur la figure 5.1.
- Pour l'alliage cristallin (courbe c), nous observons un seul stade à 160° C, correspondant au premier stade de la courbe a, mais moins large.

ii) Isothermes : pour chaque isotherme à la température T , on effectue au préalable un premier traitement pendant 10 mn à $T_0 = 350^\circ C$ et $\Omega_0 = 40^\circ$. On suit ensuite l'évolution de B en fonction du temps au cours du traitement à la température T pour l'angle $\Omega = 0$. $B(t)$ varie ainsi de $B_0 = K_U(T_0)\sin(2\Omega_0)$ à $B(\infty) = 0$. Les valeurs initiales et finales de B sont donc indépendantes de T , et nous avons étudié sa cinétique pour des valeurs de T variant de 60 à 320° C.

La figure 5.3 montre les évolutions de $B(t)$ suivant les valeurs de T pour le verre métallique contenant du carbone (a) et pour celui n'en contenant pas (b). On peut constater que dans le cas (a) il existe une contribution supplémentaire à l'énergie d'anisotropie magnétique par rapport au cas (b) puisque $B_0(a) > B_0(b)$. La rotation de cette contribution supplémentaire est achevée au bout des dix premières minutes d'un traitement à des températures supérieures ou égales à 200° C. En effet, on constate qu'à ces températures, les courbes sont identiques pour les deux alliages à l'issue des dix premières minutes, (ce qui correspond au premier des points accessibles expérimentalement et portés sur la figure 5.3). La rotation de cette anisotropie supplémentaire constitue

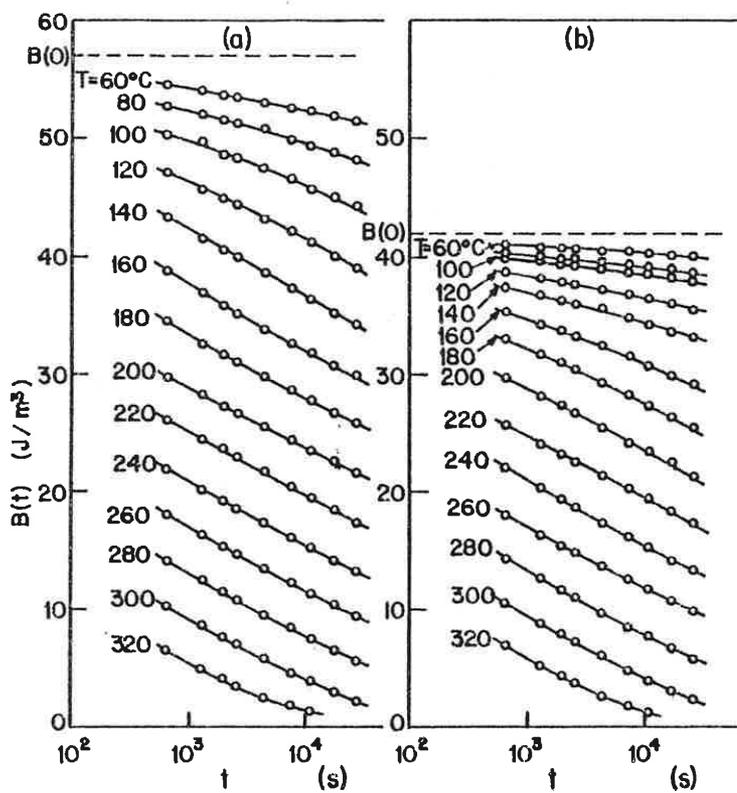


Figure 5.3. Evolution du coefficient d'anisotropie B , durant des traitements thermomagnétiques isothermes à différentes températures T . **(a)** Alliage $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$ amorphe. **(b)** Alliage $\text{Fe}_{81,5}\text{B}_{14,5}\text{Si}_4$ amorphe.

ainsi le premier stade pour l'alliage avec carbone. Elle est visible à plus basse température ($T < 200^\circ$) comme on peut le constater sur la figure : à 180° C par exemple, les courbes pour les alliages avec et sans carbone ne se rejoignent que pour des temps beaucoup plus longs, de l'ordre de 10 heures.

c) *Discussion*

La rotation de l'anisotropie magnétique dans le cas de l'alliage cristallin résulte d'un mécanisme bien établi [507] : il s'agit du réarrangement des atomes de carbone dans les sites interstitiels octaédriques formés par les atomes Fe et Ni (structure CFC). A cause de la différence de nature des deux constituants de l'alliage, il existe une dissymétrie des sites, dite "chimique", qui rend certains d'entre eux plus favorables aux atomes de carbone suivant l'orientation du champ magnétique. La densité d'énergie d'anisotropie est proportionnelle à la concentration de carbone et cette propriété a été utilisée pour déterminer de façon non destructive les concentrations de carbone dans de tels alliages [508]. De plus, un très bon accord a été trouvé entre la fréquence de sauts déduite de telles expériences et celle calculée à partir des coefficients de diffusion du carbone [509]. L'énergie d'activation est 1.6 eV. Un tel effet existe également dans le fer α (CC). L'énergie d'activation est alors 0.76 eV [510]. Elle correspondrait à un pic de dB/dT analogue à celui de la figure 5.2 se produisant à environ -30° C, c'est-à-dire une température bien différente du cas de l'amorphe ou de l'alliage CFC (160° C). La dissymétrie des sites CC dans lesquels se trouve le carbone est d'origine géométrique. En effet, dans la structure CC les sites octaédriques ne sont pas parfaits, mais aplatis suivant une direction, cette direction pouvant avoir trois orientations orthogonales possibles suivant les sites.

En ce qui concerne les alliages amorphes, les figures 5.1 et 5.3 montrent que la présence de carbone dans un alliage, la composition des autres constituants étant fixe par ailleurs, fait apparaître une anisotropie magnétique induite supplémentaire qui évolue plus rapidement que la contribution due aux autres atomes. Nous sommes ainsi amenés à considérer que le carbone migre plus rapidement et indépendamment des autres constituants de l'alliage, ce qui laisse supposer **un mécanisme interstitiel**. Dans ce cas, la dissymétrie des sites est due à la topologie désordonnée du réseau, à laquelle se rajoute la différence de nature des constituants.

En comparant les températures auxquelles correspondent les pics expérimentaux de la figure 5.2, on peut déduire que les barrières de potentiel que doit franchir l'interstitiel sont comparables à celles qu'il doit franchir dans les cristaux CFC. Cependant, la largeur de ce pic pour l'amorphe comparé à celui du cristal indique la présence d'une large distribution de ces énergies de barrières.

Ces résultats expérimentaux nous ont amenés à nous intéresser à la diffusion d'un atome interstitiel dans un réseau désordonné. Nous présentons maintenant notre approche du problème, étant entendu qu'une certaine modélisation des phénomènes est nécessaire dans l'utilisation des méthodes de simulation.

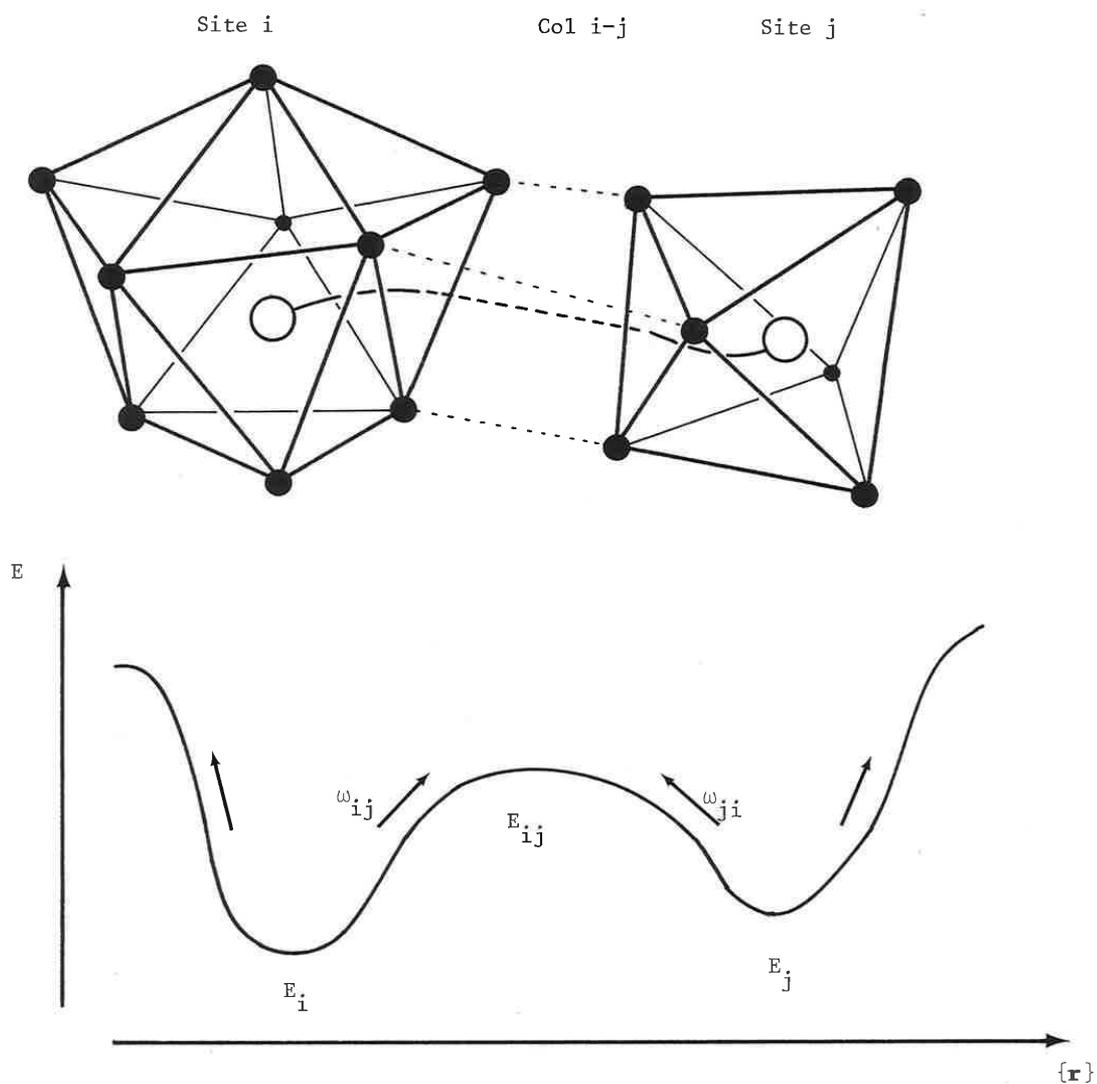


Figure 5.4. Schéma représentant deux sites i et j pouvant être occupés par une particule interstitielle. E_i est l'énergie de la particule lorsqu'elle est dans le site i , et E_{ij} est l'énergie associée au col $i-j$. La fréquence de saut ω_{ij} , correspondant au passage de i vers j , dépend de la température et de la barrière $E_{ij}-E_i$ vue par la particule.

5.2. MODELISATION DU PROCESSUS DE DIFFUSION D'UN INTERSTITIEL

Nous allons chercher à simuler la diffusion par un processus interstitiel d'un atome de petite taille, typiquement C (ou H, N, B), dans la matrice désordonnée que constitue une structure compacte amorphe. Nous nous limiterons au cas d'une dilution infinie, c'est-à-dire de la diffusion d'une particule seule.

A cause de la structure désordonnée de la matrice, le réseau des sites interstitiels dans lequel la particule diffuse est désordonné tant du point de vue topologique qu'en ce qui concerne les probabilités de saut d'un site à un autre. Dans un premier paragraphe, nous étudierons un processus stochastique modélisant cette diffusion. Dans un second paragraphe, nous montrerons comment définir ce réseau des sites interstitiels, réseau que nous décrirons dans le troisième paragraphe.

5.2.1. Marches aléatoires sur un réseau désordonné

Nous supposons que l'on a un ensemble de sites pouvant être occupés par une particule et qu'à chaque site i correspond l'énergie E_i associée à la particule dans i (cf. schéma de la figure 5.4). La particule se déplace en sautant de site en site, et l'on connaît la connectivité entre les sites. De plus, à chaque liaison entre un site i et un site j est associée une énergie de col E_{ij} ($= E_{ji}$). Ainsi, la particule étant dans le site i doit pour aller dans le site j , passer une barrière d'énergie $E_{ij} - E_i$. Nous verrons dans le paragraphe 5.2.2 comment construire ce réseau de sites interstitiels.

Nous allons considérer la *marche aléatoire* suivante : si à l'instant t la particule est dans le site i , la probabilité pour qu'elle saute à l'instant $t+dt$ dans le site j voisin, est indépendant de t et vaut :

$$\pi_{ij} = \omega_{ij} dt \quad (5.2)$$

avec

$$\omega_{ij} = \nu_0 \exp\{-\beta(E_{ij} - E_i)\} \quad (5.3)$$

ν_0 est une fréquence de saut de l'ordre de 10^{13} s^{-1} . $\beta = 1/kT$, où T est la température et k la constante de Boltzmann.

Remarque : le bilan détaillé est bien vérifié puisque :

$$\omega_{ij} \exp(-\beta E_i) = \omega_{ji} \exp(-\beta E_j) \quad (5.4)$$

Cette relation implique qu'à l'équilibre la probabilité de trouver la particule sur le site i , c'est-à-dire la fraction de temps - au total - où elle s'y trouve est égale* à $\exp(-\beta E_i)/Z$ (statistique de Boltzmann), où Z vaut :

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$$

La probabilité π_{ii} que la particule n'ait pas sauté, et donc soit toujours en i à l'instant $t + dt$ vaut :

$$\pi_{ii} = 1 - \sum_j \omega_{ij} dt \quad (5.5)$$

et la probabilité $\pi_i (= 1 - \pi_{ii})$ que la particule ait sauté dans un site quelconque vaut :

$$\pi_i = \sum_j \omega_{ij} dt \quad (5.6)$$

Les sommations sont effectuées sur tous les z_i sites voisins de i . Il est commode de généraliser la définition des ω_{ij} à tous les couples de sites en posant $\omega_{ij} = 0$ si i et j ne sont pas voisins. Il revient alors au même d'effectuer ces sommations sur tous les sites j .

Les relations 5.2 et 5.6 définissent des **processus de Poisson** de paramètres respectivement ω_{ij} pour π_{ij} et $\sum_j \omega_{ij}$ pour π_i . Dans le cas général, si l'on a un processus de Poisson de paramètre ω , la densité de probabilité que le premier évènement à partir de l'instant t se produise en $t + \tau$ vaut :

$$f(\tau) = \omega \exp(-\omega\tau) \quad (5.7)$$

Dans notre cas, ce premier évènement est le seul qui nous intéresse puisqu'il correspond au saut de la particule. La probabilité qu'aucun évènement ne se soit produit jusqu'à τ vaut :

$$g(\tau) = \exp(-\omega\tau) \quad (5.8)$$

Au processus défini par π_i (relation (5.6)) correspond donc la densité de probabilité $f_i(\tau)$ des **temps de séjour** τ de la particule sur le site i avant de sauter :

$$f_i(\tau) = \tau_i^{-1} \exp(-\tau/\tau_i) \quad (5.9)$$

* Il est toutefois nécessaire qu'il n'y ait pas de région isolée, c'est-à-dire qu'entre deux sites quelconques il existe toujours au moins un chemin.

où τ_i est le temps de séjour moyen sur le site i ;

$$\tau_i = \omega_i^{-1} \quad ; \quad \omega_i = \sum_j \omega_{ij} \quad (5.10)$$

Supposons maintenant que la particule reste un temps τ sur le site i ; cherchons la probabilité conditionnelle pour que ce soit dans le site voisin k qu'elle saute alors. Le processus défini par π_i est la composition des processus définis par π_{ij} , dont chacun est un processus de Poisson indépendant des autres puisque défini seulement par un paramètre ω_{ij} . La densité de probabilité $f_{ik}(\tau)$ que la particule saute en k au bout du temps τ est la probabilité que le premier évènement du processus défini par π_{ik} ait lieu au bout du temps τ , multiplié par les probabilités qu'aucun évènement ne se soit produit pour les autres processus π_{ij} :

$$\begin{aligned} f_{ik}(\tau) &= \omega_{ik} e^{-\omega_{ik}\tau} \prod_{j(\neq k)} e^{-\omega_{ij}\tau} \\ &= \omega_{ik} \exp(-\omega_i\tau) \end{aligned} \quad (5.11)$$

La probabilité P_{ik} que la particule saute en k au bout du temps τ , sachant que c'est au bout du temps τ qu'elle saute, vaut :

$$\begin{aligned} P_{ik} &= f_{ik}(\tau)/f_i(\tau) \\ &= \omega_{ik}/\omega_i \end{aligned} \quad (5.12)$$

Ainsi P_{ik} ne dépend pas de τ . P_{ik} est donc **la probabilité que la particule dans le site i saute dans le site k** (si i et k ne sont pas voisins $P_{ik} = 0$ puisque $\omega_{ik} = 0$). De plus, la probabilité conditionnelle que la particule saute en k au bout du temps τ , sachant que c'est en k qu'elle saute, vaut :

$$\begin{aligned} f_{ik}(\tau)/P_{ik} &= \omega_i \exp(-\omega_i\tau) \\ &= f_i(\tau) \end{aligned} \quad (5.13)$$

Elle est donc indépendante de k , c'est-à-dire que **le temps de séjour sur le site i est indépendant du site dans lequel la particule saute ensuite.**

En résumé ce processus de marche aléatoire peut être décrit de la manière suivante : lorsque la particule est dans un site i donné, elle y reste un temps τ avec une probabilité $f_i(\tau)$, puis elle saute dans un site k voisin avec une probabilité P_{ik} . Cela correspond à un pas du processus. Ensuite le temps de séjour dans le site k a la probabilité $f_k(\tau)$ et la particule saute en ℓ avec la probabilité $P_{k\ell}$, et ainsi de suite. Au bout de n sauts, la particule aura parcouru une distance r_n séparant le site initial du site final, pendant un temps t_n qui sera la somme des temps $\tau(p)$ correspondant aux sites visités au cours des différents pas p .

$$t_n = \sum_{p=1}^n \tau(p) \quad (5.14)$$

En définitive, le chemin parcouru dépend des différentes probabilités P_{ij} , mais est complètement indépendant des temps $\tau(p)$. Nous pouvons donc considérer le processus comme constitué de **deux marches aléatoires** : une sur le réseau des sites, définie par la matrice $\mathbf{P} = (P_{ij})$ et ne dépendant pas du temps ; et une autre marche aléatoire sur l'axe des temps, marche toujours positive et dont les incréments τ dépendent des probabilités $f_i(\tau)$ et des sites visités dans la marche précédente.

La quantité que nous cherchons à déterminer est le **coefficient de diffusion** D :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2 \rangle / 6t \quad (5.15)$$

où r est la distance parcourue par la particule pendant le temps t , la moyenne étant calculée sur l'ensemble des parcours possibles.

5.2.2. Interaction entre l'interstitiel et le réseau : concept de "bulle"

Après avoir défini la marche aléatoire modélisant la diffusion d'une particule, il nous faut maintenant déterminer la structure du réseau des sites interstitiels, c'est-à-dire la position des sites, leur connectivité, ainsi que l'énergie de puits E_i et les énergies de col E_{ij} qui leur sont associées. Ce réseau dépend de la nature de la matrice, mais également de l'interaction entre la particule diffusante et les atomes de cette matrice.

a) Choix de l'interaction particule diffusante-atomes du réseau

L'interaction choisie ne peut être que très simplifiée par rapport à la réalité et dans un premier temps nous avons opté pour un potentiel de paire fer-carbone construit par Johnson et al. [511]. Mais la recherche des minimums et des cols d'énergie s'est avérée être un travail très lourd du point de vue temps de calcul, et complexe en ce qui concerne les approximations à faire. Nous avons donc cherché une interaction particule-atomes du réseau qui, tout en conservant un certain réalisme, permette une détermination plus simple des puits et des cols de potentiel. Pour cela il était souhaitable qu'il existe une relation évidente entre ces minimums et ces cols, et les descriptions géométriques que nous avons développées au chapitre 2 : d'où l'introduction d'une interaction du type : "bulle"-atomes du réseau.

L'image de **bulle** que nous utilisons est la suivante : imaginons une bulle sphérique se déplaçant dans un réseau d'atomes considérés comme des sphères, et supposons que cette bulle se trouve dans un état d'autant plus favorable que sa taille est grande (pas d'énergie de tension). L'expansion de la bulle n'est limitée que par la présence des atomes, sa paroi étant imperméable. Cette simple bulle modélise bien l'aspect essentiel de la diffusion d'un interstitiel : lorsqu'il se trouve dans un site suffisamment large, sa position est particulièrement stable, alors que son énergie augmente quand il se rapproche d'un ou de plusieurs atomes comme au passage d'un col.

Comme nous le verrons, la position des minimums et des cols d'énergie pour une particule telle que cette bulle interstitielle ne dépend pas du rayon que l'on attribue aux atomes*. Nous leur avons donc attribué un rayon nul, c'est-à-dire que la taille de la bulle n'est limitée que par les positions atomiques. Nous pouvons donc écrire la valeur du rayon r de la bulle suivant sa position dans un réseau de N atomes :

$$r = \min(r_{ib})_{i=1,\dots,N} \quad (5.16)$$

r_{ib} est la distance entre l'atome i et le centre de la bulle. \min est la fonction qui prend pour valeur la plus petite de celles de ces variables.

On peut donc définir r pour toutes les positions de la bulle dans l'espace, et l'énergie E_b d'une telle particule s'écrit :

$$E_b = \Psi(r) \quad (5.17)$$

où Ψ est une fonction décroissante quelconque. Nous allons maintenant mettre en évidence le rapport très étroit qui existe entre E_b , fonction de la position de la bulle, et la décomposition du réseau en polyèdres de Voronoï.

b) Relation entre l'interaction choisie et l'analyse en polyèdres de Voronoï

Les minimums locaux de l'énergie E_b de la particule représentent les positions et les énergies de puits du réseau de diffusion. Puisque Ψ est décroissante, ces minimums sont également les maximums du rayon r de la bulle**.

La taille de cette bulle sphérique étant limitée par les positions atomiques, son rayon maximum correspond à des situations où elle touche quatre centres atomiques. Or, nous avons vu (§ 2.1.2) que les points à égale distance de quatre atomes, les autres atomes étant à plus grande ou égale distance, sont les sommets des polyèdres de Voronoï (et les positions des sphères interstitielles définies au paragraphe 2.2). Tous les ensembles de quatre atomes associés à un sommet de polyèdre de Voronoï forment des tétraèdres, dont nous avons étudié le réseau (§ 2.3.1). Un maximum est donc associé à un tétraèdre, qui correspond ainsi à un site du réseau de diffusion.

* Cette propriété n'est vraie bien entendu, que dans la mesure où les sphères représentant les atomes ne contiennent aucun de ces minimums ou cols. Il suffit pour cela que le rayon atomique soit tel qu'aucun atome n'en interpénètre un autre.

** Si l'on attribue un rayon fictif R_a aux atomes, la relation (5.16) définissant r se transforme en $r = \min(r_{ib} - R_a) = \min(r_{ib}) - R_a$. Cela correspond donc à une simple translation des valeurs de la fonction r , ce qui ne change pas les positions des maximums et des cols.

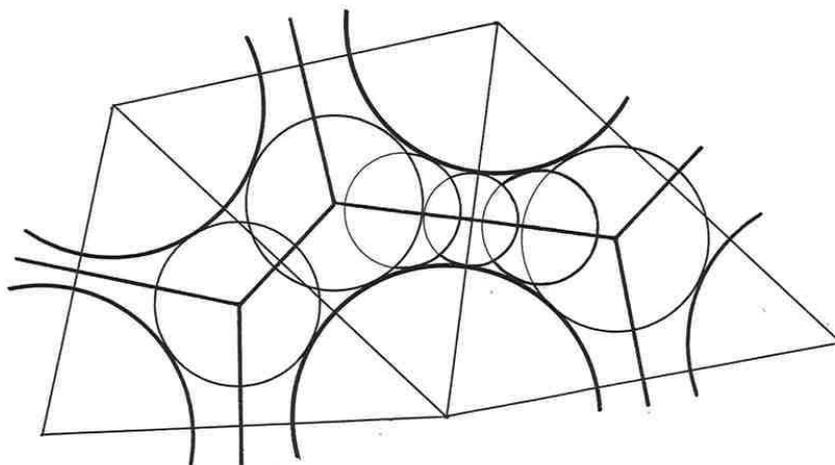


Figure 5.5. Analogue bidimensionnel du cas tridimensionnel. Les cercles épais représentent des atomes et les traits épais les polygones de Voronoï. C'est sur les sommets de ces polygones qu'une bulle (cercle fin) a sa plus grande taille. Les triangles associés aux sommets sont tracés en traits fins. Nous avons également représenté le passage de la bulle d'un site à un site adjacent.

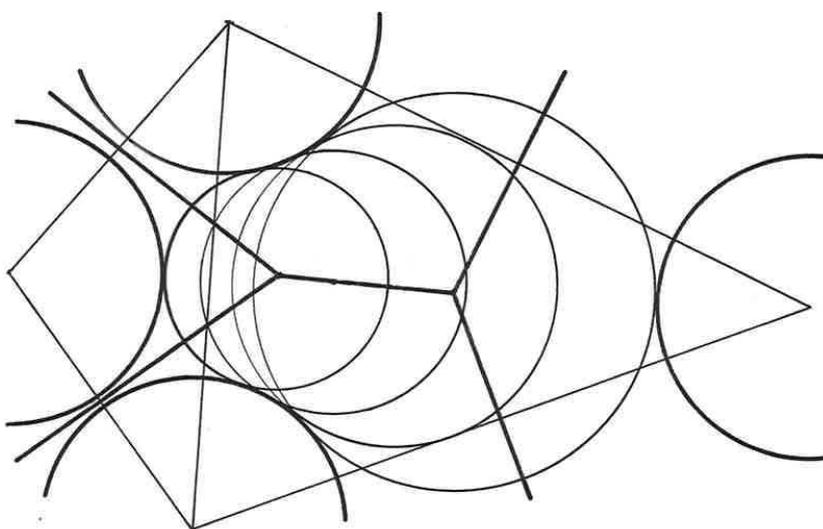


Figure 5.6. Le sommet du polygone de Voronoï, qui est à égale distance des trois positions atomiques de gauche, ne se trouve pas dans son triangle associé. Ce sommet ne correspond pas à un maximum, puisqu'en suivant une arête la taille de la bulle augmente.

Ces tétraèdres sont accolés par leurs faces deux à deux. Lorsque la bulle passe d'un site à un site adjacent, la taille maximum qu'elle peut conserver au cours de ce déplacement est obtenue si elle reste en contact avec les centres des trois atomes qui définissent le triangle commun (figure 5.5), c'est-à-dire que son centre se déplace sur l'arête joignant ces deux sites. Le col va donc correspondre au passage à travers la face triangulaire commune aux deux tétraèdres : la position du **col** et la valeur r associée sont données par la position et le rayon du cercle passant par les trois sommets du triangle.

Dans l'annexe E, nous présentons une étude rigoureuse des maximums de r . Celle-ci montre qu'en réalité, si tous les maximums se trouvent bien aux sommets des polyèdres de Voronoï, la réciproque est fautive. En effet, dans certains cas exceptionnels, un sommet de polyèdre de Voronoï n'est pas un maximum local (figure 5.6). A partir de ce sommet, r augmente le long d'une des quatre arêtes qui en partent, et cela jusqu'au nouveau sommet formant l'autre extrémité de l'arête. Ou bien celui-ci est un maximum et il définit un puits, ou bien il est également excentré et r continue d'augmenter le long d'une autre arête ; ceci jusqu'à ce que l'on arrive finalement sur un sommet non excentré et véritable maximum (figure 5.7).

Supposons qu'un sommet a de polyèdre de Voronoï correspondant à un maximum, soit relié par une arête à un sommet b qui n'est pas un maximum, mais qui par un chemin le long d'arêtes où r augmente est relié au sommet c qui correspond à un maximum. Lorsque la bulle fait le trajet a - b - c , sa taille au départ de a diminue jusqu'à ce qu'elle passe à travers le triangle commun des tétraèdres associés à a et b . Ensuite, sa taille augmente jusqu'à c . a et c représentent donc deux maximums pour r , reliés par un col défini par le triangle entre a et b .

En résumé, nous pouvons définir rigoureusement le réseau des puits et des cols pour la particule diffusante à partir de tous les sommets des polyèdres de Voronoï et du réseau des tétraèdres associés :

i) Lorsqu'un sommet i est à l'intérieur de son tétraèdre, il correspond à un maximum pour r (soit r_i sa valeur), et à un minimum pour E_b . Il définit donc **un puits d'énergie** $E_i = \Psi(r_i)$.

ii) Lorsqu'un sommet a n'est pas à l'intérieur de son tétraèdre, il est relié par un chemin le long d'arêtes où r augmente sans cesse, à un sommet i qui représente lui un puits d'énergie E_i . Tous les tétraèdres correspondant au chemin de a vers i sont accolés par les faces communes correspondant aux arêtes du chemin. Nous regroupons tous ces tétraèdres ensemble, et éventuellement avec les tétraèdres correspondant à d'autres chemins analogues allant vers i . **Ce puits d'énergie E_i est donc un site composé de plusieurs tétraèdres élémentaires.**

iii) Les faces triangulaires extérieures du ou des tétraèdres composant un site i définissent **sa connectivité avec les autres sites et les énergies de col** à franchir pour venir en i et en partir.

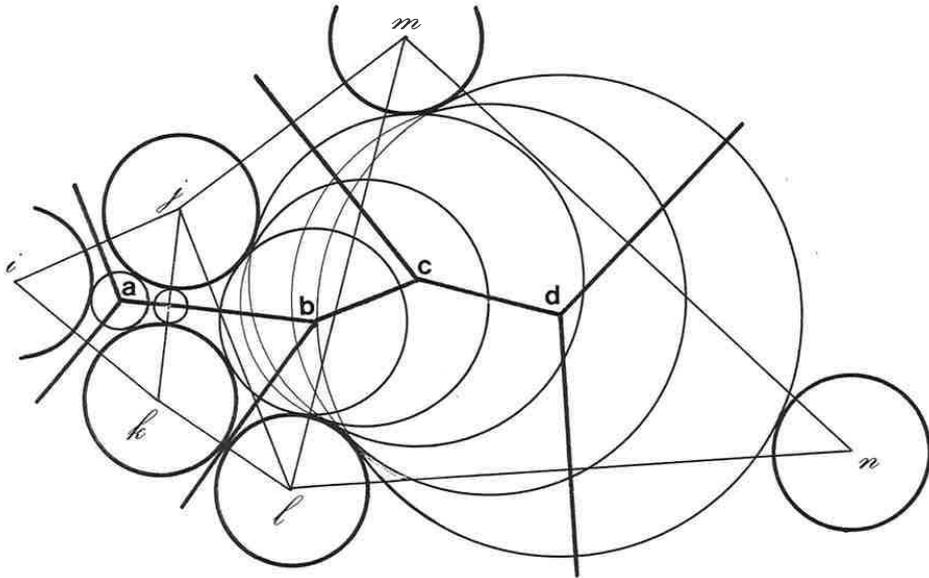


Figure 5.7. Regroupement de triangles définissant un site interstitiel (cas bidimensionnel analogue au cas tridimensionnel). Le sommet b , appartenant à des polygones de Voronoï, n'est pas dans son triangle associé (jkl), mais dans celui du sommet c . Le sommet c n'est pas non plus dans son triangle associé (jlm), mais dans celui du sommet d . Par contre, le sommet d est bien dans son triangle associé (lmn) et représente la position du véritable maximum local. b , c et d correspondent à un site unique dont la connectivité avec les sites voisins est donnée par tous les côtés extérieurs des triangles. Par exemple, la position du col séparant les maximums en a et d , est le milieu du côté jk .

Remarque 1 ; au chapitre 2 (§ 2.3.2), nous avons proposé un regroupement des tétraèdres élémentaires de manière à construire un réseau de deltaèdres. Nous effectuons ici un autre regroupement possible pour définir le réseau de diffusion. Bien entendu ces deux réseaux sont très liés, mais ne sont pas strictement identiques. L'un est mieux adapté à une analyse géométrique de la structure, l'autre correspond rigoureusement au réseau des puits et des cols d'une particule ayant l'interaction définie par les relations (5.16) et (5.17).

Remarque 2 : dans notre détermination du réseau de diffusion, nous n'avons pas tenu compte des relaxations du réseau atomique dues à la présence de la particule diffusante. Ainsi, dans une structure CC, notre analyse détermine comme sites interstitiels les sites tétraédriques, alors que dans le cas du carbone dans le fer α , l'atome C se place dans les sites octaédriques a priori plus petits car aplatis, mais où il n'a qu'à repousser deux atomes au lieu de quatre dans les sites tétraédriques. Dans le cas d'une structure CFC, par contre, les relaxations ne modifient pas la forme des sites qui correspondent alors à ceux d'une particule de type "bulle". Rien n'interdit avec le type d'interaction que nous avons choisi de tenir compte de la relaxation du réseau, la bulle tendant à repousser ses quatre atomes voisins, l'équilibre correspondant au minimum de l'énergie totale (E_b plus l'énergie des atomes) et la bulle étant de toute façon au sommet d'un polyèdre de Voronoï du réseau atomique déformé. Néanmoins, une telle procédure n'est pas facile à mettre en oeuvre et nous perdrons de ce fait la simplicité de notre modélisation. Si des cas analogues à l'exemple particulier de la structure CC doivent nécessairement se produire sur quelques sites de la structure amorphe, nous pensons que les caractéristiques essentielles de la diffusion restent bien décrites si nous négligeons ces cas, les paramètres importants étant liés au désordre de la structure. Le fait que les mesures d'anisotropie magnétique fassent apparaître un comportement du carbone dans l'amorphe plus proche du comportement du carbone dans la structure CFC que dans la structure CC (§ 5.1.2.c), nous conforte dans l'idée que notre approche est convenable. En tout état de cause nous avons déterminé Ψ de manière à reproduire la diffusion dans le CFC en négligeant là aussi la relaxation du réseau. C'est donc dans le cadre de cette même hypothèse que nous comparons les résultats obtenus pour la structure amorphe et ceux correspondant à la structure CFC.

Remarque 3 : notons finalement qu'une fois connue la décomposition d'une *structure quelconque* en polyèdres de Voronoï, nous pouvons déduire simplement les positions et les valeurs r correspondant aux puits et aux cols ; cela de *façon indépendante du choix de la fonction* Ψ définissant l'énergie, choix qui peut donc être fait a posteriori. Cette simplicité qui permet de modifier facilement la forme de l'interaction, et la rigueur de la définition du réseau de diffusion, qui évite d'utiliser des approximations dans la recherche des puits et des cols, font l'intérêt de cette interaction "bulle"-réseau. Interaction qui est somme toute raisonnable, puisqu'à mi-chemin entre un modèle de sphères dures et un potentiel de paire.

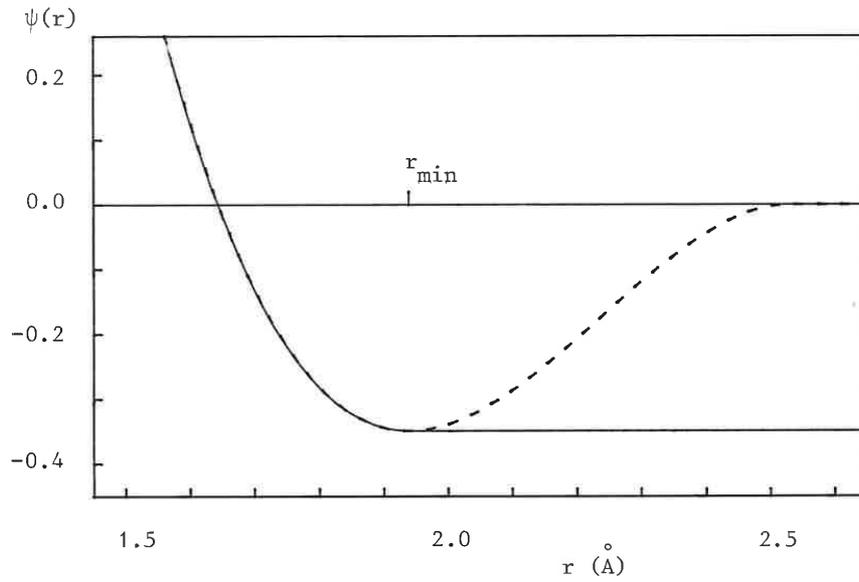


Figure 5.8. Potentiel de paire Φ_{Fe-C} (---) et fonction ψ (—) utilisée pour l'interaction de "bulle".

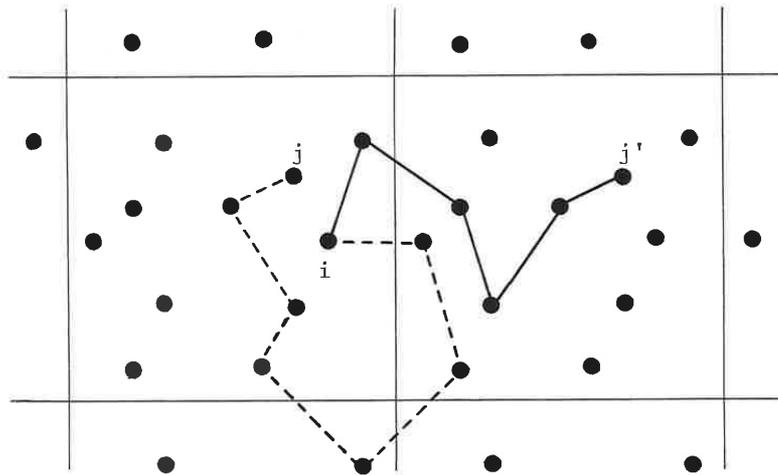


Figure 5.9. j et j' sont deux sites images l'un de l'autre par la périodicité. i est un site initial, j est le site final du chemin représenté en pointillé et j' le site final de celui représenté en trait plein. Il suffit, pour calculer r_{ij} et $r_{ij'}$, de sommer le long des différents chemins, les vecteurs intersites correspondant à chaque saut.

c) Choix de la relation entre taille de la bulle et énergie associée

Il nous faut maintenant choisir la relation Ψ entre r et E_b . Nous utilisons pour définir Ψ la partie décroissante du potentiel de paire Φ_{Fe-C} construit par Johnson et al. [511] [512]. Plus précisément, Φ_{Fe-C} est un potentiel de forme classique ayant une partie répulsive pour $r < r_{min}$, un minimum pour $r = r_{min}$ et une partie attractive pour $r > r_{min}$. La fonction Ψ que nous employons (figure 5.8) s'écrit :

$$\left. \begin{aligned} \Psi(r) &= \alpha \Phi_{Fe-C}(r) && \text{pour } r \leq r_{min} \\ \Psi(r) &= \alpha \Phi_{Fe-C}(r_{min}) && \text{pour } r > r_{min} \end{aligned} \right\} \quad (5.18)$$

avec $\Phi_{Fe-C}(r) = 3.365(2.236 - r)^3 + 0.886r - 2.156$; où r est en Angstroms et l'énergie en eV. $r_{min} = 1.9397 \text{ \AA}$. α est un paramètre éventuellement ajustable, qui tient compte du fait que pour calculer l'énergie de l'atome C avec le potentiel de paire Φ_{Fe-C} on somme sur les proches voisins, alors que la relation (5.17) correspond au terme d'une paire seulement.

Le fait que pour r supérieur à r_{min} l'énergie E_b de la particule soit constante implique qu'il est indifférent à cette particule d'être dans un grand site ou dans un très grand site, une lacune par exemple (le potentiel de paire Φ_{Fe-C} rend pour sa part les sites plus défavorables pour $r > r_{min}$). Cette hypothèse ne semble pas déraisonnable et nous permet de conserver la simplicité du modèle.

De manière à fixer les idées et à manier des énergies E_b en eV, il nous faut donner une valeur numérique au paramètre α . Pour cela nous calculons l'énergie d'activation de la particule dans le réseau CFC (cf. annexe F) et nous l'identifions à la valeur expérimentale correspondant à l'atome de carbone dans le fer γ (CFC) [513]. (a-J a été construit avec un potentiel fabriqué pour le fer et Φ_{Fe-C} a été fabriqué pour l'interaction Fe-C). Ceci nous fixe la valeur que nous utilisons dorénavant : $\alpha = 1.7$.

Notons cependant que α n'est qu'un facteur multiplicatif des énergies. Changer α revient à faire une simple homothétie des températures et ne modifie en rien le comportement de la particule.

Nous allons maintenant présenter le réseau de diffusion, déterminé pour la structure amorphe compacte a-J.

5.2.3. Réseau de diffusion

Nous construisons cinq réseaux de diffusion à partir de la décomposition en polyèdres de Voronoï des cinq amas représentant a-J (cf. § 1.4). Comme précédemment, les valeurs numériques et les fluctuations statistiques correspondent aux moyennes et écarts types calculés sur ces cinq configurations.

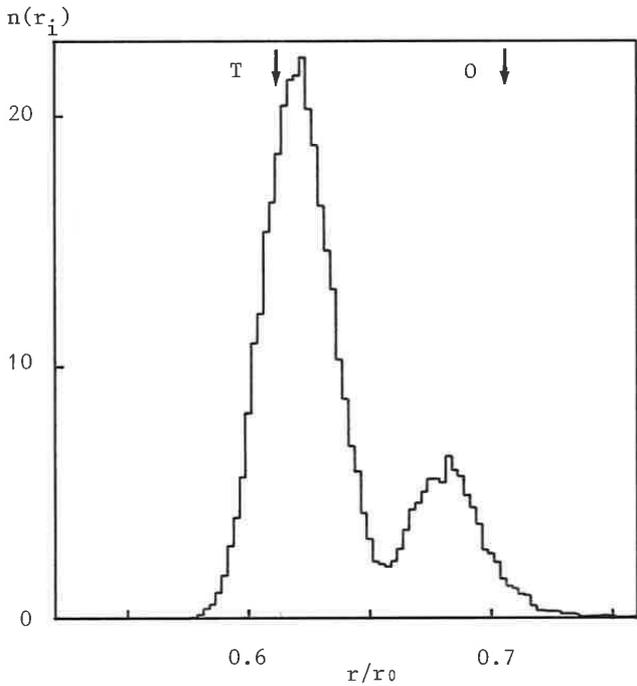


Figure 5.10. Distribution des valeurs r_i associées aux puits. Les flèches correspondent aux octaèdres (O) et tétraèdres (T) dans le réseau CFC.

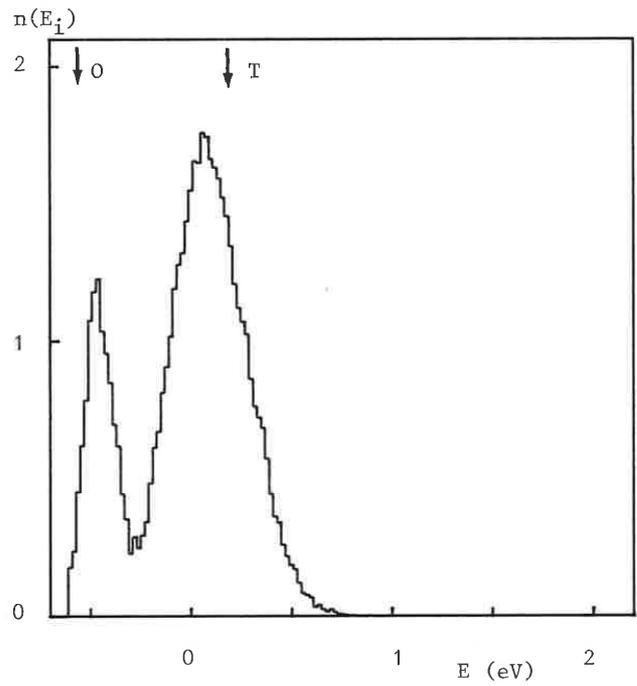


Figure 5.11. Distribution des énergies de puits E_i . Les flèches ont la même signification que dans la figure précédente.

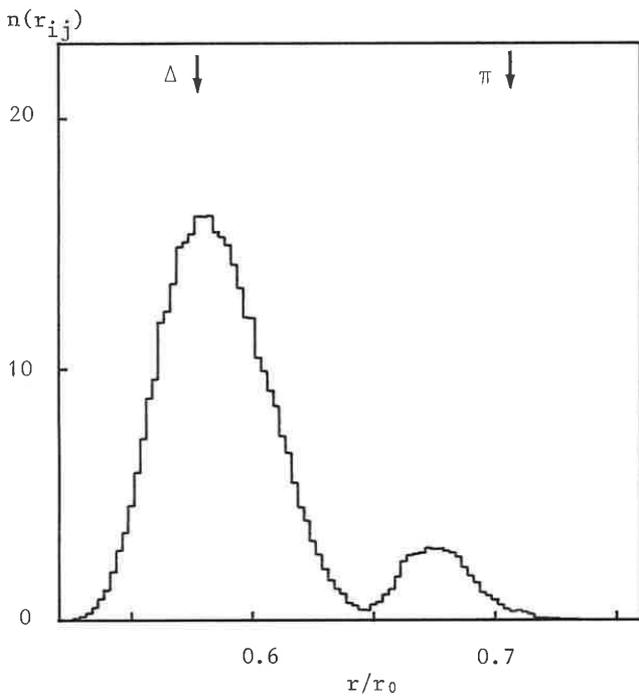


Figure 5.12. Distribution des valeurs r_{ij} associées aux cols. Les flèches correspondent à des fenêtres triangulaires (Δ) et carrées (π) de côtés r_0 .

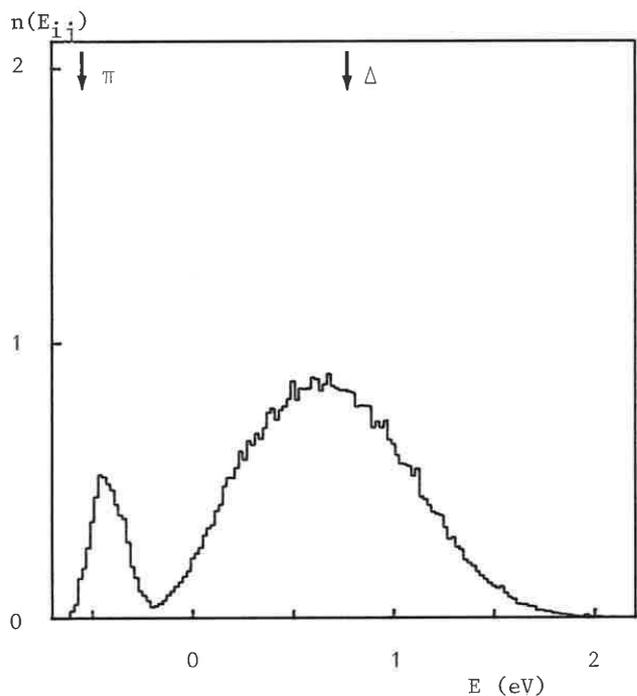


Figure 5.13. Distribution des énergies de cols E_{ij} . Les flèches ont la même signification que dans la figure précédente.

Ces amas possèdent 5.97 (± 0.01) sommets de Voronoï par atome. Parmi ces sommets, 9 % ne sont pas à l'intérieur de leurs tétraèdres associés qui sont donc regroupés avec ceux qui correspondent à de véritables puits d'énergie. Le nombre N_S de sites correspondant à des puits d'énergie vaut donc :

$$N_S = 5.43 \pm 0.02$$

Puisque la plupart des sites correspondent à de simples tétraèdres, la connectivité doit être proche de 4 : on trouve en effet un nombre moyen z de sites voisins égal à :

$$z = 4.16 \pm 0.01$$

Les configurations atomiques que nous utilisons sont des amas périodiques. Ils représentent donc un milieu infini (périodique, mais de structure locale amorphe), et une particule sur un site i peut diffuser de site en site jusqu'à un site j très éloigné. Il convient cependant de ne pas confondre le site j et ses images périodiques lors du calcul de la distance r_{ij} . Pour cela, nous calculons \mathbf{r}_{ij} , vecteur entre i et j , en sommant les vecteurs intersites $\Delta\mathbf{r}$ correspondant à chacun des sauts élémentaires qui ont conduit la particule de i à j (figure 5.9) :

$$\mathbf{r}_{ij} = \Delta\mathbf{r}_{ik} + \Delta\mathbf{r}_{k\ell} + \dots + \Delta\mathbf{r}_{mj} \quad (5.19)$$

k et ℓ étant deux sites voisins et la périodicité étant toujours beaucoup plus grande que les distances intersites, k est plus proche de ℓ que des images périodiques de celui-ci. Il n'y a donc pas d'ambiguïté dans le calcul de $\Delta\mathbf{r}_{k\ell}$ ($= -\Delta\mathbf{r}_{\ell k}$) que nous déterminons une fois pour toutes avant la simulation pour chaque col $k-\ell$.

La figure 5.11 représente l'histogramme des énergies de puits du réseau de diffusion et la figure 5.10 l'histogramme des valeurs de r correspondantes. Ces histogrammes sont composés de deux pics larges et bien séparés, qui correspondent approximativement aux valeurs associées aux sites octaédriques et tétraédriques du réseau CFC. Nous retrouvons simplement là le résultat du chapitre 2 où nous avons montré que 92 % du volume de la structure peut se décomposer en ces deux unités géométriques.

La figure 5.12 représente l'histogramme des valeurs de r pour les positions cols. Cet histogramme est principalement formé d'un pic large, dont la position est environ celle qui correspond à la fenêtre triangulaire du réseau CFC. Un petit pic supplémentaire apparaît également dans l'histogramme : il correspond approximativement à une fenêtre carrée, ou plus exactement une fenêtre triangulaire rectangle isocèle (un demi carré coupé suivant la diagonale) puisque les cols sont tous associés à des fenêtres triangulaires. Une telle fenêtre peut exister par exemple dans le cas où un octaèdre déformé, ou un autre deltaèdre, contient plusieurs minimums d'énergie. Nous montrerons au paragraphe 5.3.2 qu'en réalité seules les fenêtres correspondant à des valeurs proches de la position du grand pic de l'histogramme contrôlent la diffusion à longue distance. La figure 5.13 représente l'histogramme des énergies de col E_{ij} que l'on peut déduire de l'histogramme précédent. La largeur à mi-hauteur du pic principal est de l'ordre de 1 eV.

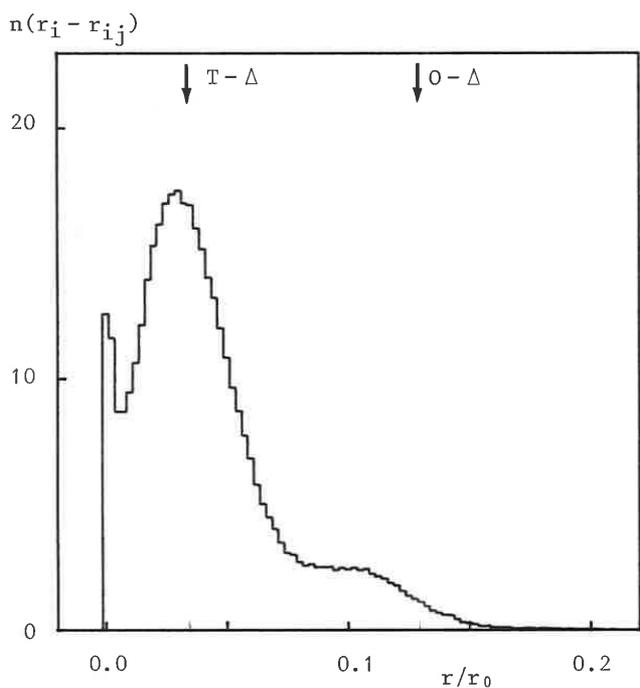


Figure 5.14. Distribution des différences $r_i - r_{ij}$ entre les valeurs r_i associées à un puits et r_{ij} associées aux cols correspondants. Les flèches indiquent les valeurs correspondant aux passages tétraèdre-triangle (T-Δ) et octaèdre-triangle (O-Δ) dans le réseau CFC de distance interatomique r_0 .

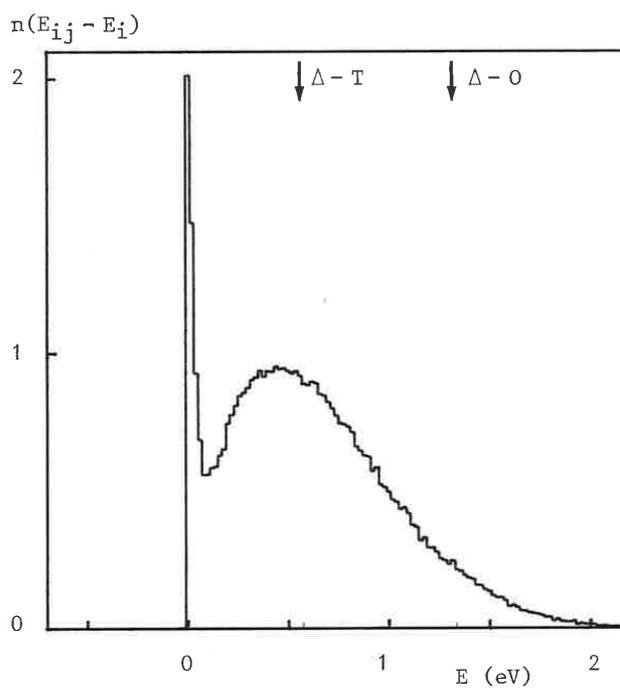


Figure 5.15. Distribution des énergies de barrières $E_{ij} - E_i$. Les flèches ont la même signification que dans la figure précédente.

Nous avons également représenté sur les figures 5.14 et 5.15 les histogrammes des valeurs $r_{ij} - r_i$ et $E_{ij} - E_i$ respectivement, correspondant aux barrières vues par la particule depuis les puits (attention : $E_{ij} - E_i = \Psi(r_{ij}) - \Psi(r_i) \neq \Psi(r_i - r_{ij})$). Nous retrouvons sur la figure 5.14 des positions de pics proches des valeurs correspondant aux barrières site octaédrique-fenêtre triangulaire et site tétraédrique-fenêtre triangulaire du réseau CFC. On peut remarquer également la présence de barrières très faibles par dessus lesquelles la particule va pouvoir sauter, même à très basses températures.

Nous avons donc maintenant complètement défini le réseau de diffusion, et nous allons pouvoir simuler le comportement d'une particule dans ce réseau à l'aide de la méthode de Monte Carlo.

5.3. METHODE DE MONTE CARLO

5.3.1. Description

Dans le cas le plus général, la méthode de Monte Carlo est une technique qui permet la résolution de certains problèmes par l'utilisation de nombres aléatoires. Plus précisément, elle permet d'estimer une grandeur qui dépend de toute une population en la calculant sur un échantillon de cette population [514]. Par exemple, cette population peut être l'ensemble des points d'une partie d'un espace à n dimensions sur laquelle on veut calculer une intégrale multiple. Cela peut être également l'espace des phases d'un système à N corps dont on veut connaître une grandeur thermodynamique.

Nous utilisons ici la méthode de Monte Carlo pour générer un nombre N_C de chemins, qui forment un échantillonnage de l'ensemble des parcours possibles dans le réseau des sites interstitiels. Nous déterminons ensuite la valeur $\langle r^2(t) \rangle$ en calculant cette moyenne sur ces N_C parcours. Nous verrons plus loin comment construire ces parcours.

Pour calculer D (relation (5.15)), nous calculons pour chaque chemin le carré $r^2(t)$ correspondant à un temps t suffisamment long pour que la particule ait la possibilité de visiter un très grand nombre de sites. Pour cela, nous avons choisi $t = 30 \tau_{\max}$, où τ_{\max} est le plus grand des temps moyens τ_i de séjour sur chacun des sites du réseau. Cela correspond en moyenne, à 500 K, à environ 60 000 sauts de la particule par parcours. Pour calculer la moyenne de r^2 , nous avons utilisé $N_C = 1\ 000$ parcours pour chaque température.

De manière à ce que tous les chemins parcourus par la particule ne partent pas du même site, nous choisissons comme site initial le site final du chemin précédemment construit ; le site de départ du premier chemin a été choisi arbitrairement. Quelle que soit la façon de procéder, celle-ci a peu d'influence puisque la particule visite les sites un très grand nombre de fois.

L'algorithme que nous utilisons pour construire un chemin est explicité à l'aide de l'organigramme de la figure 5.16. Il consiste à calculer pour chaque site i dans lequel la particule arrive : **a)** le temps qu'elle va y séjourner ; **b)** le site dans lequel elle va sauter ensuite.

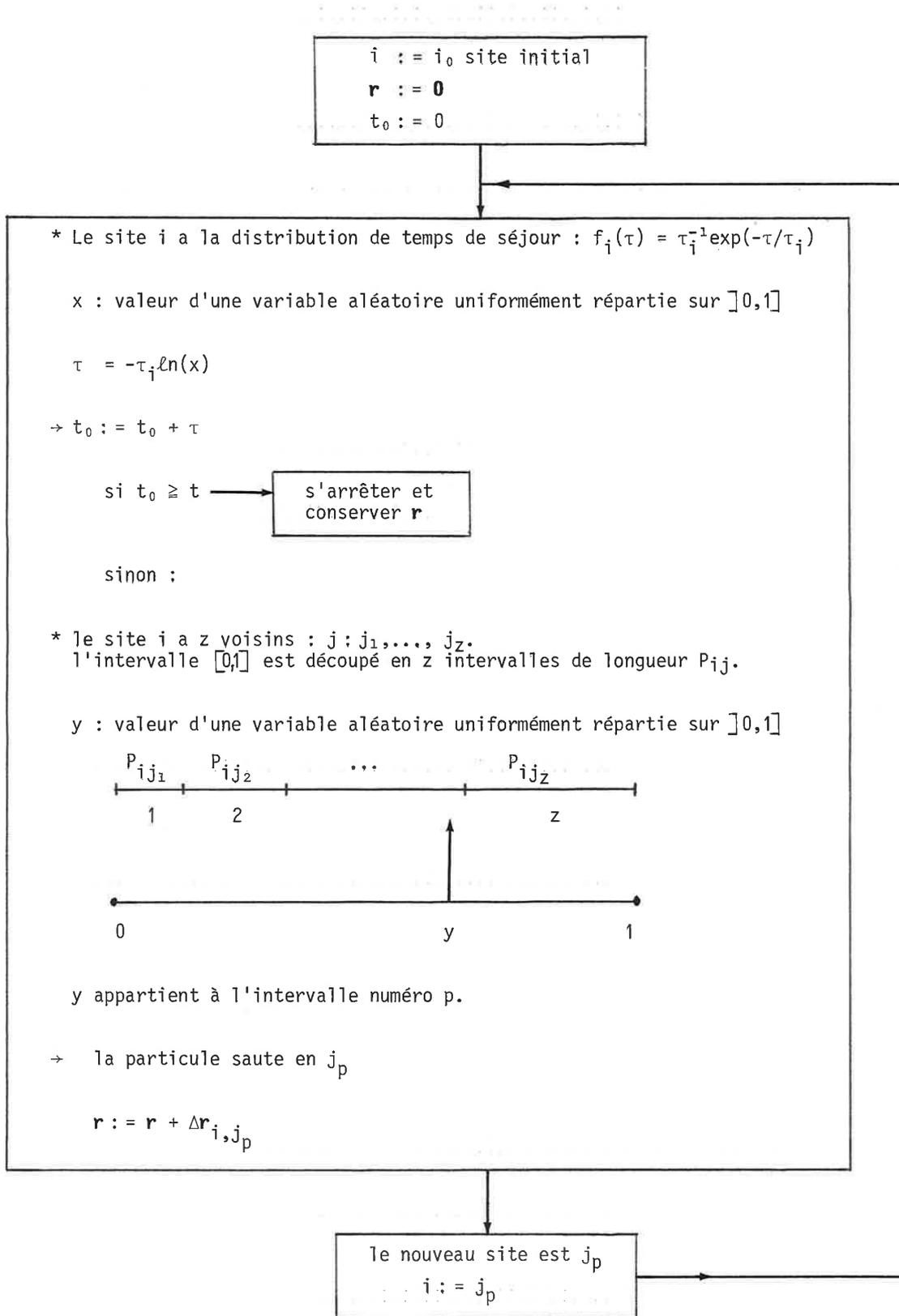


Figure 5.16. Organigramme utilisé pour construire un parcours d'une particule pendant le temps t .

a) Temps de séjour dans un site

Nous avons vu que le temps de séjour sur le site i est une variable aléatoire distribuée suivant $f_i(\tau) = \tau_i^{-1} \exp(-\tau/\tau_i)$ (relation (5.9)), qui dépend de la température par l'intermédiaire du temps moyen de séjour τ_i (relations (5.10) et (5.3)). Nous allons donc générer à chaque passage de la particule sur le site i un nouveau temps τ suivant la distribution f_i . Pour cela, nous utilisons un nombre x produit par un générateur de nombres aléatoires distribués uniformément entre 0 et 1 et nous calculons :

$$\tau = -\tau_i \ln(x) \quad (5.20)$$

Si la particule est arrivée en i à l'instant t_0 , elle en repart en $t_0 + \tau$. Si $t_0 \leq t < t_0 + \tau$, alors i est le site final du chemin au bout du temps t .

b) Choix du site suivant

Lorsque la particule est en i , elle saute au bout du temps τ dans l'un des sites voisins j avec la probabilité P_{ij} dépendant de la température. Pour déterminer quel est ce site j parmi les z_i voisins, nous découpons l'intervalle $[0, 1]$ en z_i intervalles, associés chacun à un site voisin et ayant pour longueur la valeur de la probabilité correspondante. A chaque passage de la particule en i , nous générons comme précédemment un nombre aléatoire y entre 0 et 1 qui appartient forcément à l'un des z_i intervalles. La particule saute dans le site correspondant à cet intervalle. La nouvelle position par rapport à la position d'origine est alors donnée par $\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}_{ij}$.

c) Calcul du coefficient de diffusion

La particule ayant fait un très grand nombre de sauts au bout du temps t , nous pouvons évaluer la limite D à partir de la valeur de $\langle r^2 \rangle / 6t$. Si x, y, z sont les composantes du vecteur \mathbf{r} , les valeurs moyennes vérifient à cause de l'isotropie : $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \langle r^2 \rangle / 3$. Nous calculons en fait trois coefficients $D_{xx} = \langle x^2 \rangle / 2t$, $D_{yy} = \langle y^2 \rangle / 2t$, $D_{zz} = \langle z^2 \rangle / 2t$ et pour nous assurer qu'il n'y a pas de diffusion anisotrope, nous vérifions que ces trois coefficients sont égaux aux fluctuations statistiques près.

A chaque température correspondent de nouvelles distributions de temps de séjour et de nouvelles probabilités de sauts que nous avons donc déterminées pour différentes températures T de manière à étudier l'évolution de D avec T .

5.3.2. Percolation : réduction du problème

a) Problème lié à la dispersion des énergies de cols

L'algorithme de Monte Carlo que nous venons de décrire ne pose aucune difficulté à mettre en oeuvre sur un ordinateur. Néanmoins, tel quel, il est inopérant dans le cas particulier qui nous intéresse. En effet, la grande dispersion des énergies va se traduire aux températures usuelles par des écarts considérables - de plusieurs ordres de grandeur - entre les probabilités de saut. Ainsi, fréquemment, la particule va se trouver dans des régions où elle restera un temps

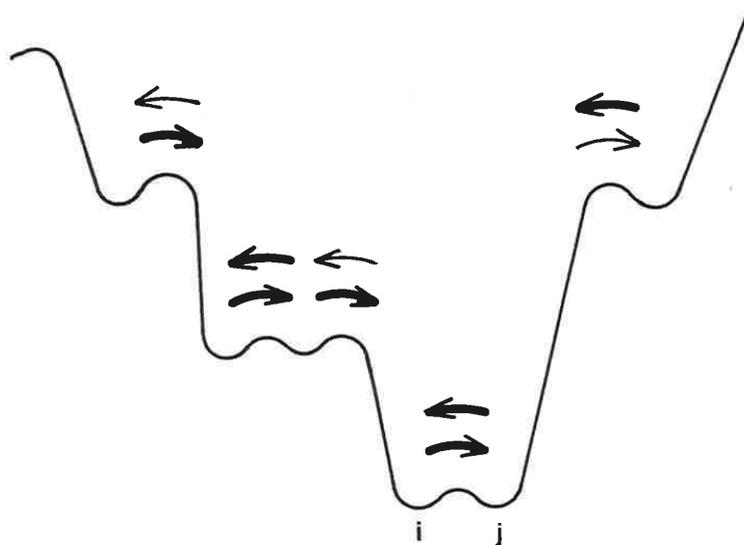


Figure 5,17. Schéma illustrant le problème des aller-retours entre deux sites. La particule passe très souvent de i à j en restant un temps très court sur chaque site.

très court sur chacun des sites, mais y retombera sans cesse, sautant très rapidement d'un site à l'autre (schéma de la figure 5.17). Au bout du compte la particule sera restée localisée dans la région, sans contribuer à la diffusion à longue distance, pendant un temps que l'ordinateur déterminera en additionnant des nombres considérables de temps infinitésimaux. L'idée de base à laquelle nous sommes amenés pour résoudre ce problème, consiste à regrouper l'ensemble des sites d'une telle région en un site équivalent pour le calcul du coefficient de diffusion. Voyons comment cela peut être traité, et dans ce but, cherchons au préalable quelle est la fréquence de passage par un col donné.

La probabilité que pendant un temps dt la particule saute de i vers j est égale à la probabilité de sauter de i vers j pendant dt sachant qu'elle est en i , multipliée par la probabilité qu'elle soit en i ; soit : $\omega_{ij}dt \times \exp(-\beta E_i)/Z$. La probabilité analogue de saut de j vers i est identique (bilan détaillé ; relation (5.4)). La probabilité que pendant dt la particule passe par le col i - j vaut donc $2\exp(-\beta E_{ij})dt/Z$. La probabilité qu'elle passe par un col quelconque vaut :

$$\sum_{\ell} \sum_k \exp(-\beta E_{\ell k})dt/Z$$

La probabilité conditionnelle q_{ij} que la particule passe par le col entre i et j , sachant qu'elle saute vaut donc :

$$q_{ij} = 2\exp(-\beta E_{ij}) / \sum_{\ell} \sum_k \exp(-\beta E_{\ell k}) \quad (5.21)$$

q_{ij} est donc indépendant du temps, et représente le **taux de passage par le col** i - j . Il est simplement proportionnel à $\exp(-\beta E_{ij})$. Lorsque T tend vers l'infini, tous les q_{ij} tendent vers une même valeur limite. Par contre, si nous calculons pour notre réseau, à 400 K, le rapport du taux maximum présent q_{\max} sur le taux minimum q_{\min} , nous trouvons $q_{\max}/q_{\min} \approx 10^{35}$. Ceci illustre clairement le problème lié à la simulation : la particule passe en moyenne de l'ordre de 10^{35} fois sur le col correspondant à q_{\max} avant de passer sur celui correspondant à q_{\min} ! Nous allons voir qu'en réalité seul un certain nombre de cols nécessite d'être pris en considération.

b) Seuil de percolation des cols

Un col de basse énergie et donc de taux de passage élevé, est le siège d'aller-retour rapide de la particule qui reste ainsi pratiquement sur place. Ce n'est pas un tel col qui limite la diffusion, mais les cols environnants d'énergie plus élevée. D'un autre côté un col de haute énergie pourra facilement être court-circuité par des chemins plus favorables (contrairement au cas de diffusion unidimensionnelle). Là encore ce n'est pas ce col qui limite la diffusion, mais plutôt les autres passages. Nous pouvons donc nous poser la question : quels sont les cols qui ont une influence critique sur la diffusion ? La réponse découle de la notion de percolation [515] [516].

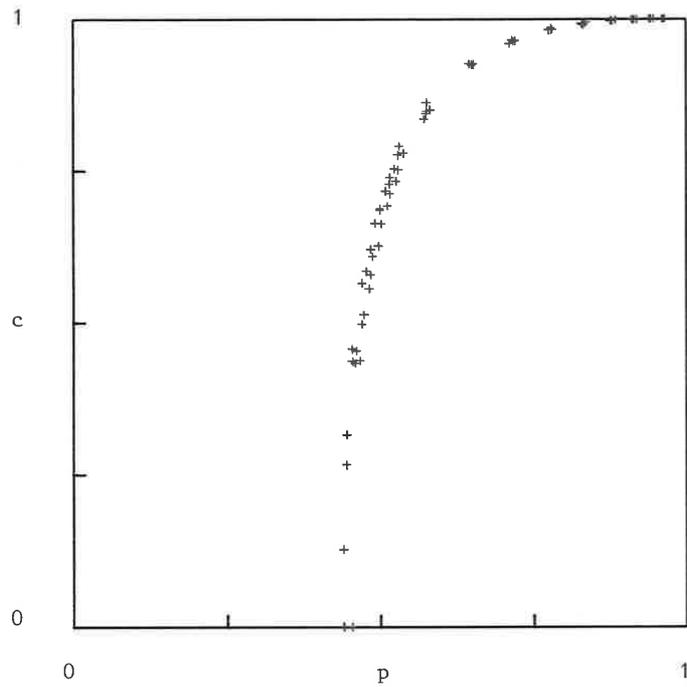


Figure 5.18. Concentration c de sites appartenant à un amas infini en fonction de la fraction p de cols ouverts. Les valeurs reportées correspondent à cinq configurations du modèle a-J.

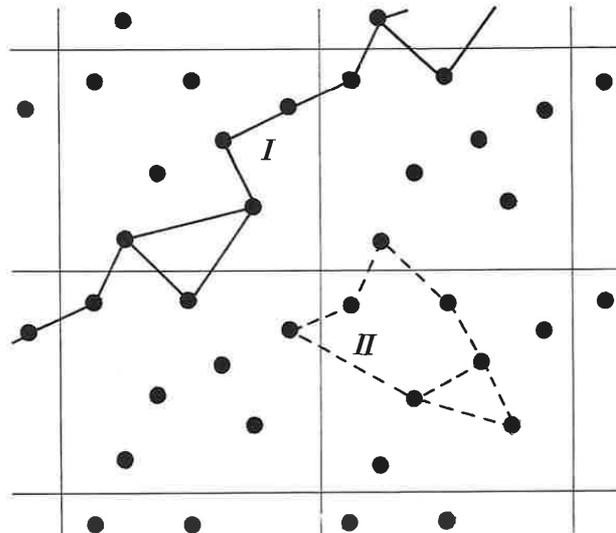


Figure 5.19. Schéma représentant une configuration périodique de sites. Le système I de liaisons (traits pleins) définit un amas infini. Par contre, le système II de liaisons (traits pointillés) ne définit qu'un amas fini.

Supposons les cols classés par énergie décroissante et coupons dans cet ordre les liaisons qu'ils représentent. La connectivité du réseau est telle qu'au début les quelques liaisons coupées n'empêchent pas la particule de diffuser. Mais à partir d'un certain nombre de liaisons supprimées, seuls subsistent des îlots isolés et la particule ne peut plus diffuser faute d'une région infinie de sites liés les uns aux autres. Ce seuil critique correspond à un *seuil de percolation* (percolation corrélée puisque les énergies associées aux liaisons ne sont pas complètement indépendantes). A ce seuil de percolation est associée une énergie critique E_C des liaisons correspondantes. La figure 5.18 représente la concentration c de sites appartenant à un amas infini en fonction de la fraction p de liaisons ouvertes. Dans le cas de réseaux en condition périodique, la notion d'amas infini existe. En effet, nous avons un amas infini lorsqu'un site est relié par l'intermédiaire d'autres sites à un de ses sites images (figure 5.19). En effet, ceci signifie que la particule peut diffuser indéfiniment à partir de la boîte périodique initiale vers des images successives de cette boîte. Bien entendu un amas périodique reste une approximation d'une vraie structure désordonnée infinie et la valeur critique p_C à partir de laquelle existe un amas infini dans une de nos configurations périodiques n'est qu'une valeur approchée de la valeur réelle. Les valeurs $c(p)$ représentées sur la figure 5.18 sont calculées à partir des cinq configurations de a-J. La valeur critique p_C que nous déterminons vaut (moyenne et écart type sur les cinq configurations) :

$$p_C = 0.44 \pm 0.01$$

La valeur E_C des cols correspondants vaut :

$$E_C = 0.55 \text{ eV} \pm 0.03 \text{ eV}$$

La figure 5.20 montre que cette valeur est très proche de la valeur moyenne $\langle E_{ij} \rangle$ (= 0.57 eV) et du maximum de la distribution des énergies de col.

A un col d'énergie E_C est associée la distance r_C entre la position de ce col et les trois atomes formant la fenêtre correspondante (relation (5.17)). En fait, du moment que l'énergie de col augmente lorsque la taille de la fenêtre diminue, le seuil de percolation que nous avons déterminé ne dépend pas de l'interaction particule-réseau choisie. En effet, au lieu de couper les liaisons dans le sens des énergies décroissantes, il est équivalent de les couper suivant les tailles croissantes des fenêtres. La valeur de p_C est donc un résultat général ne dépendant que de la topologie du réseau et correspond ici à la valeur critique :

$$r_C = 1.55 \text{ \AA} = 0.59 r_0$$

Remarquons que cette valeur est proche de la distance $r_0/\sqrt{3} = 0.577 r_0$ qui existe entre le centre et les sommets d'un triangle équilatéral de côté r_0 et qui correspond à la fenêtre du réseau CFC de distance interatomique r_0 .

Notons q_C le taux de passages correspondant à une énergie de col E_C (relation (5.21)). Le schéma qui se dégage de l'analyse précédente est le suivant :

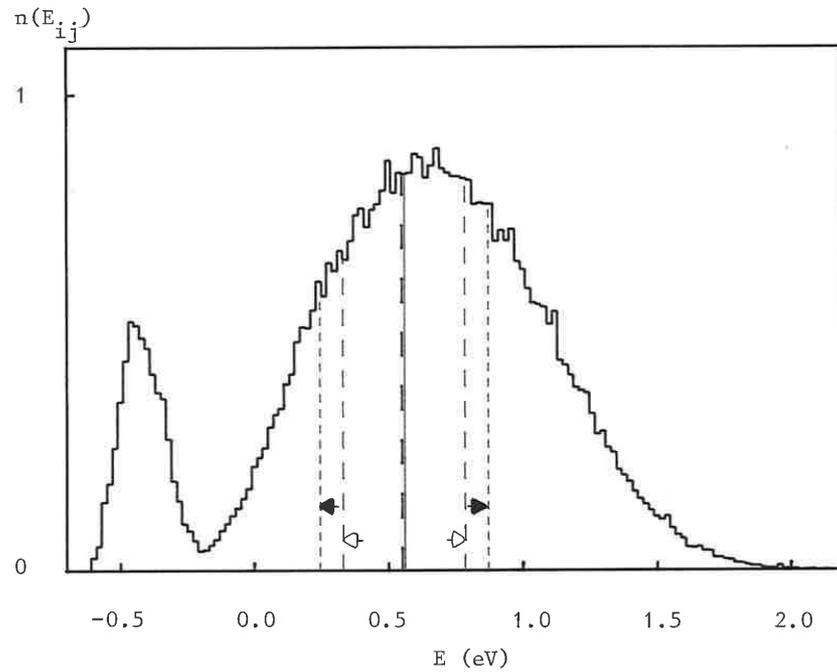


Figure 5.20. Distribution des énergies E_{ij} de cols. Le trait fin continu représente la valeur moyenne $\langle E \rangle$ de la distribution. Le trait pointillé épais correspond à la valeur critique de percolation E_C . Les flèches noires et les flèches blanches délimitent, respectivement à 790 K et 570 K, les énergies des cols ayant des taux de passages supérieurs à $0.01 q_c$ et inférieurs à $100 q_c$, où q_c est le taux de passage sur les cols d'énergie E_C .

i) Nous conservons les cols ayant des énergies de l'ordre de E_C : ces cols sont importants puisque sans eux il n'y a pas de diffusion possible.

ii) Nous supprimons simplement les cols ayant des taux de passages faibles devant q_C . Ces taux de passages dépendent de la température ; plus celle-ci est basse, plus grand sera le nombre de cols supprimés. Nous avons choisi de supprimer les cols ayant des taux de passages inférieurs à $q_{\text{inf}} = 10^{-2} q_C$.

iii) Nous regroupons les sites reliés entre eux par des cols ayant des taux de passages importants devant q_C . Nous avons choisi de le faire pour des taux supérieurs à $q_{\text{sup}} = 10^2 q_C$. Là encore, plus la température sera basse, plus les groupements seront nombreux et contiendront de sites. Le paragraphe suivant décrit comment ces regroupements doivent être faits.

Le problème est maintenant beaucoup mieux cerné : non seulement la simulation devient possible, mais une image plus précise du mécanisme de diffusion apparaît, mettant en relief le rôle de la valeur de percolation E_C .

c) Regroupement de sites

Supposons que nous ayons un ensemble I de sites reliés entre eux par des cols à très forts taux de passages, supérieurs à q_{sup} . Certains cols de fréquentation inférieure à q_{sup} peuvent relier deux de ces sites, mais il suffit qu'un autre chemin plus facile existe. La particule passe alors un grand nombre de fois par ces sites avant de s'échapper par un col d'énergie de l'ordre de E_C .

Nous allons remplacer cet ensemble de sites par un site unique noté I, et équivalent du point de vue de la diffusion à longue distance. Bien entendu en faisant cela nous perdons l'information de ce qui se passe localement dans I et, en particulier, nous supprimons purement et simplement les cols intérieurs à I.

La première condition que doit vérifier le site I est que le temps global que passe la particule dans I est la somme des temps globaux passés dans chacun des sites de I. Donc **l'énergie E_I associée au site équivalent I est fixée par :**

$$\exp(-\beta E_I) = \sum_{\alpha \in I} \exp(-\beta E_\alpha) \quad (5,22)$$

La deuxième condition est que la connectivité avec les sites extérieurs à I soit conservée et que la probabilité d'aller d'un site extérieur vers I soit la même que celle d'aller de ce site extérieur vers les sites constituant I. Soit i un site extérieur, lié à un site α appartenant à I par un col d'énergie $E_{i\alpha}$. La barrière que voit la particule en i pour passer ce col vaut $E_{i\alpha} - E_i$. Cette valeur doit être conservée puisque le site i n'est pas concerné par le regroupement, c'est-à-dire que pour ce col : $\omega_{iI} = \omega_{i\alpha}$. La barrière que voit la particule quand elle est dans α vaut $E_{i\alpha} - E_I$. Le problème est de déterminer E_{iI} , c'est-à-dire la valeur apparente que l'on doit attribuer au col dans le sens I vers i. Pour cela, écrivons que le bilan détaillé reste vérifié :

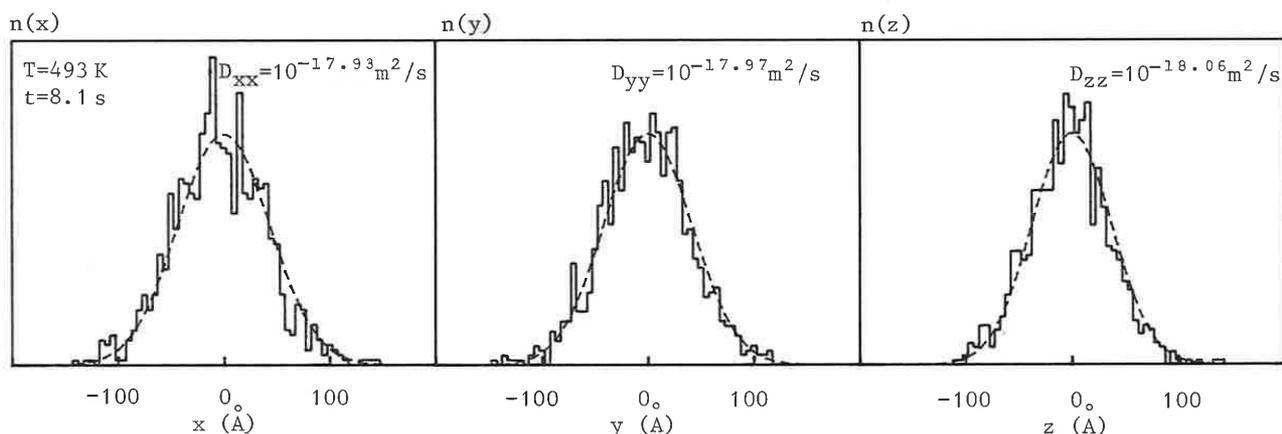


Figure 5.21. Histogrammes des coordonnées x , y et z des déplacements d'un atome de carbone en position interstitielle dans une structure amorphe (simulation dans l'amas LJ de la structure a-J ; cf. § 1.4) pendant un temps $t=8.1$ s, à la température $T=493$ K, au cours de $N_c=1\ 000$ parcours. Si c est une des coordonnées x , y ou z , alors $D_{cc} = \langle c^2 \rangle / 2t$ ($D_{xx} = D_{yy} = D_{zz} = D$ dans une structure isotrope ou cubique). Les courbes pointillées représentent des fonctions gaussiennes centrées sur zéro et de variance égale à $\langle c^2 \rangle$.

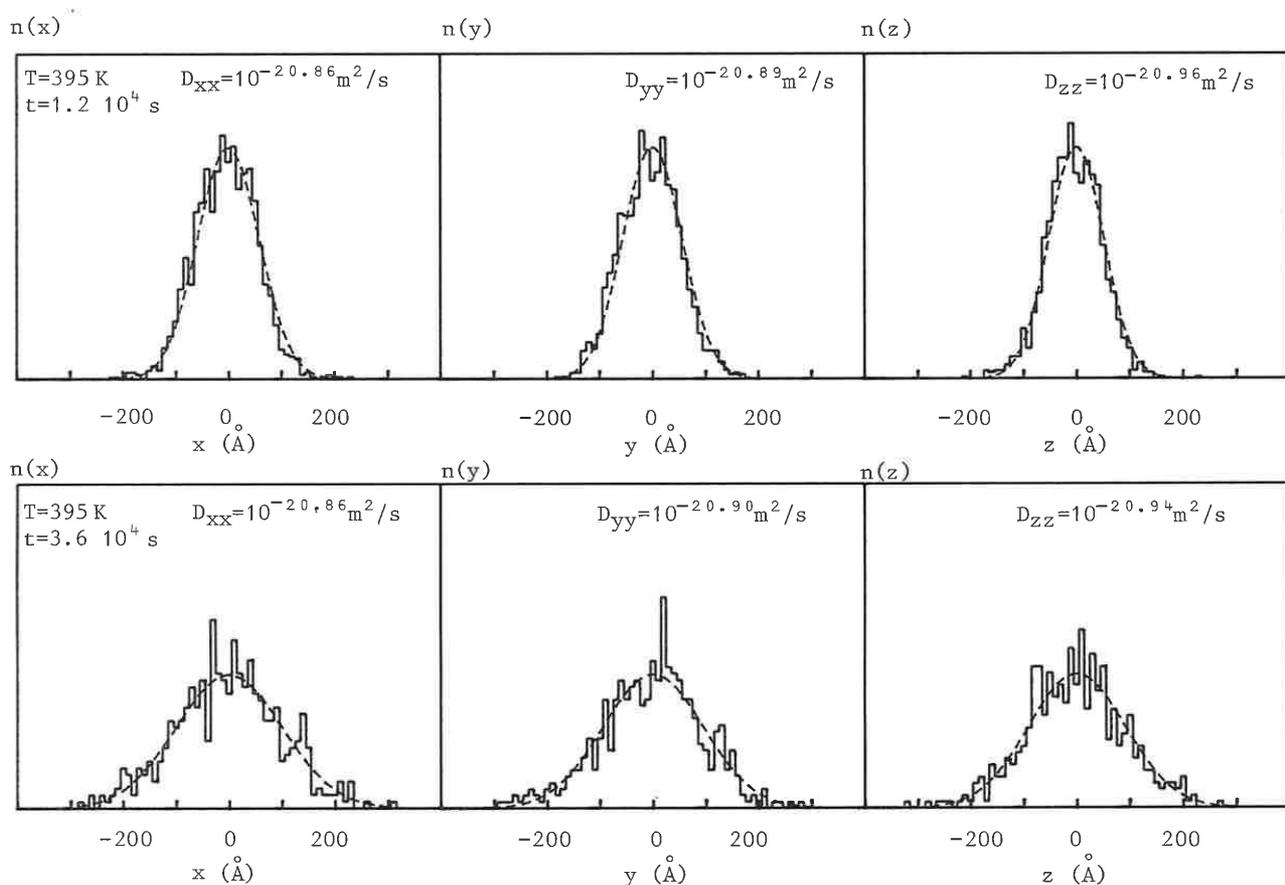


Figure 5.22. Histogrammes des coordonnées x , y et z du vecteur déplacement à la température $T=395$ K correspondant à deux temps de diffusion t différents : en haut $t=12\ 000$ s (1 500 parcours) ; en bas $t=36\ 000$ s (500 parcours). On constate que $\langle c^2 \rangle$ est bien proportionnel à t ($c = x, y$ ou z ; $\langle c^2 \rangle = 2D_{cc}t$).

$$\begin{aligned} \omega_{Ii} e^{-\beta E_I} &= \omega_{iI} e^{-\beta E_i} \\ \rightarrow e^{-\beta E_{Ii}} &= e^{-\beta E_{i\alpha}} \\ \rightarrow E_{Ii} &= E_{i\alpha} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Le résultat est donc particulièrement simple : *les valeurs associées aux cols restent ce qu'elles étaient avant le regroupement*. En particulier, si i est regroupé par ailleurs dans un ensemble J de sites, E_{IJ} est simplement égal à $E_{i\alpha}$. Il peut arriver que par suite de ces regroupements le site I et le site J soient liés entre eux par deux cols différents. Si l'on désire décrire le nouveau réseau de diffusion sous une forme matricielle (P_{IJ}), il convient de sommer les différentes probabilités d'aller directement de I vers J . Ceci n'est pas indispensable pour la simulation elle-même, il y a simplement dans ce cas plusieurs façons d'aller de I vers J .

Il nous faut également définir le vecteur \mathbf{r}_{iI} correspondant au saut de la particule. En réalité, si la particule saute de i vers I , puis de I vers j , le vecteur \mathbf{r}_{ij} du déplacement de la particule ne dépend ni du détail de ce qui s'est passé dans I avant le regroupement, ni de la position que l'on a attribuée à I après le regroupement. La position de I n'intervient donc dans le calcul de la distance r au bout du temps t que si I est le site initial ou le site final. Nous avons donc attribué à I la position de l'un quelconque des sites qu'il contient, sachant que la perte d'information sur ce qui se passe à l'intérieur de I conduit de toute façon à une imprécision sur r de l'ordre de grandeur des distances entre sites à l'intérieur de I . Si α est le site (quelconque) de I choisi, et si un des chemins pour aller de i à α consiste à passer par j_1, \dots, j_m appartenant à I , alors :

$$\Delta \mathbf{r}_{iI} = \Delta \mathbf{r}_{ij_1} + \Delta \mathbf{r}_{j_1 j_2} + \dots + \Delta \mathbf{r}_{j_m \alpha} \quad (5.24)$$

(Il est nécessaire d'écrire $\Delta \mathbf{r}_{iI}$ sous cette forme, pour ne pas confondre α et une de ses images périodiques. Nous avons la garantie que I ne contient pas d'images de α , car sinon il formerait un amas infini et la valeur de percolation ne serait plus E_c).

En résumé, nous construisons à partir du réseau initial de diffusion et pour chaque température T , un réseau simplifié équivalent du point de vue de la diffusion à longue distance. Nous pouvons maintenant déterminer le coefficient de diffusion D en fonction de la température.

5.3.3. Résultats : coefficient de diffusion

Les vecteurs \mathbf{r} des déplacements de la particule au cours de N_c parcours d'une durée t , ont une distribution gaussienne pour t suffisamment grande. Ceci est également vrai pour les coordonnées x , y et z de \mathbf{r} qui représentent chacune le résultat d'une marche aléatoire unidimensionnelle : celle de la projection sur leur axe de la position de la particule. La figure 5.21 montre que c'est bien ce que nous obtenons par simulation. Les coefficients de diffusion D_{xx} , D_{yy} et D_{zz} que l'on calcule à partir de chacune des distributions x , y ou z présentent entre eux des variations d'environ 15 %. Ces variations sont liées, d'une part aux fluctuations statistiques qui doivent être de l'ordre de $[2/(N_c - 1)]^{1/2} = 4,5 \%$ (écart type sur l'estimation de $\langle c \rangle^2$), et d'autre part

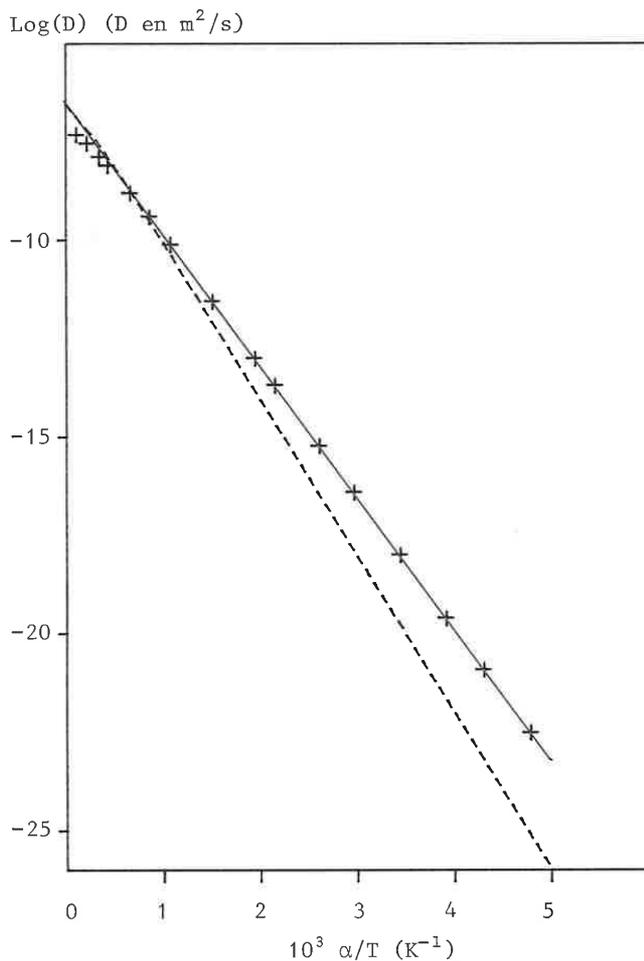


Figure 5.23. Coefficient de diffusion : $\text{Log}_{10}(D)$ en fonction de $1/T$. Les croix correspondent aux valeurs obtenues par simulation dans la structure amorphe a-J (amas LJ. cf. § 1.4). Le trait fin représente la droite passant par les croix à basse température. La courbe pointillée correspond à la diffusion dans le réseau CFC. α est un paramètre multiplicatif (proche de 1) de l'échelle des énergies (relation (5.18)).

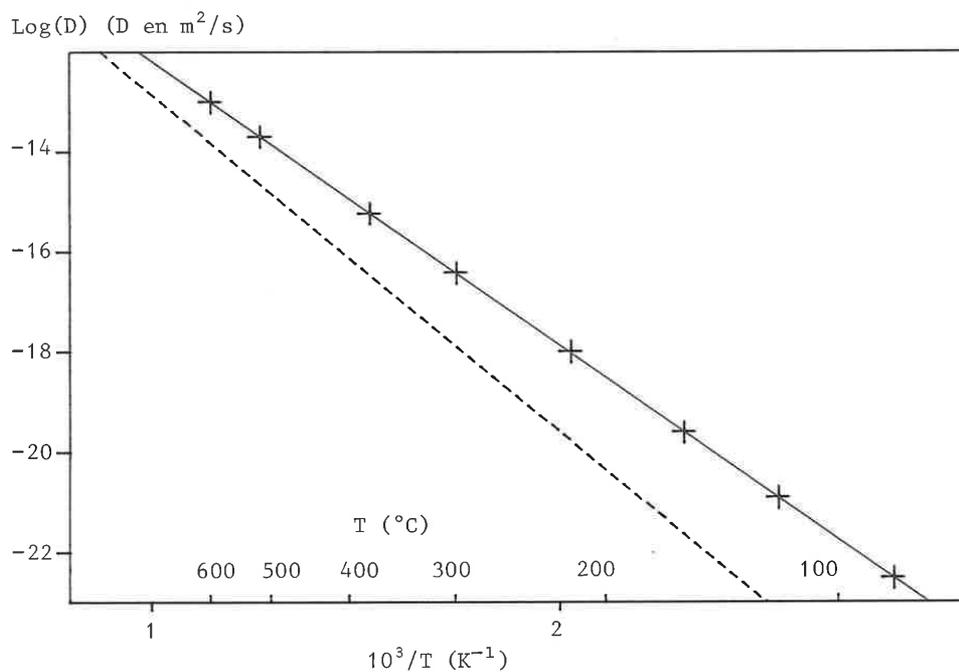


Figure 5.24. Coefficient de diffusion D en fonction de la température, pour un atome de carbone en position interstitielle dans un réseau amorphe compact. Les croix correspondent aux valeurs obtenues par simulation. Le trait fin représente la droite ajustée à ces valeurs par la méthode des moindres carrés. Le trait pointillé correspond à la diffusion analogue dans le réseau CFC.

à une petite anisotropie résiduelle du réseau, C'est généralement $\log_{10}D$ que l'on trace en fonction de $1/T$ (diagramme d'Arrhénius) et ces écarts correspondent à de très faibles effets dans cette représentation.

On constate également sur la figure 5.21 que pendant le temps t , la particule parcourt des distances grandes par rapport au côté L ($\cong 20 \text{ \AA}$) de la boîte périodique. Elle ne reste donc pas localisée dans une région du modèle au cours de la simulation, et diffuse véritablement dans la structure. Nous vérifions (figure 5.22) que cette diffusion est bien du type classique, c'est-à-dire que $\langle r^2 \rangle$ est proportionnel à t .

La figure 5.23 représente la variation de D en fonction de T dans un diagramme d'Arrhénius. Le domaine de température utilisé est beaucoup plus grand que le domaine accessible expérimentalement (ne serait-ce que parce qu'à partir d'une certaine température la structure amorphe n'existe plus), mais il permet de mieux se rendre compte de l'évolution de D avec T . Nous constatons ainsi que $\text{Log}D$ est pratiquement linéaire en fonction de $1/T$, sauf aux fortes températures où apparaît une courbure.

La figure 5.24 représente la partie de la courbe précédente, correspondant à un intervalle expérimental usuel de température (cf. figure 5.3). On a également tracé la droite ajustée par la méthode des moindres carrés à partir des points obtenus par simulation. Cette droite reproduit les valeurs de $\text{Log}_{10}D$ à mieux de 0,2 % et correspond à un comportement de $D(t)$ faisant intervenir une seule énergie d'activation Q (loi d'Arrhénius) :

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (5.25)$$

avec les valeurs numériques suivantes :

$$D_0 = 3,39 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Q = 1,13 \text{ eV}$$

Par rapport aux valeurs correspondant à la diffusion dans le réseau CFC, les écarts sont :

$$D_0 - D_{0\text{CFC}}/D_{0\text{CFC}} = 21 \%$$

$$Q - Q_{\text{CFC}}/Q_{\text{CFC}} = -16 \%$$

On constate une diffusion plus rapide dans la matrice amorphe que dans le réseau CFC (environ un facteur 60 à 500 K).

Dans le cas du réseau CFC, l'énergie d'activation Q_{CFC} est l'énergie de la barrière correspondant au passage de la fenêtre triangulaire (Δ) à partir d'un site octaédrique (o), c'est-à-dire : $Q_{\text{CFC}} = E_{\Delta} - E_o$. Dans quelle mesure est-il possible d'interpréter l'énergie d'activation Q obtenue dans le réseau amorphe ? Pour répondre à cette question, considérons comme énergie de

puits celle des sites les plus favorables, c'est-à-dire typiquement celle d'un site octaédrique : E_0 . Il n'est pas crucial que cette énergie corresponde à un octaèdre parfait, un octaèdre déformé ou un des sites plus complexes du réseau amorphe, car ces sites ont tous des tailles proches de la taille correspondant aux minimums du potentiel de Johnson Φ_{Fe-C} et de Ψ . L'énergie de puits apparente que nous prenons pour interpréter la valeur de Q est donc peu sensible au type de site que nous pouvons choisir.

En ce qui concerne les cols, nous avons vu que l'énergie caractéristique du problème est l'énergie E_C correspondant au seuil de percolation. Nous pouvons donc prendre la valeur de $E_C - E_0$ comme approximation de la valeur de l'énergie d'activation Q :

$$E_C - E_0 = 1,10 \text{ eV}$$

Il apparaît que cette valeur est en effet très proche de la valeur de Q obtenue (1,13 eV).

Il n'existe pas de mesure de diffusion d'atomes de carbone dans un verre métallique, avec laquelle nous pourrions comparer nos résultats. Les mesures de cinétique d'évolution de l'anisotropie magnétique induite que nous avons présentées correspondent à l'étude de la mobilité atomique à courte distance et l'énergie au seuil de percolation ne joue, sans doute, pas de rôle prépondérant. Ce que notre modèle prévoit est un comportement du coefficient de diffusion du type Arrhénius, avec une énergie d'activation et un terme préexponentiel proches des valeurs correspondant au réseau CFC. Ce résultat concerne plus particulièrement le cas des amorphes bimétalliques où les distributions de sites interstitiels sont probablement proches de celle d'un métal pur. Dans un verre métallique métal-métalloïde, les métalloïdes laissent vraisemblablement moins de grands sites disponibles et la distribution des interstices doit donc être différente de celle que nous avons utilisée. Néanmoins, la modélisation présentée dans ce chapitre reste, dans ce cas-là aussi, adaptée à la description de la diffusion par un processus interstitiel.

En résumé, les distributions d'énergies de cols et de puits entraînent une courbure de $\text{Log}D$ en fonction de $1/T$, mais celle-ci n'intervient qu'à très haute température et n'est pas détectable dans les intervalles de température utilisés expérimentalement. De ce fait, la diffusion apparaît comme un processus ne faisant intervenir qu'une seule énergie d'activation Q . Nous avons vu que, pour diffuser à grande distance, la particule doit obligatoirement passer par des cols ayant une énergie au minimum égale à E_C , énergie correspondant au seuil de percolation. Entre deux sauts de ce type, la particule visite un certain nombre de sites, et, en particulier, ceux qui ont l'énergie la plus basse et dans lesquels elle reste la plus grande partie du temps. Ces sites les plus énergétiquement favorables sont typiquement les sites octaédriques, et l'on peut donc considérer que la diffusion à grande distance est caractérisée par une énergie d'activation Q que l'on peut estimer de la manière suivante :

$$Q = E_C - E_0 \quad (5.26)$$

Même si ces résultats sont obtenus sur la base d'un modèle très simplifié, ils donnent certainement une bonne image des mécanismes réels.

CONCLUSION

Les résultats expérimentaux concernant la cinétique d'évolution de l'anisotropie magnétique induite dans des verres métalliques contenant ou non du carbone, s'interprètent bien si l'on considère que l'atome de carbone se comporte comme un *interstitiel* dans le réseau des autres atomes. Les résultats obtenus concernent la mobilité à courte distance, c'est-à-dire faisant intervenir quelques sauts atomiques. A partir de là, il nous a paru intéressant de chercher à modéliser la diffusion d'un "petit" atome interstitiel au sein d'une matrice désordonnée.

Le déplacement d'un atome à travers une structure amorphe peut être représenté par une marche aléatoire sur un réseau désordonné de sites interstitiels séparés entre eux par des barrières de hauteurs différentes. Pour pouvoir déterminer ce réseau et ses caractéristiques, nous avons été amenés à introduire un potentiel d'interaction entre l'interstitiel et les atomes du réseau, potentiel à la fois suffisamment simple et suffisamment réaliste. Ce potentiel, qui dépend de l'espace disponible entre les atomes pour l'interstitiel et que l'on peut appeler potentiel de "bulle", est intermédiaire entre un potentiel de paire et un potentiel de sphères dures.

En utilisant la méthode de Monte-Carlo, nous avons pu déterminer le coefficient de diffusion à différentes températures, et, en particulier, nous avons pu mettre en évidence le rôle fondamental de E_c , l'énergie de col au niveau du *seuil de percolation* des liaisons entre sites. En effet, bien qu'a priori il n'y ait aucune raison pour que la diffusion suive une loi du type Arrhénius - c'est-à-dire avec une seule énergie d'activation - puisqu'il existe toute une distribution d'énergies de cols et de puits, nous avons montré que le coefficient de diffusion suit une telle loi sur un très grand domaine de température. L'énergie d'activation unique peut s'interpréter comme étant l'énergie de barrière apparente à franchir par l'atome interstitiel pour sauter par-dessus un col d'énergie E_c à partir des sites ayant les énergies les plus faibles.

Chapitre 6

MODELISATION D'UN ALLIAGE BINAIRE

6. MODELISATION D'UN ALLIAGE BINAIRE

INTRODUCTION

Nous avons jusqu'à présent construit et analysé un modèle de structure amorphe monoatomique. Si un tel modèle est utile pour l'étude des propriétés liées à la structure désordonnée des verres métalliques, des modèles à plusieurs types d'atomes permettent d'aborder toute une gamme de problèmes supplémentaires concernant l'ordre chimique et son influence sur la structure. Le besoin de modèles contenant plusieurs types d'atomes se fait d'autant plus sentir que les verres métalliques connus à température ambiante sont tous des alliages.

Les premiers modèles d'alliages amorphes ont été, comme les modèles monoatomiques, des empilements de sphères dures [601] [113]. L'étape suivante a consisté à utiliser la méthode de relaxation numérique et l'on peut grossièrement distinguer deux optiques différentes. D'une part, des travaux où, partant d'arrangements aléatoires de sphères, on suppose que c'est principalement le choix des potentiels d'interaction qui caractérise la structure obtenue (Hafner et von Heimendahl [602], Boudreaux et al. [603] [604], Fujiwara et al. [605], Kobayashi et al. [606], Harris et Lewis [607]). D'autre part, les travaux de Gaskell [608] et de Dubois et Le Caer [614], où l'essentiel du modèle repose sur un assemblage d'unités structurales bien définies au départ : des prismes triangulaires (figure 6.13) qui sont présents dans un grand nombre d'alliages métal-métalloïde cristallins [609]. La relaxation numérique est censée n'avoir qu'un rôle secondaire, bien que nécessaire (Gaskell [608-a]).

Pour notre part, ce chapitre qui ne représente qu'une première approche du problème, correspond dans l'esprit aux travaux du premier groupe d'auteurs, nos résultats sur les modèles monoatomiques nous ayant montré le rôle important de la relaxation numérique. De manière à comparer nos résultats à ceux obtenus [616] avec les modèles de Gaskell, nous utiliserons des interactions similaires à celles utilisées par cet auteur.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons la construction d'un alliage $Pd_{80}Si_{20}$ à partir d'un modèle monoatomique et nous discuterons les problèmes de reproductibilité de ce modèle binaire. Nous comparerons les fonctions d'interférences calculées sur le modèle avec des résultats expérimentaux, en particulier ceux que nous avons obtenus par rayons X au chapitre 3. Dans une seconde partie, nous analyserons en détail les structures locales des environnements atomiques. Finalement, dans une dernière partie, nous nous intéresserons à l'évolution des voisinages atomiques et de la densité avec les concentrations atomiques.

6.1. CONSTRUCTION D'UN ALLIAGE A PARTIR D'UN MODELE MONOATOMIQUE

6.1.1. Potentiels d'interaction

Il y a trois types de paires dans un système binaire AB : les paires AA, AB et BB. Même si, pour simplifier le problème, on utilise comme interactions atomiques de simples potentiels de paire, il reste à fixer les profondeurs ϵ_{ij} et les positions r_{ij} des minimums de ces potentiels pour les trois types de paires ij. Dans le travail que nous présentons ici, nous nous limiterons à un seul jeu de valeurs numériques pour ces paramètres. Nous choisissons les valeurs utilisées par Gaskell [608-a] pour représenter les interactions dans un système PdSi. Ce choix est purement

Tableau 6.1 Δ Energie potentielle par atome E (unité ; ϵ_{PdPd}) et densité ρ_0 (10^{-2}\AA^{-3}) pour les modèles d'alliage $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$, suivant leur mode d'obtention (cf. § 6.1). Chaque valeur x est la moyenne faite sur deux configurations atomiques différentes, mais correspondant à un même mode d'obtention. Δx est l'écart entre ces deux configurations.

	Résultats après relaxation numérique		Résultats après traitement mécanique	
	E	ρ_0	E	ρ_0
construction initiale substitutionnelle				
x	-4.964	7.223	-5.165	7.398
Δx	0.021	0.016	0.004	0.012
construction initiale interstitielle				
x	-5.112	7.355	-5.180	7.418
Δx	0.005	0.007	0.004	0.006

pragmatique, et nous ne discuterons pas s'il modélise de façon réaliste ou pas les interactions réelles dans cet alliage.

La forme de potentiel que nous choisissons est celle du potentiel Φ_j de Johnson que nous avons utilisé précédemment (cf. § 1.4.1) et dont nous avons vu qu'il permet dans le cas monoatomique de bien définir les premiers voisins (la fonction de corrélation de paires a un minimum nul après son premier pic). Pour chaque type de paires ij , nous effectuons sur Φ_j des homothéties de manière à ce que la position r_{ij} et la profondeur ϵ_{ij} du minimum correspondent aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} r_{\text{PdPd}} &= 2,83 \text{ \AA} \\ r_{\text{PdSi}} &= 2,42 \text{ \AA} & \epsilon_{\text{PdSi}} &= 0,72 \epsilon_{\text{PdPd}} \\ r_{\text{SiSi}} &= 2,75 \text{ \AA} & \epsilon_{\text{SiSi}} &= 0,29 \epsilon_{\text{PdPd}} \end{aligned}$$

L'unité d'énergie est ϵ_{PdPd} .

Nous utilisons des amas en conditions périodiques, et pour obtenir des états relaxés à pression nulle, nous faisons varier la taille des boîtes périodiques au cours de la minimisation. La relaxation numérique avec deux sortes d'atomes ne pose pas de problème technique supplémentaire par rapport au cas monoatomique. Il faut simplement distinguer les différents types de paires dans le calcul de l'énergie et de son gradient.

6.1.2. Méthode substitutionnelle

Considérons un des amas monoatomiques du modèle de structure compacte amorphe a-J. Si nous effectuons une homothétie des longueurs d'un facteur r_{PdPd}/r_0 , où r_0 est la position du minimum de Φ_j avec lequel l'amas a été construit, celui-ci reste bien entendu stable avec l'interaction Pd-Pd que nous avons choisie. A partir de ce réseau de "palladium pur", nous construisons un alliage $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ de type substitutionnel en remplaçant aléatoirement 20 % des atomes initiaux par des atomes Si. Par construction, la fonction de corrélation de paire g_{NN}^0 entre tous les atomes indépendamment de leur nature chimique (fonction de corrélation densité-densité ; cf. § 3.1.2) est égale à la fonction $g(r)$ de a-J. Puisque la répartition des atomes Pd et Si est purement aléatoire, les fonctions partielles g_{ij}^0 sont aussi égales à $g(r)$.

Pour tester la reproductibilité des résultats obtenus, nous construisons de cette façon deux amas à partir de deux configurations monoatomiques différentes ayant la structure a-J (celles correspondant à DG et à LJ ; cf. § 1.4). Nous les relaxons ensuite avec les potentiels définis dans le paragraphe précédent. L'énergie par atome E et la densité atomique ρ_0 obtenues sont données dans le tableau 6.1. Les écarts observés entre les deux amas sont :

$$\Delta E/E = 4.10^{-3} \quad ; \quad \Delta \rho_0/\rho_0 = 2.10^{-3}$$

Ces écarts sont tout à fait comparables à ceux observés dans le cas monoatomique et nous estimons donc satisfaisante la reproductibilité des résultats entre ces deux amas.

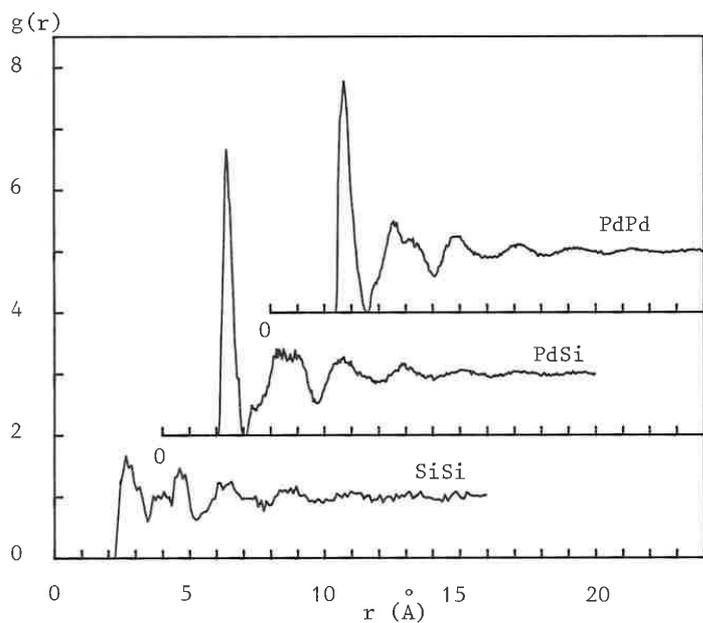


Figure 6.1. Fonctions de corrélation de paires pour un modèle "substitutionnel" d'alliage $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$. Cet alliage est obtenu par relaxation numérique d'un amas binaire construit par substitution de 20 % d'atomes de silicium dans un amas monoatomique de palladium.

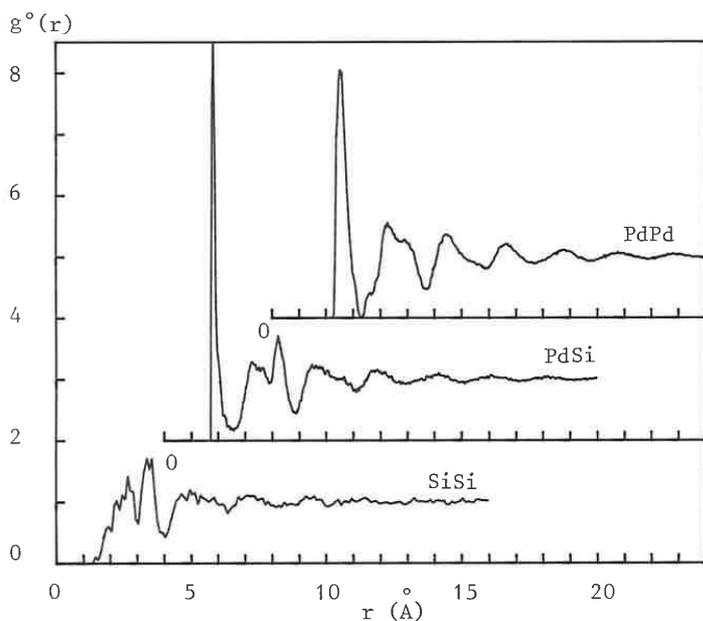
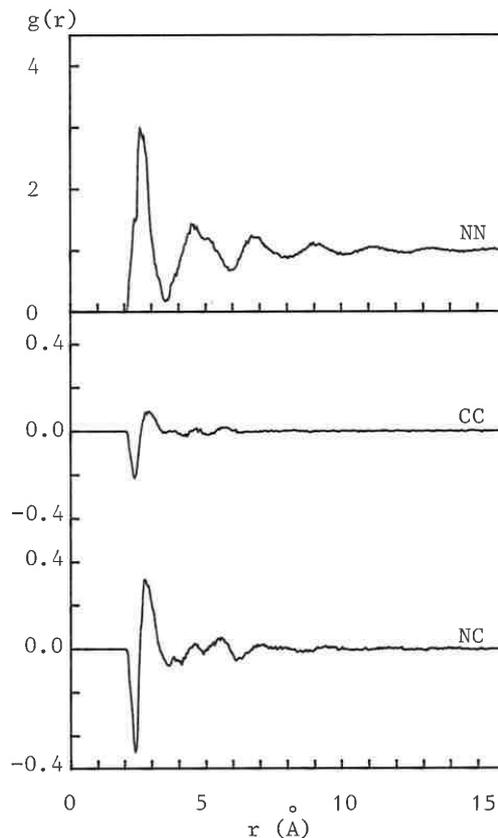
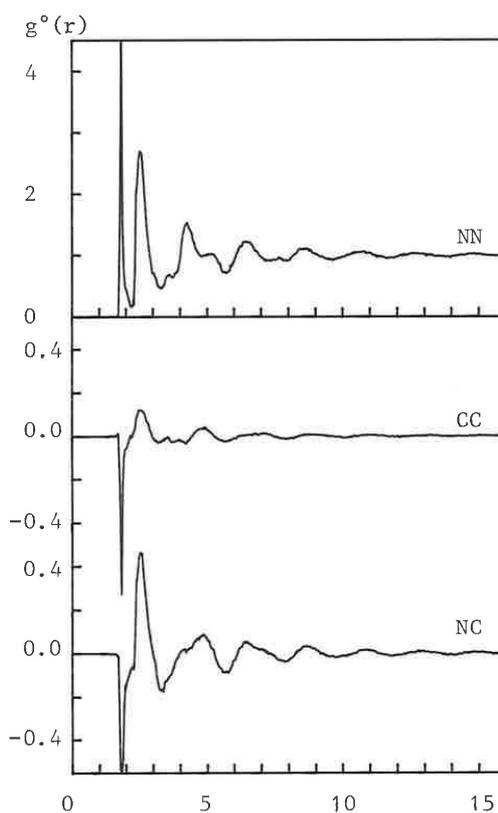


Figure 6.2. Fonctions de corrélation de paires d'un amas $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ (avant relaxation numérique), construit en introduisant des atomes de silicium dans les sites interstitiels d'un amas monoatomique de palladium.



La figure 6.1 représente les fonctions de corrélation de paires obtenues. Les fonctions g_{PdPd} et g_{PdSi} présentent une forte similitude avec les fonctions $g(r)$ des amas monoatomiques, en particulier un premier pic bien marqué et un deuxième pic dédoublé. Notons que le potentiel de Johnson Φ_J a conservé l'intéressante propriété de provoquer un minimum nul après le premier pic pour r égale à $1,26 r_{PdPd}$ et $1,26 r_{PdSi}$, respectivement. La courbe g_{SiSi} présente une structure moins marquée au niveau des petites distances Si-Si. Même si le petit nombre d'atomes Si (276 atomes) ne permet pas une très bonne statistique, on peut observer à plus grande distance des oscillations comparables à celles des fonctions précédentes.

La figure 6.1 représente également les fonctions de corrélation du formalisme de Bhatia et Thornton. La fonction g_{NN} a l'allure classique d'une courbe $g(r)$ d'une structure amorphe. Les deux pics de g_{PdPd} et g_{PdSi} respectivement, contribuent à l'élargissement du premier pic de g_{NN} , mais n'ont pas des positions suffisamment différentes pour provoquer un dédoublement de ce dernier. La fonction g_{CC} indique que les premières distances interatomiques correspondent préférentiellement à une hétérocoordination ($g_{CC} < 0$) suivie d'une homocoordination ($g_{CC} > 0$). Cela est surtout dû au fait que l'on a choisi r_{PdSi} inférieur à r_{PdPd} et r_{SiSi} comme le montre la fonction g_{NC} : son premier minimum correspond environ à la distance r_{PdSi} et la valeur négative que prend alors la fonction indique que ce sont les atomes de silicium qui ont une majorité de voisins (de nature quelconque) à cette distance-là. Le premier maximum de g_{NC} correspond environ à la distance r_{PdPd} . La fonction g_{NC} est alors positive et ce sont les atomes de palladium qui ont là une majorité de voisins.

Nous allons maintenant nous intéresser à ce que deviennent ces résultats lorsque l'on change le type d'environnement qu'ont les atomes de silicium avant la relaxation numérique.

6.1.3. Méthode interstitielle

Dans le chapitre 2, nous avons présenté une méthode de décomposition de la structure en sites interstitiels deltaédriques (c'est-à-dire limités uniquement par des faces triangulaires). Nous utilisons maintenant cette décomposition pour introduire des atomes de silicium dans ces sites. A partir des amas monoatomiques utilisés dans le paragraphe précédent, nous construisons ainsi des alliages initiaux de type interstitiel. Nous introduisons les atomes de silicium en commençant par les sites interstitiels les plus grands, c'est-à-dire ceux qui peuvent contenir la plus grande sphère interstitielle possible, et cela jusqu'à obtenir la composition désirée. En procédant de cette manière, nous reprenons d'une certaine façon une idée de D.E. Polk [610] qui décrivait un verre métal-métalloïde à partir d'un réseau dense et aléatoire de sphères dures ; les atomes métalliques constituant ce réseau et les métalloïdes occupant les plus grands vides présents. Cependant, dans un modèle de sphères relaxées, il y a très peu de grands sites interstitiels (cf. § 2.3.3) contrairement aux modèles de sphères dures, et pour placer 20 % de métalloïdes, il est nécessaire d'en introduire certains dans des sites octaédriques. Si l'on considère qu'il n'est pas raisonnable d'introduire des atomes de silicium dans les sites tétraédriques à cause de leur petite taille, la concentration limite à ne pas dépasser est 27 % de silicium.

La figure 6.2 représente les fonctions de corrélation de paires calculées pour un amas $Pd_{80}Si_{20}$ construit comme nous venons de le décrire. La fonction g_{PdPd}^o est donc simplement la fonction $g(r)$ du modèle monoatomique, tandis que les fonctions g_{PdSi}^o et g_{SiSi}^o représentent les corrélations dans ce modèle entre les sites interstitiels (les plus gros) et respectivement, les atomes et les sites eux-mêmes.

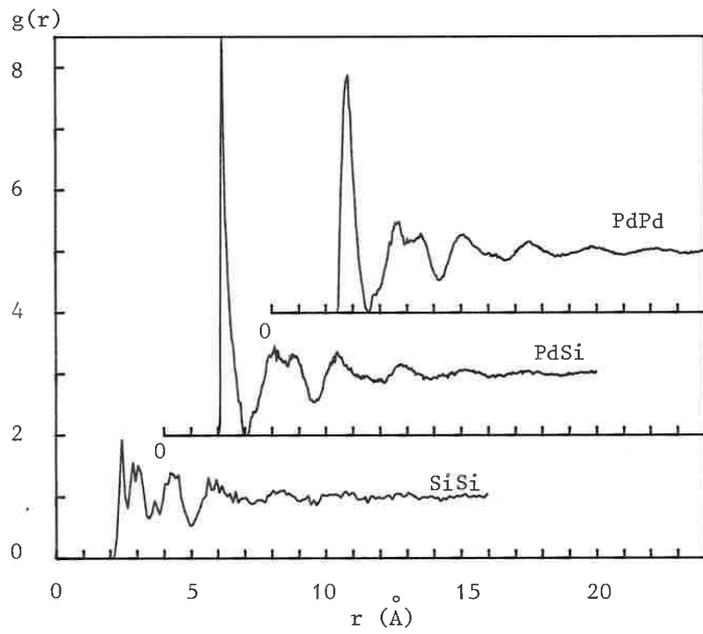
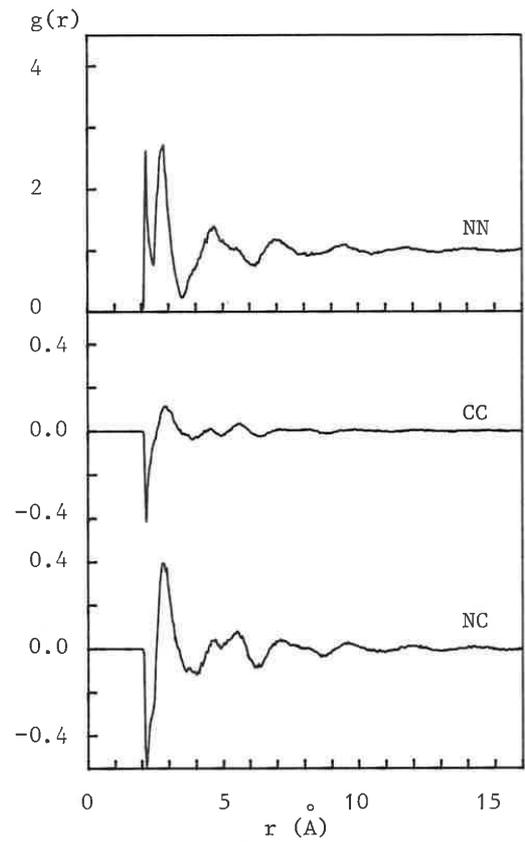


Figure 6.3. Fonctions de corrélation de paires pour un modèle "interstitiel" d'alliage $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$. Cet alliage est obtenu par relaxation numérique d'un amas binaire construit par insertion d'atomes de silicium dans un amas monoatomique de palladium.



L'énergie par atome et la densité obtenue après relaxation numérique sont reportées dans le tableau 6.1. Les écarts observés entre les deux amas utilisés sont là encore très faibles :

$$\Delta E/E = 1.10^{-3} \quad ; \quad \Delta \rho_0/\rho_0 = 1.10^{-3}$$

Par contre, les différences avec les alliages construits initialement par une méthode substitutionnelle (cf. paragraphe précédent) sont d'un ordre de grandeur supérieur :

$$\Delta E/\bar{E} = 3.10^{-2} \quad ; \quad \Delta \rho_0/\bar{\rho}_0 = 2.10^{-2}$$

Nous avons donc manifestement deux résultats différents suivant le mode de construction initiale.

Cette différence entre les deux types d'alliage est confirmée sans ambiguïté par le calcul des fonctions de corrélation de paires représentées sur la figure 6.3. Notamment, la fonction g_{NN} présente maintenant un dédoublement du premier pic correspondant aux premiers pics de g_{PdPd} et g_{PdSi} . Ce dédoublement existait déjà dans la fonction g_{NN}^o de l'amas initial.

Nous constatons donc que nous obtenons des classes de configurations différentes suivant le type d'environnement initial que nous choisissons pour l'atome de silicium.

6.1.4. Modèle obtenu après un cycle mécanique de compression

Lors de la construction (voir premier chapitre) du modèle de structure compacte amorphe a-J, nous avons fait subir un cycle mécanique de compression aux amas utilisés de manière à obtenir des caractéristiques identiques, aux fluctuations statistiques près. Ce traitement est un moyen de faire disparaître les vides trop importants, présents initialement et dus à la courte portée du potentiel Φ_j . Dans le cas des binaires que nous présentons ici, une telle procédure ne devrait pas se justifier de ce point de vue car nous avons construit des alliages soit par substitution, soit par insertion d'atomes de silicium dans des amas monoatomiques déjà denses. Néanmoins, on peut se demander si un tel traitement mécanique ne peut pas provoquer une évolution de l'ordre chimique.

Pour répondre à cette question, nous effectuons sur chacun des alliages relaxés précédemment un cycle de compression que nous redécrivons ici brièvement : par pas de 1 %, nous les comprimons jusqu'à 12 % en procédant à une nouvelle relaxation numérique après chaque pas. Les amas sont ensuite ramenés à déformation nulle par la même procédure en sens inverse. Finalement, une dernière relaxation numérique est effectuée, en permettant des variations de densité pour obtenir des amas à pression nulle. Ainsi, pour chaque amas, nous procédons à vingt-cinq relaxations numériques successives.

Le tableau 6.1 contient les valeurs finales d'énergie et de densité obtenue. Le traitement mécanique provoque des effets significatifs, puisqu'il entraîne des variations relatives de E et ρ_0 , de l'ordre de 10^{-2} . Si, maintenant, nous comparons les deux types d'alliage - substitutionnel ou interstitiel - nous constatons qu'ils ne présentent plus entre eux que des écarts relatifs d'énergie et de densité de l'ordre de 10^{-3} , c'est-à-dire comparables à des fluctuations statistiques.

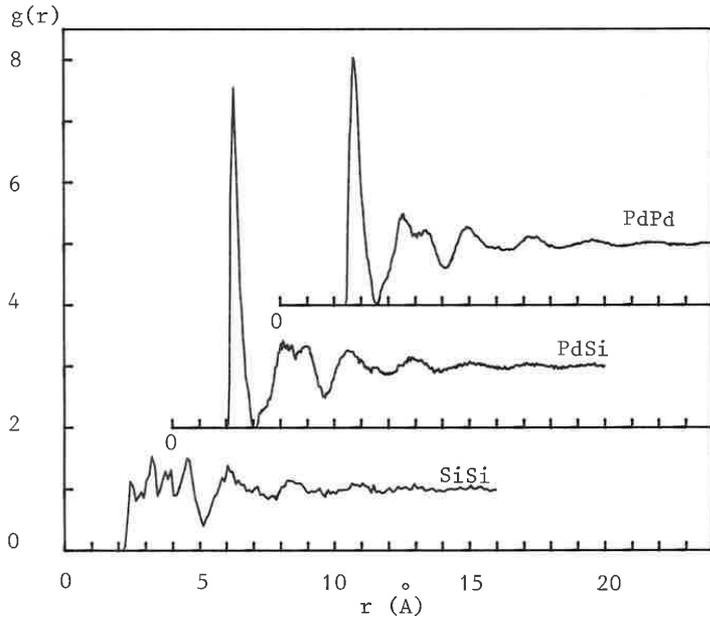


Figure 6.4. Fonctions de corrélation de paires du modèle d'alliage $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ obtenu après un traitement mécanique (construction initiale interstitielle).

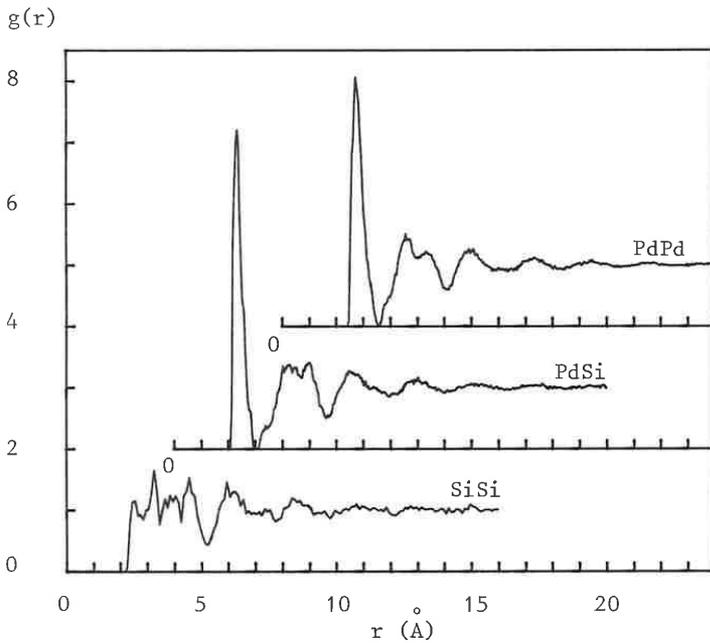
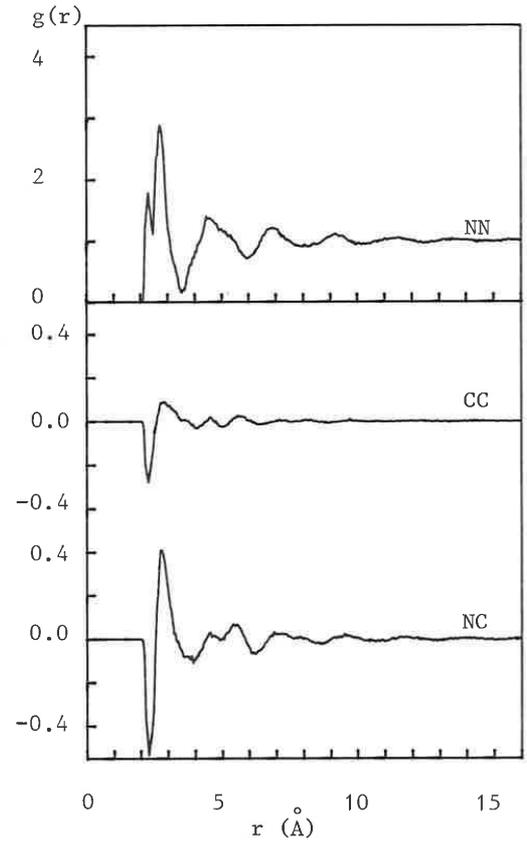
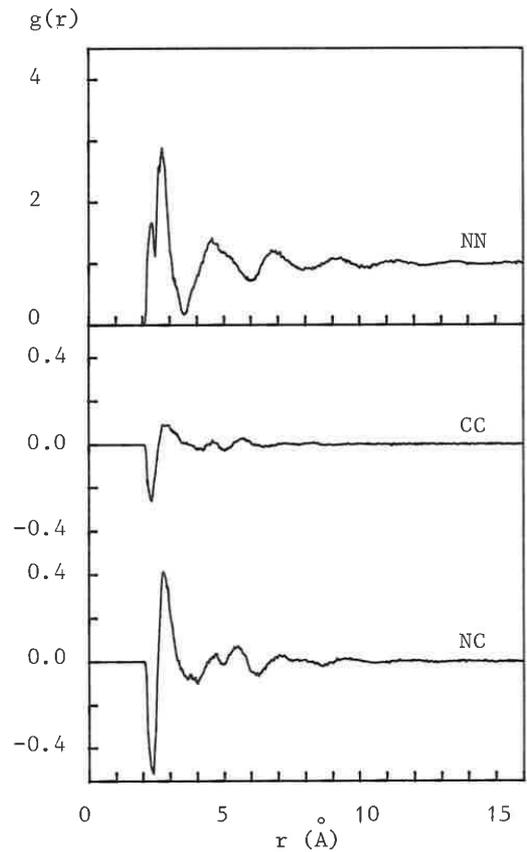


Figure 6.5. Fonctions de corrélation de paires du modèle d'alliage $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ obtenu après un traitement mécanique (construction initiale substitutionnelle).



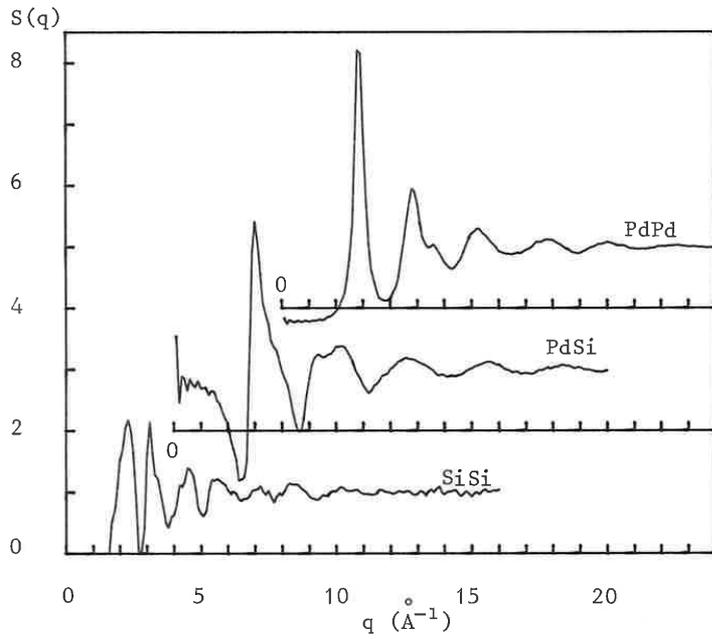
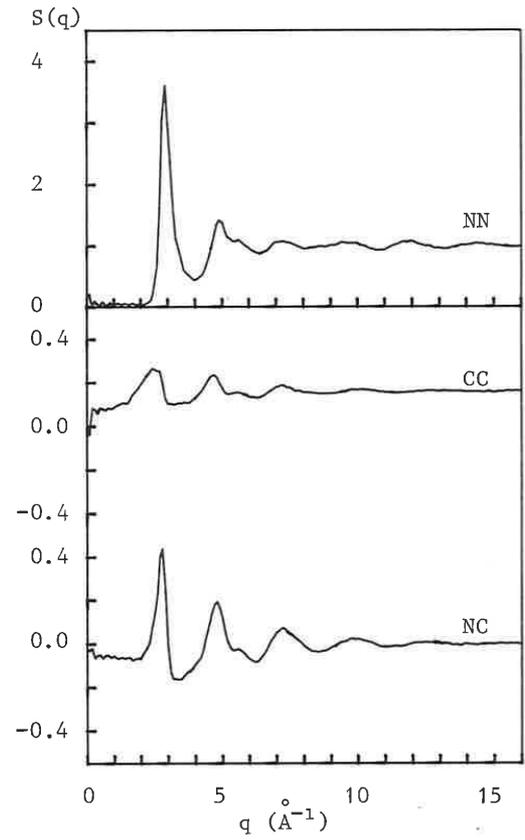


Figure 6.6. Fonctions d'interférence du modèle d'alliage $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ (construction initiale interstitielle + traitement mécanique).



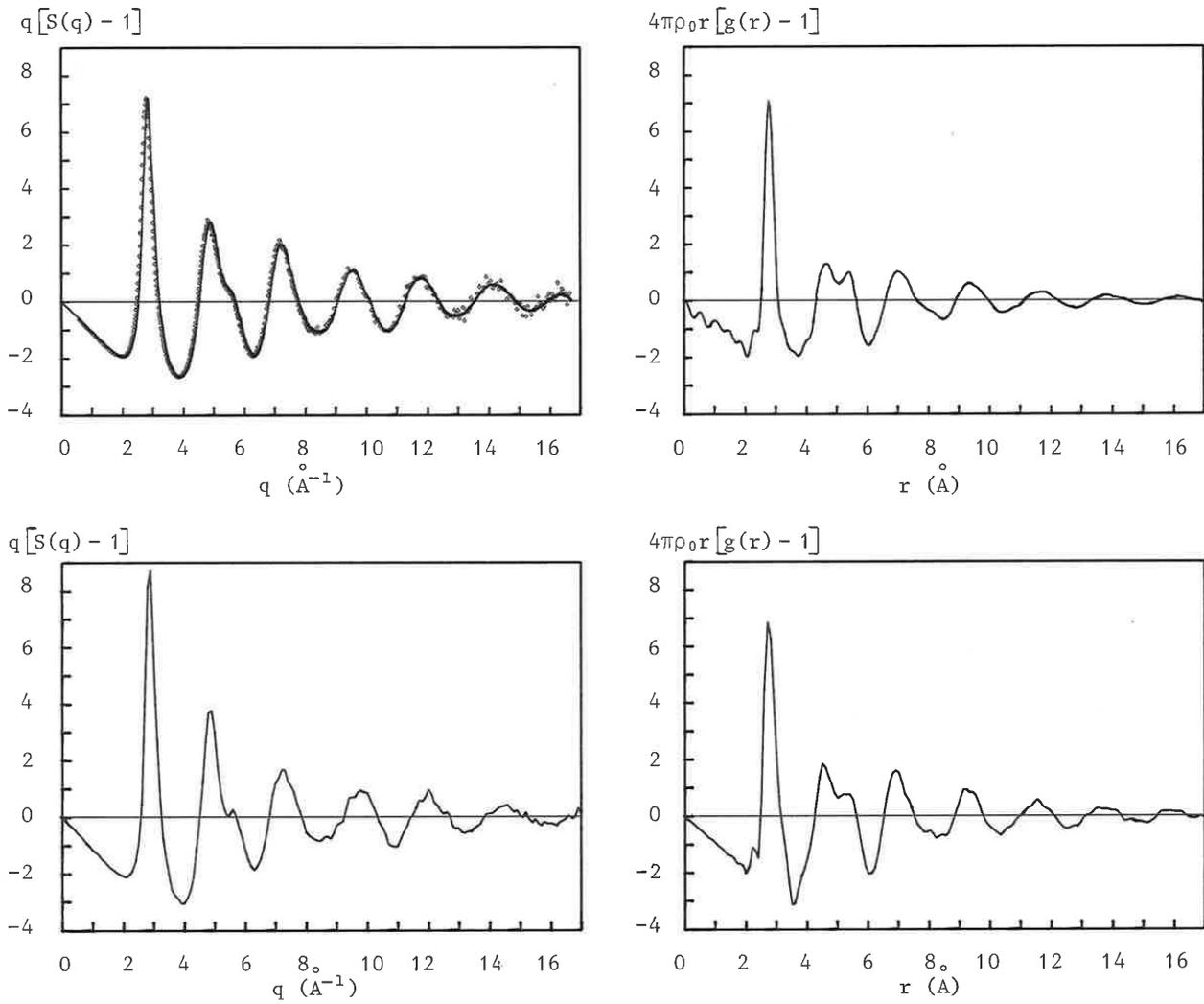


Figure 6.7. Fonctions d'interférence et de corrélation de paires totales (rayons X). En haut : courbes expérimentales obtenues par diffusion de rayons X dans l'alliage $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ (cf. § 3.2.3). En bas : courbes correspondantes déduites du modèle.

Ce résultat est confirmé par la comparaison des fonctions de corrélation de paires qui ne présentent pas de différences sensibles (figures 6.4 et 6.5). En particulier, nous retrouvons dans les deux cas le dédoublement caractéristique du premier pic de la fonction g_{NN} ; ce dédoublement existait avant le traitement mécanique de façon plus marquée, pour l'alliage de construction interstitielle, mais n'apparaissait pas pour l'alliage de construction substitutionnelle. Remarquons que les fonctions g_{PdPd} et g_{PdSi} conservent leur premier minimum nul après le premier pic. La fonction g_{SiSi} pour sa part ne présente pas de structure bien marquée dans le domaine des distances proches voisines. Son premier minimum important semble correspondre au minimum après l'épaulement du second pic des autres fonctions de corrélation de paires partielles.

Nous verrons dans le paragraphe 6.2.2 qu'une analyse plus fine révèle certaines différences au niveau microscopique suivant le type de la construction initiale, substitutionnelle ou interstitielle. Néanmoins, ce souvenir résiduel de l'état initial n'est pas détectable dans l'analyse macroscopique que nous faisons ici, c'est-à-dire du point de vue de l'énergie potentielle, de la densité et des fonctions de corrélation de paires.

La figure 6.6 représente les fonctions d'interférence partielles calculées à partir des fonctions de corrélation de paires.

Nous allons maintenant rapprocher ces résultats de ceux dont on dispose expérimentalement.

6.1.5. Comparaisons avec des résultats expérimentaux

Rayons X

Dans le chapitre 3, nous avons présenté des courbes expérimentales obtenues par diffusion de rayons X sur un alliage $Pd_{80}Si_{20}$ (cf. figure 3.6). Les potentiels interatomiques que nous utilisons ne rendent pas compte de la complexité des interactions existant dans un tel alliage, mais il est tout de même intéressant de comparer les résultats expérimentaux et les résultats de simulation. Pour cela, nous calculons, pour le modèle, la **fonction totale d'interférence correspondant aux rayons X**, $S_X(q)$:

$$S_X(q) = W_{PdPd}(q)S_{PdPd}(q) + 2W_{PdSi}(q)S_{PdSi}(q) + W_{SiSi}(q)S_{SiSi}(q) \quad (6.1)$$

Les fonctions $W_{ij}(q)$ qui pondèrent les fonctions d'interférence partielles, dépendent des concentrations et des facteurs de diffusion atomique (relation (3.13)). Nous utilisons pour ce calcul les formes analytiques des facteurs de diffusion atomique $f_i(q)$ données par les tables internationales de cristallographie [310]. Par transformée de Fourier (relation (3.7)), nous obtenons la **fonction totale de corrélation de paires pour les rayons X**, $g_X(r)$. Ces fonctions sont représentées sur la figure 6.7 avec, à titre de comparaison, les résultats expérimentaux. Nous constatons que les courbes déduites du modèle reproduisent bien l'allure générale des courbes expérimentales, tant dans l'espace réciproque que dans l'espace réel : amplitudes, successions et formes des pics. Nous pouvons noter comme différence l'épaulement du second pic dans l'espace réciproque qui est plus marqué dans le modèle que dans la courbe expérimentale. Dans l'espace réel, l'épaulement du second pic est, au contraire, plus marqué expérimentalement, et l'amplitude du premier pic légèrement plus faible dans le modèle. Remarquons que $g_X(r)$ présente un prépic qui correspond au premier pic de $g_{PdSi}(r)$. On retrouve sur la courbe expérimentale ce prépic que l'on pourrait attribuer, s'il n'y avait cette coïncidence, aux effets de coupure de la fonction d'interférence expérimentale

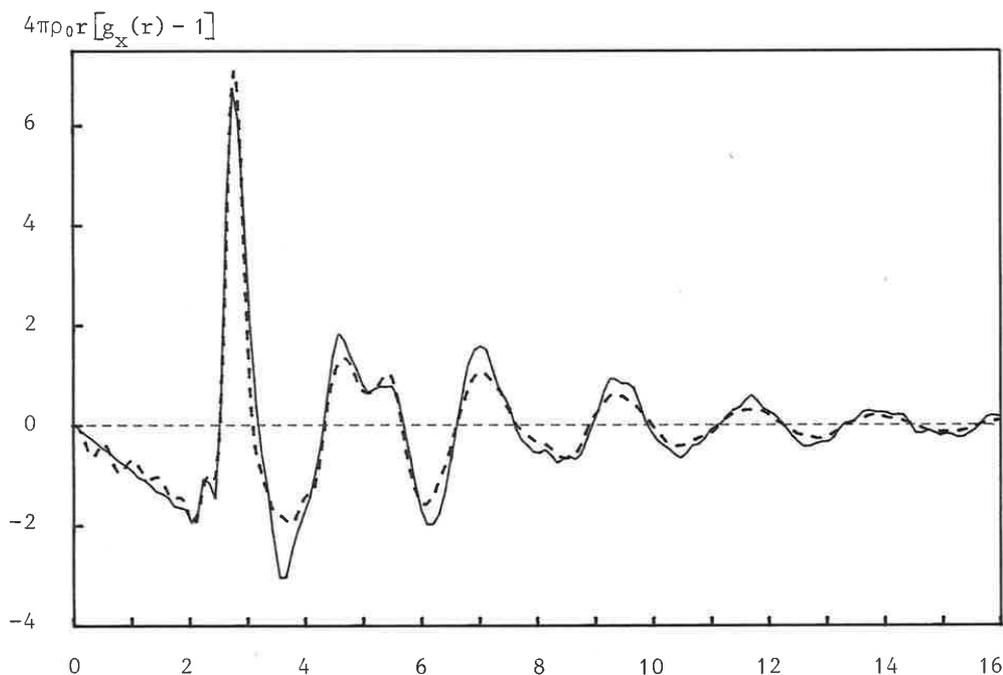


Figure 6.8. Courbes $4\pi\rho_0r[g_x(r) - 1]$ expérimentale (---) et simulée (—). Pour ajuster la position des oscillations à grande distance, une homothétie de rapport 1.0116 a été effectuée sur l'échelle des longueurs du modèle. La valeur de la densité atomique a été prise identique pour les deux courbes et correspond à celle du modèle (en tenant compte de l'homothétie), soit $\rho_0 = 0.0717 \text{ \AA}^{-3}$.

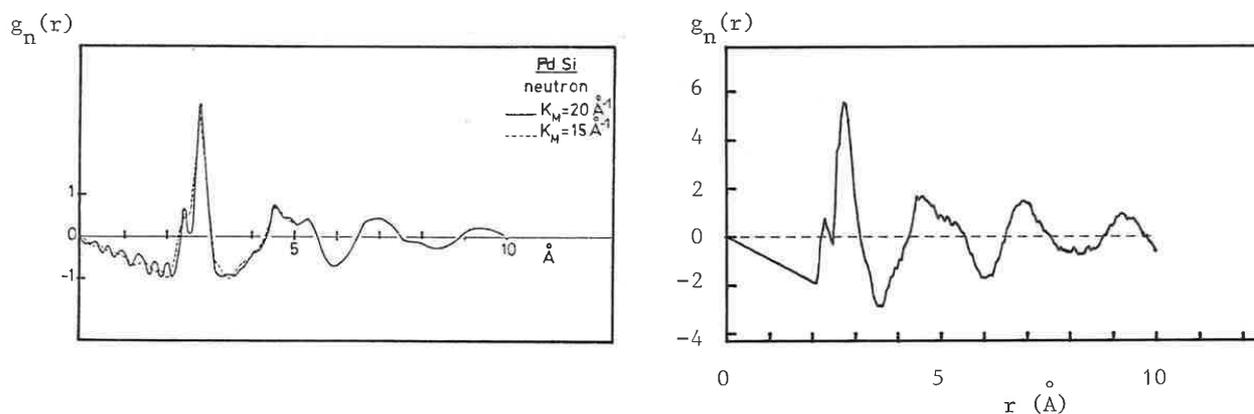


Figure 6.9. Fonction de corrélation de paires totale (neutrons). A gauche : courbes expérimentales obtenues par diffusion de neutrons dans l'alliage $\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}$, pour différentes coupures K_M de la fonction $S_N(q)$ (Sadoc et Dixmier [612]). A droite : courbe correspondante déduite du modèle d'alliage $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$.

lors du calcul de la transformée de Fourier. La contribution des paires Pd-Si est peu importante dans l'expression de $g_X(r)$. En effet, si l'on tient compte de la faible variation des fonctions $W_{ij}(q)$, on peut faire l'approximation $W_{ij}(q) = W_{ij}(0)$ (c'est-à-dire $f_{Pd} = 46$ et $f_{Si} = 14$) et l'on obtient l'expression suivante de $S_X(q)$:

$$S_X = 0,864 S_{PdPd} + 0,131 S_{PdSi} + 0,005 S_{SiSi} \quad (6.2)$$

La fonction g_X est reliée aux fonctions de corrélation de paires partielles par la même combinaison linéaire. Cette approximation est bonne car nous n'avons constaté que des différences minimales entre les courbes obtenues avec (6.1) et celles obtenues avec la formule approchée (6.2). Elle met en évidence le rôle prépondérant des paires PdPd.

Si l'on superpose les fonctions de corrélation de paires expérimentales et simulées, on constate un petit déphasage des oscillations, sensible surtout aux grandes valeurs de r . La figure 6.8 représente les courbes $4\pi r \rho_0 [g(r) - 1]$, expérimentale et simulée, après une petite modification de l'échelle des longueurs du modèle, de manière à ajuster la phase des oscillations à grande valeur de r . Cela correspond à une homothétie de rapport 1,012 sur les longueurs dans le modèle (qui bien entendu reste stable à condition de modifier dans le même rapport des positions r_{ij} des minimums des potentiels). La densité atomique ρ_0 et la masse volumique ρ_m , que nous déduisons du modèle après cet ajustement, valent :

$$\rho_0 = 0,0717 \text{ \AA}^{-3}$$

$$\rho_m = 10,8 \text{ g/cm}^3$$

Cargill [611] rapporte la valeur expérimentale $\rho_m = 10,26 \text{ g/cm}^3$. Gaskell [608-a, p. 213] rapporte également la valeur $\rho_m = 10,50 \text{ g/cm}^3$ et Boudreaux et Frost [604, p. 1516] donne la valeur $\rho_m = 10,63 \text{ g/cm}^3$. La valeur de la densité que nous obtenons est donc, compte tenu des variations entre résultats expérimentaux, en relativement bon accord avec les valeurs mesurées.

Neutrons

En introduisant dans la relation (6.1) les facteurs de diffusion atomique b_i des neutrons ($b_{Pd} = 0,63$ et $b_{Si} = 0,42$) au lieu des facteurs $f_i(q)$ des rayons X, nous obtenons la **fonction totale d'interférence pour les neutrons** $S_n(q)$:

$$S_n = 0,735 S_{PdPd} + 0,245 S_{PdSi} + 0,020 S_{SiSi} \quad (6.3)$$

La fonction totale de corrélation de paires pour les neutrons $g_n(r)$ est liée par la même combinaison linéaire aux fonctions partielles g_{ij} . La figure 6.9 représente la courbe expérimentale obtenue par Sadoc et Dixmier [612], ainsi que la courbe analogue pour le modèle. On constate une bonne correspondance entre ces deux courbes, en particulier pour le précipité qui est maintenant plus visible qu'aux rayons X.

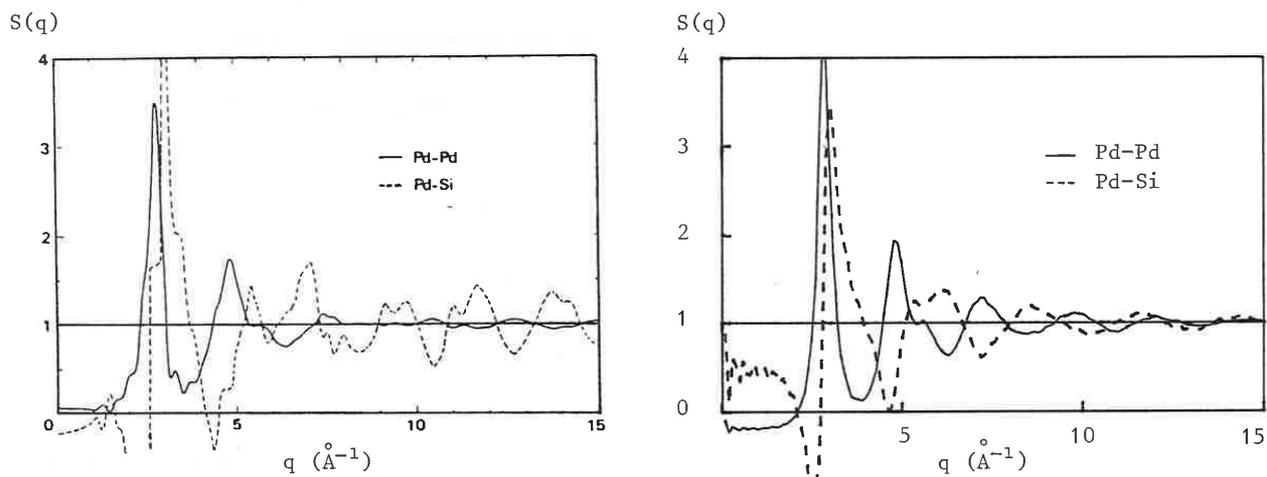


Figure 6.10. Fonctions d'interférence partielles S_{PdPd}^* et S_{PdSi}^* dans $Pd_{80}Si_{20}$. A gauche : courbes expérimentales obtenues en faisant l'hypothèse $S_{SiSi} = 1$ (K. Suzuki et al. [613]). A droite : courbes calculées pour le modèle en faisant la même approximation.

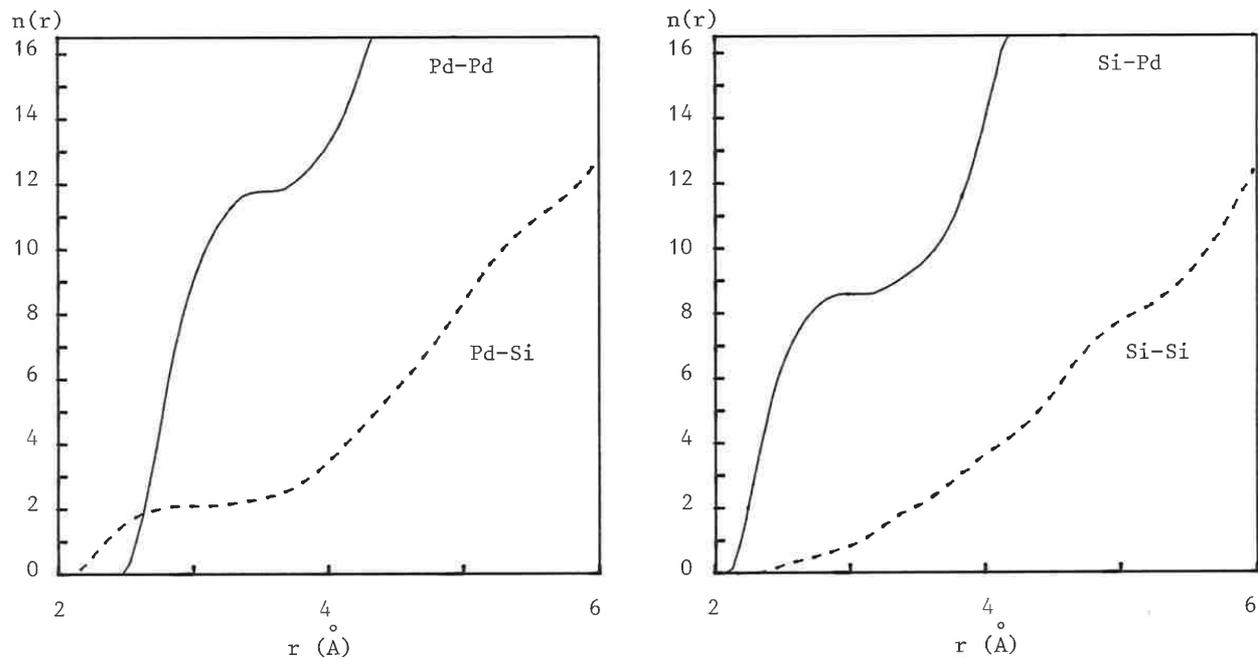


Figure 6.11. Nombre moyen $n_{ij}(r)$ d'atomes du type j à une distance inférieure à r d'un atome du type i (intégrale de 0 à r de $4\pi r^2 \rho_j g_{ij}(r)$). A gauche, voisinage des atomes de palladium, à droite, des atomes de silicium. Les plateaux présents sur les courbes, sauf sur n_{SiSi} , définissent les nombres moyens de premiers voisins (cf. tableau 6.2).

Fonctions partielles

L'idéal serait bien entendu de comparer directement les fonctions partielles, mais malheureusement nous n'avons pas ces données expérimentales. Certains auteurs [612] [613] ont extrait des fonctions partielles Pd-Pd et Pd-Si à partir des courbes obtenues à l'aide des rayons X et des neutrons, en faisant des hypothèses sur la forme des fonctions Si-Si. Ainsi, Suzuki et al. [613] supposent $S_{SiSi} = 1$ et, donc, $g_{SiSi} = 1$, c'est-à-dire une absence de corrélation entre les positions d'atomes de silicium. En combinant les équations (6.2) et (6.3), on obtient :

$$\begin{aligned} S_{PdPd} - 1 &= 2,131(S_X - 1) - 1,143(S_n - 1) + 0,013(S_{SiSi} - 1) \\ S_{PdSi} - 1 &= -6,392(S_X - 1) + 7,513(S_n - 1) - 0,121(S_{SiSi} - 1) \end{aligned} \quad (6.4)$$

Nous voyons ainsi que faire l'approximation $S_{SiSi} = 1$ revient à considérer les fonctions suivantes :

$$\begin{aligned} S_{PdPd}^* &= S_{PdPd} - 0,013(S_{SiSi} - 1) \\ S_{PdSi}^* &= S_{PdSi} + 0,121(S_{SiSi} - 1) \end{aligned} \quad (6.5)$$

La figure 6.10 représente ces fonctions obtenues par Suzuki et al. [613] et celles calculées à partir du modèle. Un certain nombre de différences existe, surtout aux larges valeurs de q , mais nous avons une bonne concordance entre ces courbes jusqu'à 7 \AA^{-1} .

Conclusion

Nous pouvons donc conclure que malgré des interactions atomiques très simplifiées, ce modèle d'alliage arrive à rendre compte de façon assez satisfaisante des caractéristiques des courbes expérimentales.

Nous allons maintenant chercher à caractériser plus précisément ce modèle, en particulier en étudiant les voisinages immédiats des atomes.

6.2. ANALYSE DES VOISINAGES ATOMIQUES

6.2.1. Nombre de voisins

Nous avons vu que les fonctions de corrélation de paires g_{PdPd} et g_{PdSi} présentent un minimum nul après le premier pic, minimum situé à 1,26 fois r_{PdPd} et r_{PdSi} respectivement. Nous pouvons ainsi définir sans ambiguïté des paires d'atomes premiers voisins Pd-Pd et Pd-Si, comme étant les paires de longueur plus petite que ces valeurs limites. La situation est moins claire pour les paires Si-Si dont la fonction de corrélation ne présente pas de premier pic bien marqué. Le plus simple consiste à considérer qu'on ne peut pas classer en ce sens-là les paires Si-Si en premières voisines ou pas. Cela est illustré par la figure 6.11 qui représente le nombre moyen $n_{ij}(r)$ d'atomes du type j à une distance inférieure à r d'un atome du type i . Cette figure montre que l'augmentation régulière de n_{SiSi} avec r rend arbitraire le choix d'une frontière séparant

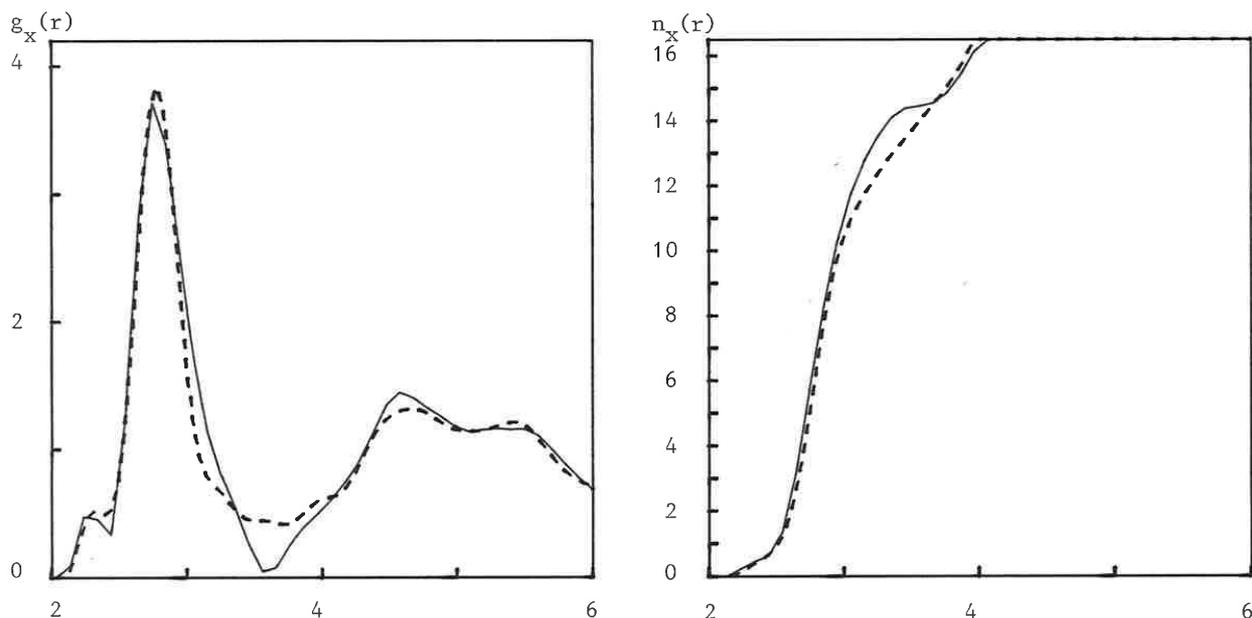


Figure 6.12. Fonction de corrélation de paires réduite, $g_x(r)$, de rayons X, et nombre moyen effectif, $n_x(r)$, d'atomes voisins à une distance inférieure à r d'un autre atome : --- courbe expérimentale ; — courbe simulée. L'échelle des longueurs du modèle et la densité ρ_0 sont celles définies dans la figure 6.8.

Tableau 6.2. Statistiques des différents types de voisinages (modèle $Pd_{80}Si_{20}$: construction interstitielle + traitement mécanique). Les valeurs présentées sont les moyennes calculées sur deux configurations. On donne avec les nombres moyens de voisins les écarts trouvés entre ces deux configurations.

Probabilité de trouver un atome Pd ayant comme voisins M Pd et m Si												
[$\bar{M} = 11.78$ ($\Delta\bar{M} = 0.05$) ; $\bar{m} = 2.14$ ($\Delta\bar{m} = 0.02$)]												
	M	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	total
m	0						0.001	0.023	0.028	0.011	0.001	0.064
1					0.001	0.035	0.109	0.077	0.015	0.000		0.237
2				0.001	0.016	0.098	0.145	0.070	0.007	0.000		0.337
3			0.002	0.030	0.101	0.087	0.022	0.001				0.244
4			0.005	0.031	0.035	0.021	0.003					0.094
5			0.001	0.003	0.008	0.006	0.002	0.000				0.021
6				0.001	0.000	0.001						0.003
total			0.001	0.013	0.086	0.278	0.388	0.200	0.034	0.001		1.000

Probabilité de trouver un atome Si ayant comme voisins N Pd et n Si												
[$\bar{N} = 8.57$ ($\Delta\bar{N} = 0.06$) ; $\bar{n} = 1.98$ ($\Delta\bar{n} = 0.06$)]												
	N	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	total
n	0			0.016	0.080	0.017						0.113
1			0.087	0.156	0.020	0.001						0.265
2			0.009	0.138	0.150	0.019	0.001					0.317
3	0.004	0.019	0.087	0.074	0.007							0.192
4		0.012	0.041	0.020	0.001							0.074
5	0.001	0.004	0.013	0.010								0.029
6		0.003	0.006	0.001								0.010
total	0.006	0.047	0.388	0.491	0.065	0.003						1.000

les premiers voisins des autres. Néanmoins, par analogie avec les autres types de paires, nous pouvons convenir de prendre, pour définir les voisins silicium d'un atome silicium, la valeur limite $1,26 r_{SiSi}$.

Le tableau 6.2 donne les nombres moyens de voisins. Ainsi, un atome de palladium a, en moyenne, 11,8 Pd et 2,1 Si voisins, soit 13,9 atomes au total (contre 12,9 dans le cas monoatomique). Les atomes de silicium sont quant à eux entourés en moyenne de 8,6 Pd. Le tableau 6.2 détaille également les différents types d'environnements existants. On y trouve la proportion d'atomes de palladium ayant M voisins Pd et m voisins Si, ainsi que la proportion d'atomes de silicium ayant N voisins Pd et n voisins Si. Boudreaux et Frost [604] ont présenté un tableau analogue pour un modèle d'alliage $Pd_{80}Si_{20}$ construit avec des potentiels de Lennard-Jones. La différence essentielle entre leurs résultats et les nôtres consiste en un nombre beaucoup moins important d'atomes voisins dans leur modèle que dans le nôtre : grossièrement deux à trois de moins. Cela résulte en grande partie de la différence entre les choix de la distance maximum entre atomes premiers voisins. Ce choix n'est pas très clairement défini chez ces auteurs. Il est donné comme correspondant à des variations tolérées de 10 % sur les distances entre premiers voisins (ces 10 % correspondent à une tolérance par rapport à une "distance entre sphères dures se touchant" que les auteurs ne définissent pas. La valeur de 10 % a été choisie parce qu'elle leur est apparue réaliste en pratique après un certain nombre d'essais [604, p. 1506]).

Pour tester si le nombre de voisins tel que nous le définissons ici a un sens vis-à-vis des résultats expérimentaux, nous calculons, à partir des courbes $g_X(r)$ de rayons X, expérimentale et simulée, un nombre moyen effectif $n_X(r)$ de voisins à une distance inférieure à r :

$$n_X(r) = \int_0^r 4\pi u^2 \rho_0 g_X(u) du \quad (6.6)$$

$n_X(r)$ représente le nombre de voisins dans une structure monoatomique hypothétique qui aurait la densité atomique de l'alliage et $g_X(r)$ comme fonction de corrélation de paires réduite. La figure 6.12 représente $n_X(r)$ expérimentale et simulée. Les deux courbes sont en bon accord avec un écart au niveau du premier minimum de $g_X(r)$; celui-ci étant beaucoup plus marqué dans le modèle se traduit par un plateau de la courbe $n_X(r)$. Si l'on compte les voisins jusqu'à la même valeur limite correspondant à ce minimum, on trouve pour le modèle 14,5 voisins et expérimentalement 14,0 voisins. Bien entendu, ce test ne remplace pas celui qu'il faudrait faire sur les nombres partiels $n_{ij}(r)$ de voisins si on les connaissait, mais l'écart de 0,5 - soit 4 % - sur le nombre de voisins effectifs est tout de même le signe d'un bon accord entre modèle et résultats expérimentaux.

6.2.2. Nombre d'environnements prismatiques

Le prisme trigonal est une unité structurale souvent évoquée dans la littérature sur les verres métalliques (Gaskell [608], Dubois et Le Caer [614]). Nous nous proposons d'identifier et de comptabiliser les atomes de silicium de notre modèle qui ont un environnement prismatique formé par des atomes de palladium.

Un prisme trigonal (figure 6.13) est constitué de deux triangles équilatéraux dont les sommets sont liés deux à deux par des arêtes qui forment ainsi trois faces carrées. Pour chaque atome de silicium, nous cherchons s'il est possible de définir une telle structure, les six sommets

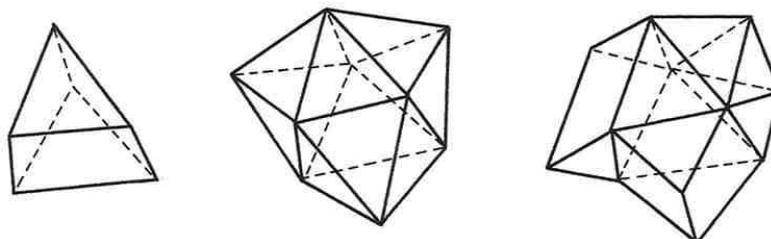


Figure 6.13. Prisme trigonal (schéma de gauche). Une, deux ou trois de ses faces carrées peuvent être accolées à des demi-octaèdres (schéma du milieu) ou à d'autres figures géométriques (schéma de droite).

Tableau 6.3. Fraction P d'atomes Si liés à des atomes Pd formant un prisme, dans les modèles Pd₈₀Si₂₀ construits de différentes façons (cf. § 6.1). Chaque valeur P est la moyenne calculée sur deux amas différents correspondant à un même mode d'obtention. ΔP est l'écart trouvé entre ces deux configurations. $\sigma = [P(1-P)/N]^{1/2}$ est l'écart type pour un ensemble de N atomes ayant chacun une probabilité P d'être dans un prisme (dans notre cas N ≈ 300).

	Résultats après relaxation numérique	Résultats après traitement mécanique
construction initiale substitutionnelle		
P	5.6 %	22.1 %
ΔP	1.1 %	2.2 %
σ	1.4 %	2.5 %
construction initiale interstitielle		
P	35.9 %	30.4 %
ΔP	6.1 %	4.4 %
σ	2.6 %	2.5 %

Tableau 6.4. Fractions P et A d'atomes Si liés à des atomes Pd formant, respectivement un prisme trigonal et un antiprisme d'Archimède. Les atomes Pd supplémentaires, formant des demi-octaèdres, sont voisins des atomes Pd des faces carrées, mais le sont, ou pas, de l'atome Si central. Les significations de Δ et σ sont celles du tableau précédent. (Modèle Pd₈₀Si₂₀ ; construction interstitielle + traitement mécanique).

Nombre de demi-octaèdres accollés au prisme trigonal:	0	1	2	3	total
P	0.1 %	1.7 %	10.9 %	17.6 %	30.4 %
ΔP	0.3 %	1.7 %	0.3 %	2.0 %	4.4 %
σ	0.2 %	0.7 %	1.7 %	2.1 %	2.5 %
Nombre de demi-octaèdres accollés à l'antiprisme d'Archimède:	0	1	2		total
A	1.2 %	6.3 %	6.7 %		14.1 %
ΔA	0.6 %	2.6 %	0.0 %		3.2 %
σ	0.6 %	1.3 %	1.3 %		1.9 %

devant être des atomes de palladium voisins de l'atome de silicium, et toutes les arêtes devant être des paires Pd-Pd de premiers voisins. Les éventuels atomes de palladium voisins de l'atome de silicium et autres que les six constituant le prisme, peuvent, par exemple, former des demi-octaèdres accolés aux faces carrées du prisme, mais n'interviennent pas dans la définition des prismes. Bien entendu, les prismes dans une structure amorphe ne peuvent pas être parfaits. Les distortions que nous tolérons sont dans notre cas bien définies et sont liées à la définition des distances de premiers voisins Pd-Pd et Pd-Si. Ainsi, une face dite carrée est un cycle 4, généralement non plan, dont les diagonales sont supérieures à $1,26 r_{\text{PdPd}}$ et les côtés inférieurs à $1,26 r_{\text{PdPd}}$ (et en pratique supérieurs à environ $0,86 r_{\text{PdPd}}$, soit 39 % de fluctuation possible sur la longueur des arêtes).

Le tableau 6.3 indique la quantité d'atomes de silicium liés à des atomes de palladium formant un prisme dans les différents amas $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ que nous avons construits (substitutionnel-interstitiel ; sans et avec traitement mécanique). Nous observons que le cycle de compression que nous avons appliqué aux amas a eu un effet important de ce point de vue, puisqu'il a fait passer dans le cas substitutionnel le nombre de silicium dans un prisme de 6 % à 22 % et qu'il l'a diminué dans le cas interstitiel de 36 % à 30 %. Néanmoins, ce traitement mécanique n'a pas suffi à faire disparaître les différences liées aux modes de construction initiale des amas. Ces différences représentent des variations très fines de l'ordre local, puisque nous avons vu qu'il existe peu d'écart entre les grandeurs plus macroscopiques E , ρ_0 et $g_{ij}(r)$ (écarts de l'ordre de grandeur des fluctuations statistiques). Puisque ce sont les amas correspondant à une structure initiale interstitielle qui possèdent l'énergie potentielle la plus basse, on peut considérer ceux-ci comme plus représentatifs de l'éventuel état amorphe idéal de cet alliage.

Le tableau 6.4 permet de distinguer parmi les différents environnements prismatiques ceux qui ont certaines de leurs faces carrées accolées à un demi-octaèdre. Ces demi-octaèdres correspondent à des atomes de palladium supplémentaires, voisins de quadre Pd formant une face carrée. Ils "ferment" le prisme en ce sens qu'ils ne laissent que des fenêtres triangulaires. Ainsi, le prisme trigonal avec trois demi-octaèdres forme un deltaèdre (cf. § 2.3).

Le tableau 6.4 donne également le nombre d'atomes de silicium ayant des voisins palladium constituant un antiprisme d'Archimède [617]. Cette figure fait partie, avec le prisme trigonal, des cinq unités géométriques décrites par Bernal [618] pour analyser ses modèles de sphères dures. Les autres unités sont : le tétraèdre, l'octaèdre et le dodécaèdre tétragonal. L'antiprisme d'Archimède, ou plus précisément l'antiprisme à base carrée, se compose de deux faces carrées dont chaque sommet de l'une est relié à deux sommets d'un même côté de l'autre formant ainsi des faces triangulaires. Si les deux faces carrées sont "fermées" par deux sommets supplémentaires, on obtient là encore un deltaèdre (figure 6.17). Le dodécaèdre tétragonal est un deltaèdre à douze sommets (figure 2.11) ; nous avons trouvé 4,4 % d'atomes de silicium ayant cet environnement. Un nombre négligeable d'atomes de silicium est dans des octaèdres (1 Si sur 344) et aucun dans des tétraèdres. Tout ceci ne constitue pas une analyse complète puisque l'environnement de la moitié seulement des atomes Si a été donné. L'environnement des autres atomes est plus difficile à décrire et à présenter de façon synthétique, mais dans le paragraphe suivant (§ 6.2,3), nous présenterons une méthode pour obtenir une description complète en nous basant sur un autre critère de voisinage.

De telles analyses de la structure locale ont rarement été faites et il est ainsi difficile d'effectuer des comparaisons avec d'autres modèles. Boudreaux et Frost [604] ont effectué une

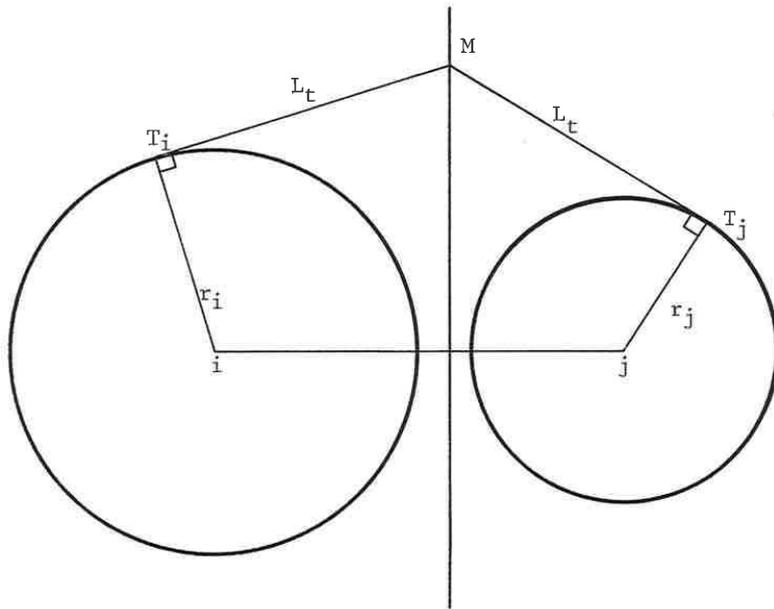


Figure 6.14. Plan radical : plan contenant les points M tels que $MT_i = MT_j$, T_i et T_j étant les points où les droites passant par M sont tangentes aux sphères i et j respectivement.

recherche de prismes comparable à la nôtre, mais ces auteurs ne donnent malheureusement pas d'indication précise pour déduire le nombre de métalloïdes ayant cet environnement. Fujiwara et Ishii [605a] ont construit des modèles d'alliages fer-phosphore où le rapport des paramètres r_{ij} des potentiels métal-métal et métal-métalloïde est approximativement celui que nous utilisons ici. Ces auteurs trouvent que 50 % des atomes de phosphore de leur modèle ont un environnement prismatique d'atomes de fer. Ce nombre est important, d'autant plus qu'il correspond à des prismes tous fermés par trois demi-octaèdres. Nous restons cependant prudents en ce qui concerne ce résultat, le mode de détermination des environnements prismatiques n'étant peut-être pas sans ambiguïté. En particulier, ces auteurs caractérisent l'environnement d'un métalloïde par un polyèdre convexe dont les sommets sont tous les atomes métalliques voisins du métalloïde ; or, un tel polyèdre n'est pas censé exister dans le cas général. Finney [615 - p. 55] émet également des réserves sur la capacité de cette méthode à clairement caractériser le voisinage des métalloïdes. Gaskell [608], à partir d'unités prismatiques empilées puis relaxées suivant des procédures destinées à conserver ces unités, a construit deux modèles d'alliage PdSi appelés : trigonal prismatic packing (TPP) et distorted prismatic packing (DPP). L'auteur n'a malheureusement pas présenté d'analyse permettant de confirmer la présence réelle de ces unités dans ses modèles. Cependant, Gellatly et Finney [616] ont proposé une méthode d'analyse des modèles d'alliages amorphes en utilisant une généralisation des polyèdres de Voronoï, et ils l'ont appliquée aux modèles de Gaskell. Nous nous proposons dans le paragraphe suivant de procéder à une telle analyse dans notre modèle.

6.2.3. Structures locales

Dans le chapitre 2 (§ 2.1), nous avons décomposé notre modèle de structure monoatomique amorphe en cellules de Voronoï. Une telle décomposition reste possible dans un alliage ; le polyèdre de Voronoï d'un site donné est la limite de l'ensemble des points plus près de ce site que des autres et chaque sommet de ce polyèdre est à égale distance de quatre sites. Cependant, cette décomposition ne tient pas compte de la différence de nature entre les atomes constituant l'alliage. Gellatly et Finney [616] ont proposé une analyse des alliages amorphes qui utilise une généralisation des polyèdres de Voronoï : les polyèdres définis à partir de **plans radicaux**. Soit deux sphères i et j , et un point M extérieur à i et j . Par M passent des droites tangentes à i et j . Le plan radical des deux sphères est le plan contenant l'ensemble des points M pour lesquels les distances de M aux points de tangence sur i et j sont égales (figure 6.14). Appelons L_t cette valeur commune.

Si l'on considère les atomes comme des sphères et si on leur attribue des rayons atomiques différents suivant leur nature chimique, on peut décomposer l'espace à l'aide des plans radicaux de la même manière qu'on le décompose en cellules de Voronoï à l'aide des plans médiateurs. Si l'on attribue des tailles égales à tous les atomes, la décomposition à partir des plans radicaux se ramène à la décomposition de Voronoï, mais dans le cas de tailles différentes un volume en rapport avec les différents rayons atomiques est associé à chaque atome.

Les sommets des polyèdres correspondant à la décomposition par plans radicaux sont des points où L_t est égale pour quatre atomes. Les coordonnées x, y, z d'un tel point correspondant à quatre atomes k, ℓ, m, n vérifient :

$$(x_i - x)^2 + (y_i - y)^2 + (z_i - z)^2 = R_i^2 + L_t^2 \quad ; \quad i \in \{k, \ell, m, n\}$$

et

$$(x_i - x)^2 + (y_i - y)^2 + (z_i - z)^2 \geq R_i^2 + L_t^2 \quad ; \quad \forall i$$

(6.7)

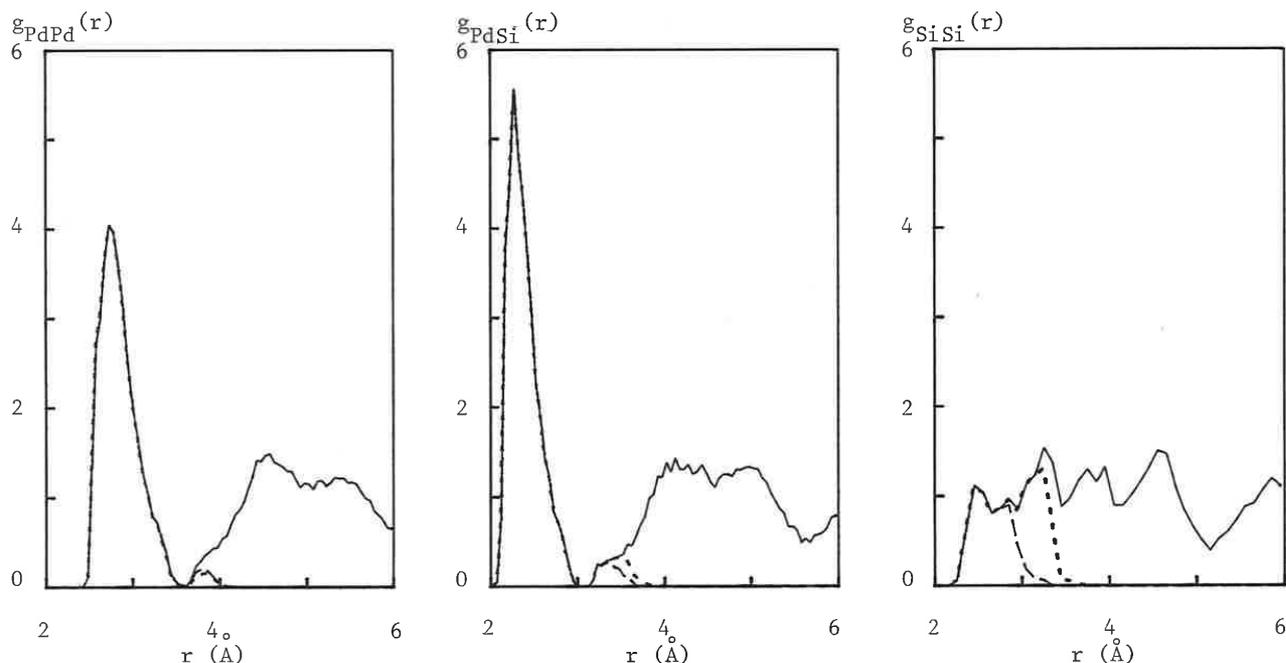


Figure 6.15. — : fonction de corrélation de paires réduite, $g(r)$.
 ... : contribution des voisins au sens des cellules de Voronoï.
 --- ; contribution des voisins au sens des plans radicaux.

Tableau 6.5. Statistiques des différents types de voisinages au sens des plans radicaux ($\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$: construction interstitielle + traitement mécanique). Les valeurs sont les moyennes calculées sur deux amas. On donne avec les nombres moyens de voisins, les écarts trouvés entre ces deux configurations.

Probabilité de trouver un atome Pd ayant comme voisins N_R Pd et n_R Si													
[$\bar{N}_R = 12.35$ ($\Delta\bar{N}_R = 0.02$) ; $\bar{n}_R = 2.32$ ($\Delta\bar{n}_R = 0.01$)]													
	N_R	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	total
N_R	0							0.007	0.017	0.019	0.007	0.000	0.050
	1					0.000	0.007	0.053	0.078	0.050	0.007	0.000	0.196
	2					0.006	0.034	0.112	0.128	0.045	0.005		0.331
	3					0.010	0.067	0.113	0.066	0.013	0.001		0.270
	4				0.002	0.016	0.041	0.039	0.014	0.002			0.114
	5		0.000	0.003	0.011	0.012	0.006	0.001					0.033
	6	0.000		0.002	0.002	0.000							0.005
	7			0.001									0.001
total			0.001	0.005	0.045	0.164	0.330	0.305	0.129	0.020	0.001		1.000

Probabilité de trouver un atome Si ayant comme voisins N_R Pd et n_R Si													
[$\bar{N}_R = 9.31$ ($\Delta\bar{N}_R = 0.04$) ; $\bar{n}_R = 0.81$ ($\Delta\bar{n}_R = 0.03$)]													
	N_R	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	total
n_R	0			0.026	0.180	0.164	0.048	0.009					0.427
	1		0.001	0.078	0.179	0.099	0.029	0.004					0.391
	2		0.001	0.031	0.074	0.028	0.003	0.001					0.138
	3	0.001	0.009	0.013	0.009	0.004							0.036
	4		0.003	0.003	0.001								0.007
total		0.001	0.015	0.151	0.443	0.295	0.080	0.015					1.000

où R_i est le rayon de l'atome i . Nous avons attribué aux atomes de palladium le rayon atomique $R_{Pd} = r_{PdPd}/2 (= 1,42 \text{ \AA})$ et aux atomes de silicium le rayon $R_{Si} = r_{PdSi} - R_{Pd} (= 1,00 \text{ \AA})$. Ces valeurs correspondent approximativement aux valeurs utilisées par Gellatly et Finney [616] pour analyser les modèles d'alliages $Pd_{80}Si_{20}$ construits par Gaskell.

Les relations précédentes diffèrent très peu de celles définissant les sommets des polyèdres de Voronoï ((2.1) et (2.2)) et une simple modification du programme destiné à déterminer ces derniers nous permet de déterminer les polyèdres définis par les plans radicaux. Remarquons qu'à un sommet est associé un tétraèdre défini par les atomes k, l, m, n . Comme dans le cas de la décomposition de Voronoï, l'ensemble de ces tétraèdres forme un réseau dual de celui des polyèdres formés par les plans radicaux. Les arêtes de ces tétraèdres (kl, km, \dots) définissent les paires d'atomes premiers voisins au sens des plans radicaux. La figure 6.15 et le tableau 6.5 détaillent ces relations de voisinage. Notons, en particulier, la faible valeur du nombre moyen de voisins Si-Si : $\bar{n}_R = 0,81$.

Les différents polyèdres correspondant aux plans radicaux définissent d'une certaine façon l'ordre local autour de chaque atome. De manière à décrire cet ordre local, le tableau 6.6 donne la statistique des différents types de polyèdres. Comme dans le cas des polyèdres de Voronoï, nous les caractérisons par la suite de nombres (n_3, n_4, n_5, \dots) où n_i est le nombre de faces du polyèdre qui ont i côtés. Rappelons qu'à chaque face du polyèdre autour d'un atome est associé un voisin de cet atome et que si cette face a i côtés, cela signifie que i tétraèdres constitués d'atomes voisins forment un cycle autour de cette arête commune. En ce qui concerne les polyèdres autour des atomes de palladium, ceux du type (0, 2, 8, 4) sont prédominants. Ce type est également un des plus représentés dans le modèle monoatomique (tableau 2.4). Notons aussi que 1,3 % des atomes de palladium ont un environnement icosaédrique, c'est-à-dire du type (0, 0, 12).

Nous sommes plus particulièrement intéressés par l'environnement des métalloïdes. Le tableau 6.6 montre que le type de polyèdre le plus fréquent (21,7 %) est celui d'indice (0, 3, 6) qui correspond à la structure d'un prisme trigonal accompagné de trois demi-octaèdres (figure 6.16). Nous trouvons ensuite comme types les plus fréquents ceux d'indices (0, 2, 8), (0, 3, 6, 1), (0, 2, 8, 1), (1, 2, 5, 2) et (1, 3, 3, 3). Gellatly et Finney [616] ont étudié de quelle manière ces structures pouvaient être obtenues à partir de petites déformations du polyèdre (0, 3, 6) (figure 6.16). Cependant, ces déformations ne sont pas forcément petites dans le cas des polyèdres trouvés et, en réalité, ces polyèdres correspondent à d'autres structures locales (figure 6.17). Ainsi, le second polyèdre par ordre de fréquence (0, 2, 8), correspond à un voisinage ayant la structure d'un antiprisme d'Archimède avec deux demi-octaèdres accolés sur ses faces carrées.

Si nous nous en tenons aux environnements strictement définis par (0, 3, 6), il y a donc 21,7 % d'atomes de silicium entouré par une structure locale prismatique. Le tableau 6.7 indique que le prisme lui-même est toujours constitué d'atomes Pd. Par ailleurs, 14,0 % d'atomes de silicium sont dans un environnement d'antiprismes (0, 2, 8) (12,9 % si l'on considère que ceux dont l'antiprisme n'est constitué que d'atomes Pd).

La définition des environnements est ici différente de celle du paragraphe précédent (§ 6.2.2) : il y a des voisins supplémentaires (cf. figure 6.15) et l'on cherche des unités dont les faces carrées sont "fermées" par des atomes voisins du silicium central. Il est donc normal que les nombres trouvés suivant les deux méthodes ne correspondent pas exactement.

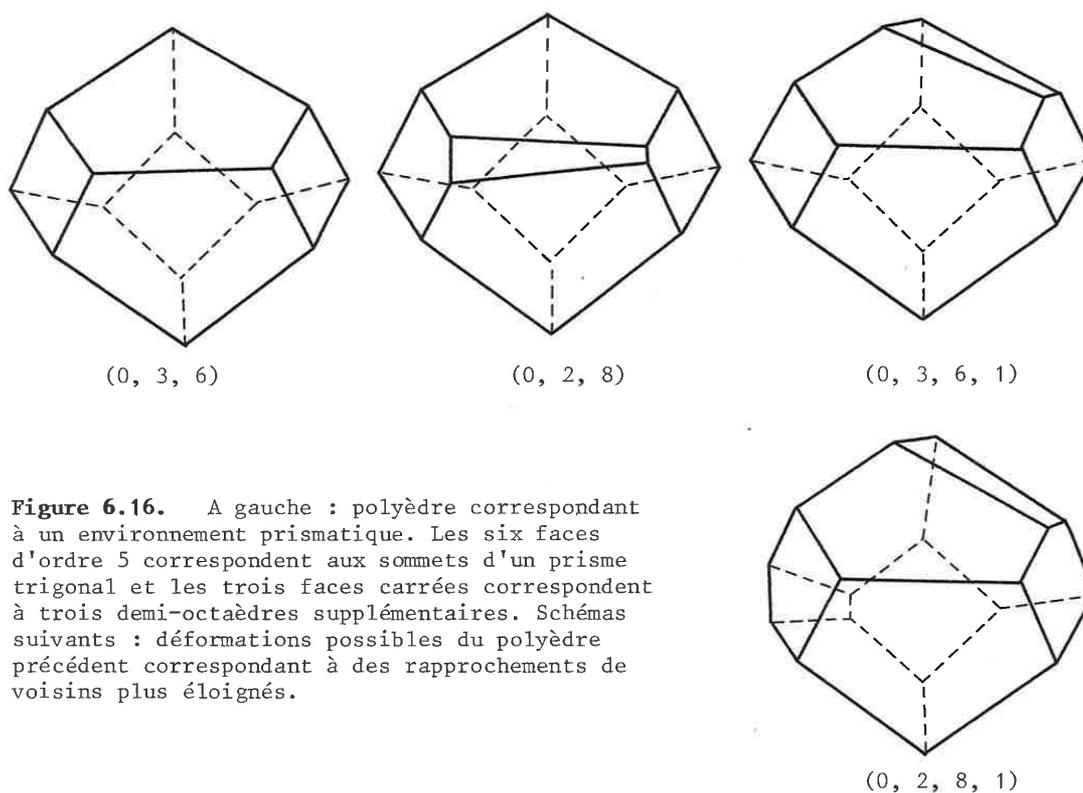


Figure 6.16. A gauche : polyèdre correspondant à un environnement prismatique. Les six faces d'ordre 5 correspondent aux sommets d'un prisme trigonal et les trois faces carrées correspondent à trois demi-octaèdres supplémentaires. Schémas suivants : déformations possibles du polyèdre précédent correspondant à des rapprochements de voisins plus éloignés.

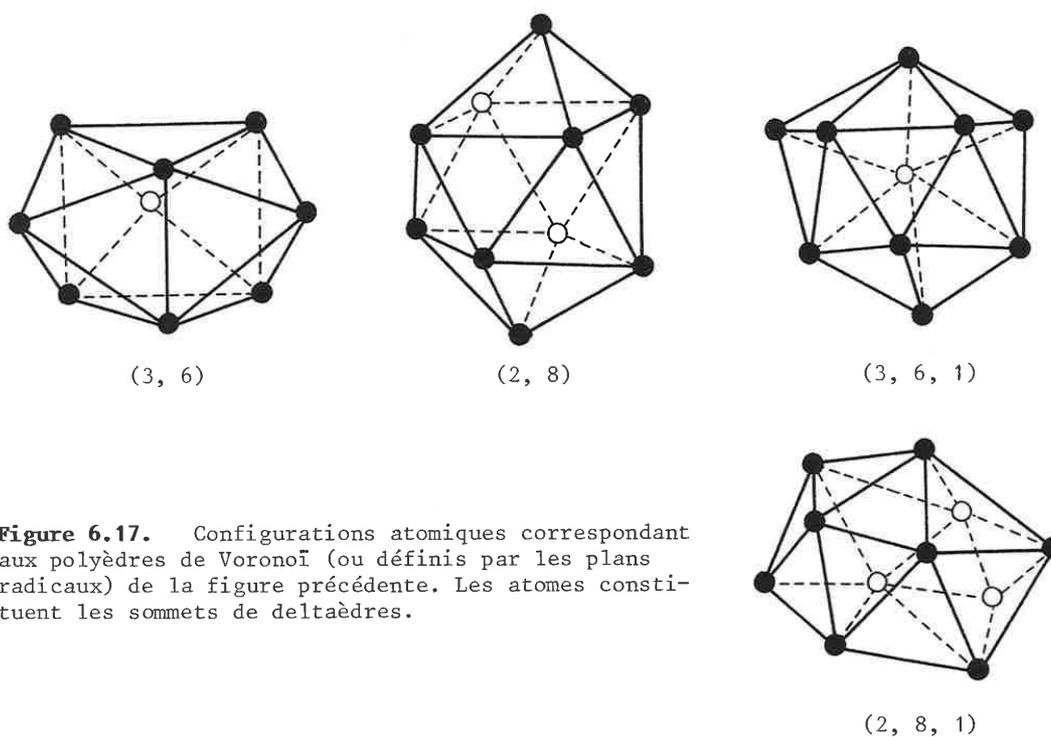


Figure 6.17. Configurations atomiques correspondant aux polyèdres de Voronoï (ou définis par les plans radicaux) de la figure précédente. Les atomes constituent les sommets de deltaèdres.

Tableau 6.6. Statistique des polyèdres définis par les plans radicaux, en fonction des indices (n_3, n_4, n_5, \dots) où n_i est le nombre de faces à i côtés. Seuls les polyèdres de population supérieure à 1 % sont indiqués. (Modèle $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$: construction interstitielle + traitement mécanique).

Environnements des atomes Si					
nombre de côtés des faces :	3	4	5	6	7
population :					
21.7 %	0	3	6		
14.0 %	0	2	8		
8.4 %	0	3	6	1	
7.4 %	0	2	8	1	
5.2 %	1	2	5	2	
5.1 %	1	3	3	3	
3.8 %	0	4	4	3	
3.3 %	1	3	3	2	
2.9 %	0	3	6	2	
2.9 %	0	4	4	2	
2.8 %	0	4	4	2	
2.6 %	1	2	5	3	
1.9 %	0	3	6	3	
1.6 %	0	4	4	4	
1.5 %	1	3	3	4	
1.0 %	0	2	8	2	
14.0 %		autres			
pourcentage des divers types de faces : 3.5 27.2 55.1 12.9 1.3 total: 100.0					
nombre par atome : 0.35 2.75 5.58 1.31 0.13 total: 10.12					

Environnements des atomes Pd							
nombre de côtés des faces :	3	4	5	6	7	8	
population :							
10.6 %	0	2	8	4			
7.1 %	0	1	10	4			
6.6 %	0	2	8	5			
5.6 %	0	3	6	6			
5.2 %	0	1	10	2			
4.7 %	0	1	10	3			
3.9 %	0	3	6	5			
3.8 %	0	3	6	4			
3.2 %	0	4	4	6			
3.1 %	0	1	10	5			
2.9 %	0	0	12	3			
2.5 %	0	2	8	6			
2.3 %	0	4	4	7			
2.1 %	0	0	12	2			
1.5 %	0	3	7	4	1		
1.3 %	0	0	12				
1.3 %	1	2	7	3	2		
1.3 %	1	1	8	3	1		
1.3 %	0	3	7	5	1		
1.2 %	0	3	6	7			
1.1 %	0	0	12	4			
27.6 %		autres					
pourcentage des divers types de faces : 1.4 14.1 52.1 29.7 2.6 0.1 total: 100.0							
nombre par atome : 0.21 2.07 7.65 4.35 0.37 0.02 total: 14.68							

Tableau 6.7. Polyèdres définis par les plans radicaux pour les atomes de silicium, suivant que les faces correspondent à des voisins Pd ou Si. Seuls les quatre types de polyèdres les plus fréquents sont indiqués (cf. tableau précédent).

Environnements des atomes Si					
nombre de côtés des faces :	3	4	5	6	
	Pd+Si	Pd+Si	Pd+Si	Pd+Si	
population :					
16.1 %	0	3+0	6+0		
5.5 %	0	2+1	6+0		
(21.7 %	0	3	6)	
6.8 %	0	2+0	8+0		
5.7 %	0	1+1	8+0		
0.9 %	0	2+0	7+1		
0.4 %	0	0+2	8+0		
0.1 %	0	0+2	7+1		
(14.0 %	0	2	8)	
5.1 %	0	3+0	6+0	1+0	
2.8 %	0	2+1	6+0	1+0	
0.3 %	0	1+2	6+0	1+0	
0.1 %	0	2+1	5+1	1+0	
0.1 %	0	3+0	5+1	1+0	
(8.4 %	0	3	6	1)
2.8 %	0	1+1	8+0	1+0	
1.9 %	0	2+0	8+0	1+0	
1.0 %	0	2+0	7+1	1+0	
0.7 %	0	0+2	8+0	1+0	
0.7 %	0	1+1	7+1	1+0	
0.1 %	0	0+2	7+1	1+0	
0.1 %	0	1+1	6+2	1+1	
(7.4 %	0	2	8	1)

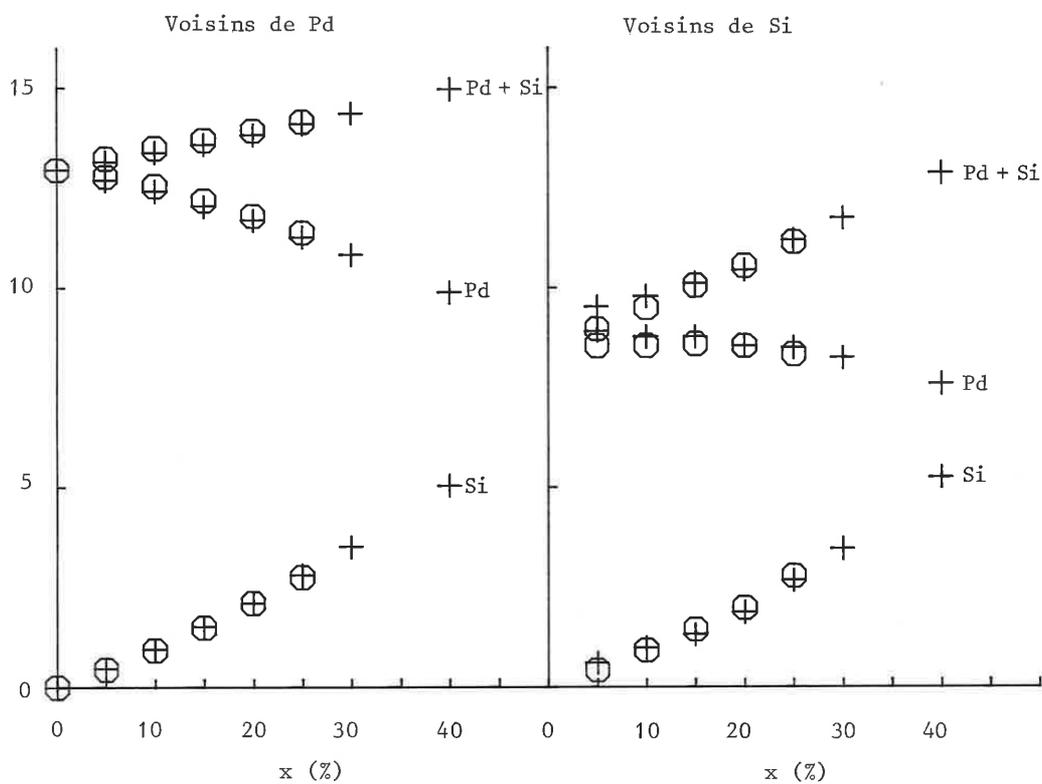


Figure 6.18. Nombres moyens de voisins des atomes de palladium et de silicium en fonction de la concentration x de silicium.
0 : construction initiale interstitielle.
+ : construction initiale substitutionnelle.

Les résultats que nous venons de présenter sont directement comparables à ceux de Gellatly et Finney [616] sur les modèles TPP (trigonal prismatic packing) et DPP (distorted prismatic packing) construits par Gaskell [608]. Ces modèles correspondent tous deux à des empilements de prismes trigonaux relaxés dans des potentiels de Lennard-Jones. Le modèle TPP est particulier, en ce sens que l'auteur a différencié les interactions Pd-Si suivant que l'atome Pd fait partie ou non des six atomes du prisme entourant l'atome Si. Cette procédure était destinée à retenir la structure des prismes initiaux. Cependant, dans ce modèle (TPP), Gellatly et Finney ne trouvent que 4 % d'atomes de silicium ayant la structure prismatique (0, 3, 6). Dans le modèle DPP, les auteurs en trouvent 8 %. D'autres critères de description de la structure, comme par exemple celui que nous avons utilisé dans le paragraphe précédent, donneraient bien entendu d'autres valeurs. Néanmoins, ces nombres petits par rapport à celui que nous obtenons (21,7 %) semblent indiquer que l'auteur n'a pas réussi à construire un modèle relaxé constitué d'unités prismatiques, et cela même avec une relaxation spéciale différenciant les paires Pd-Si, qui avait pour but de maintenir les prismes presque parfaits.

6.3. EVOLUTION EN FONCTION DES CONCENTRATIONS ATOMIQUES

Nous n'avons jusqu'à présent construit et discuté un modèle d'alliage de palladium et silicium que pour la stoechiométrie $Pd_{80}Si_{20}$. Nous allons maintenant étendre notre étude à des alliages $Pd_{1-x}Si_x$ pour différentes concentrations x de silicium.

6.3.1. Construction des modèles d'alliage $Pd_{1-x}Si_x$

Nous construisons les modèles d'alliages $Pd_{1-x}Si_x$ de la même façon que précédemment pour $Pd_{80}Si_{20}$: à partir d'un amas monoatomique (LJ du modèle a-J) considéré comme du palladium pur, nous introduisons des atomes Si jusqu'à la concentration x soit par substitution aléatoire d'atomes Pd, soit en insérant les atomes Si dans les sites interstitiels les plus grands. Nous appliquons ensuite aux amas ainsi construits le cycle mécanique de compression déjà décrit.

De manière à éviter d'introduire des atomes de silicium dans des sites tétraédriques, nous devons limiter la concentration x à 27 % d'atomes Si en ce qui concerne les amas obtenus par une méthode interstitielle. Nous faisons donc varier x de 5 en 5 % entre 0 et 25 %. Cette contrainte n'existe pas dans la méthode substitutionnelle avec laquelle nous pouvons construire des amas de concentrations comprises entre 0 et 100 %. Bien entendu, nous ne prétendons pas qu'avec le potentiel de paire que nous avons utilisé pour les interactions Si-Si nous construisons un modèle de silicium amorphe avec des impuretés palladium ! Cela n'est, en réalité, qu'une étude formelle qui peut modéliser d'une manière plus vraisemblable le comportement d'un alliage bimétallique. Cependant, par abus de langage, nous continuerons à parler d'atomes de palladium et de silicium pour toute concentration.

6.3.2. Voisinages atomiques

La figure 6.18 représente l'évolution des nombres moyens de voisins des atomes Pd et Si. Les voisins sont définis comme dans le paragraphe 6.2.1 à l'aide du premier minimum de $g(r)$. Le fait le plus marquant mis en évidence par cette figure est que jusqu'à une concentration x de 20 %, le nombre de voisins métalliques des atomes de silicium est pratiquement constant et vaut environ 8,5. Cette constatation a également été faite par Boudreaux et Frost [604] sur d'autres modèles obtenus par relaxation.

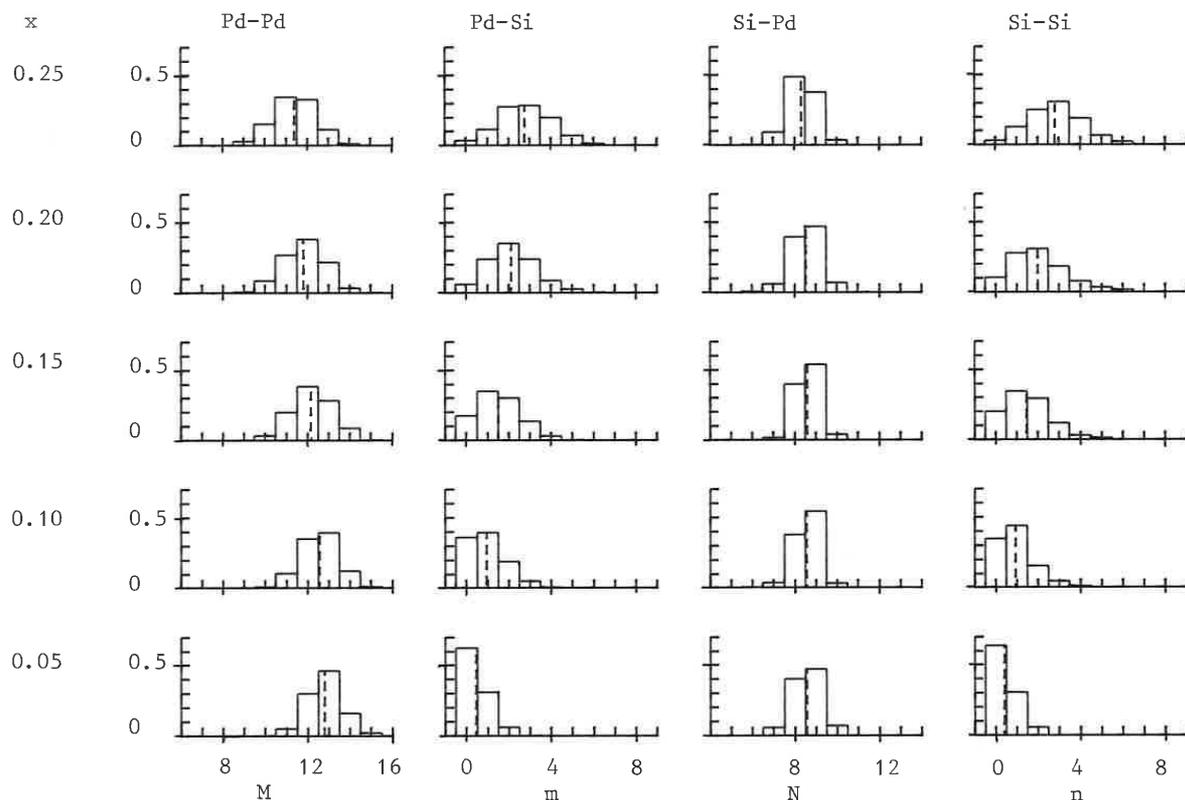


Figure 6.19. Histogrammes des nombres d'atomes Pd ayant M voisins Pd, Pd ayant m voisins Si, Si ayant N voisins Pd, et Si ayant n voisins Si. Constructions interstitielles pour différentes concentrations x de silicium.

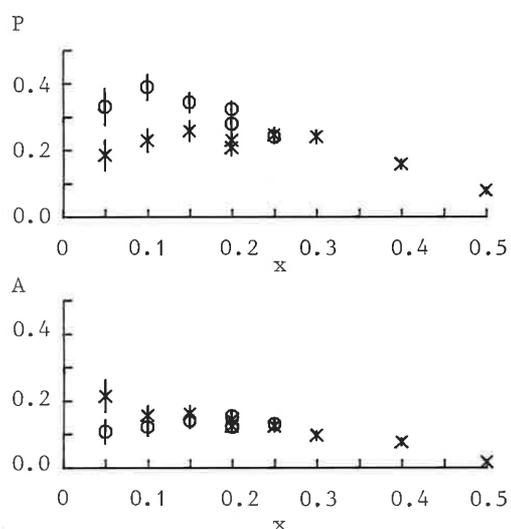


Figure 6.20. Fractions P et A d'atomes Si qui sont voisins d'atomes Pd formant respectivement un prisme trigonal et un antiprisme d'Archimède, en fonction de la concentration x. Constructions interstitielle (O) et substitutionnelle (X). Les barres représentent deux fois l'écart type σ (cf. tableau 6.3).

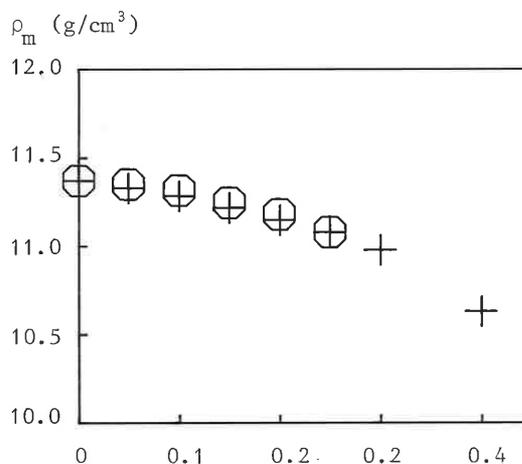


Figure 6.21. Masse volumique ρ_m en fonction de la concentration x. Constructions interstitielle (O) et substitutionnelle (+).

Pour analyser plus en détail les voisinages atomiques, nous avons représenté sur la figure 6.19 les histogrammes des nombres de voisins des différents atomes. Là encore, on constate que l'histogramme des atomes de silicium ayant N atomes Pd voisins évolue peu avec la concentration x . Les atomes de silicium se répartissent d'une manière approximativement égale entre ceux qui ont huit voisins métalliques et ceux qui en ont neuf.

Un autre paramètre que nous pouvons étudier en fonction de la concentration est la fraction P d'atomes de silicium ayant des voisins Pd qui forment un prisme trigonal (figure 6.20). Dans le cas des amas construits par la méthode interstitielle, ce nombre P évolue peu avec la concentration jusqu'à 20 % de silicium. Sa valeur tourne autour de 34 % avec des fluctuations d'environ 6 %. Dans le cas des amas de construction initiale substitutionnelle, $P(x)$ présente même un plateau jusqu'à la concentration $x = 30$ %. La fraction A d'atomes de silicium dans un antiprisme d'Archimède varie également peu avec x .

Cette relative insensibilité du voisinage des atomes de silicium à la concentration x est vraisemblablement due à la faible profondeur du potentiel Si-Si et à la position de son minimum, grande devant celle du minimum du potentiel Si-Pd. Le potentiel Si-Si entraîne donc peu de corrélations entre atomes de silicium, ce qui se traduit, nous l'avons vu, par une courbe $g_{\text{SiSi}}(r)$ sans grande structure (cf. figure 6.4). Cette relative indifférence des atomes de silicium entre eux peut expliquer que leurs environnements palladium dépendent faiblement de leur concentration.

Voyons maintenant comment ces faits se traduisent au niveau de l'évolution de la densité en fonction de la concentration.

6.3.3. Densité atomique

La figure 6.21 représente la masse volumique ρ_m en fonction de la concentration x de silicium*. L'évolution de la densité mesurée expérimentalement dans les verres métalliques est généralement interprétée en supposant une variation linéaire en fonction de x du volume moyen par atome V [609b] [619] [620]. Nous nous proposons de trouver une expression analytique de la densité en fonction de x grâce à une modélisation simplifiée de la structure amorphe, et de montrer que l'évolution linéaire de $V(x)$ existe effectivement avec un certain type d'ordre chimique.

Comme nous l'avons vu, il est toujours possible, par l'intermédiaire des plans radicaux, de décomposer entièrement le volume occupé par une structure amorphe en tétraèdres dont les sommets sont les positions atomiques. Il y a ainsi, dans le cas d'un alliage binaire, cinq types de tétraèdres suivant la nature des atomes qui sont sur leurs sommets. Pour calculer la densité atomique ρ_0 , nous faisons l'approximation suivante : **la longueur des arêtes des tétraèdres ne dépend que de la nature des atomes à leurs extrémités** ; soit a , b , c pour les arêtes PdPd, SiSi et PdSi respectivement. Les distances interatomiques étant fixées par les potentiels d'interactions, nous choisissons $a = \alpha r_{\text{PdPd}}$, $b = \alpha r_{\text{SiSi}}$ et $c = \alpha r_{\text{PdSi}}$, où α est un paramètre ajustable proche de 1.

* Dans le paragraphe 6.1.5, nous avons multiplié les longueurs dans le modèle d'alliage $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ par un facteur 1,012 de manière à reproduire au mieux les courbes expérimentales de rayons X. Des rapports d'homothétie différents pouvant être nécessaires suivant la valeur de x , nous avons préféré, dans ce paragraphe, présenter les résultats tels qu'ils découlent directement des potentiels d'interactions utilisés.

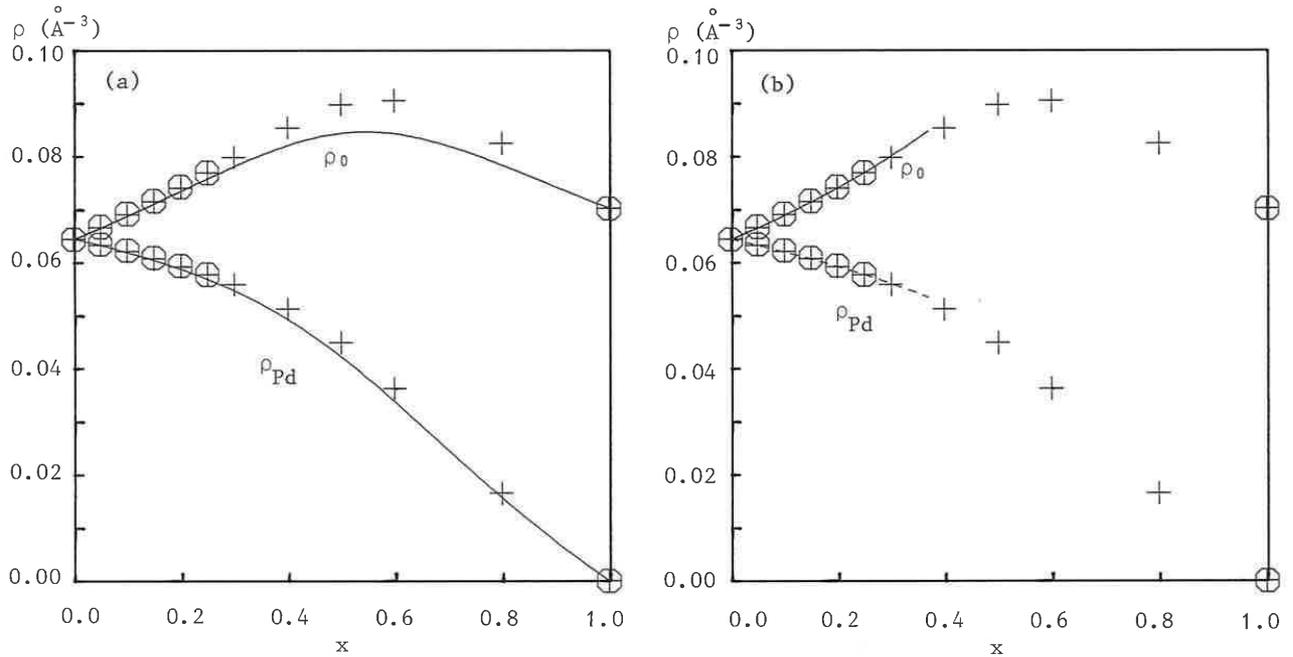


Figure 6.22. Densité atomique ρ_0 (courbe continue) et densité ρ_{Pd} d'atomes de palladium en fonction de x dans $Pd_{1-x}Si_x$. Les croix et les cercles sont centrés sur les valeurs correspondant aux modèles obtenus par simulation (constructions initiales substitutionnelles (+) et interstitielles (o)). Les courbes correspondent à des modélisations simplifiées de la structure amorphe considérée comme une assemblée de tétraèdres : figure **a**) les atomes Pd et Si sont répartis aléatoirement aux sommets des tétraèdres ; figure **b**) les atomes Si ne sont pas voisins (hypothèse cohérente jusqu'à $x = 0.37$).

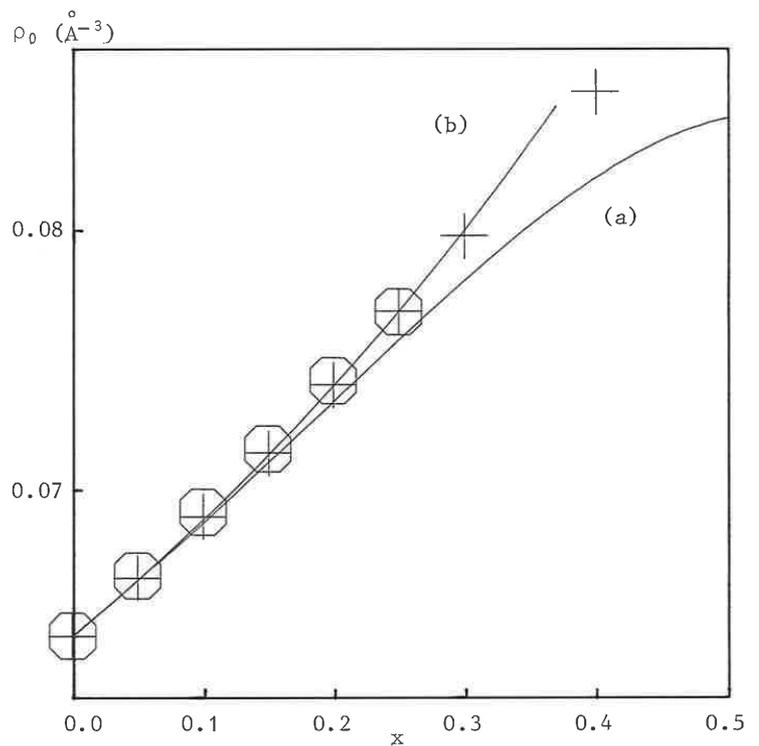


Figure 6.23. Densité atomique ρ_0 en fonction de la concentration x de silicium (détail de la figure précédente).

Nous faisons deux hypothèses différentes : la première (a) correspond à un désordre chimique total, c'est-à-dire que les atomes Pd et Si se répartissent aléatoirement sur les sommets des tétraèdres. Dans la seconde hypothèse (b), on suppose qu'il n'existe pas d'atomes Si voisins entre eux. Il n'y a donc, dans ce cas, que des tétraèdres possédant 0 ou 1 atome Si. Connaissant le volume et les angles solides des différents types de tétraèdres, nous pouvons déduire le volume moyen par atome dans le cadre de ces deux hypothèses. Les calculs correspondants sont présentés dans l'annexe G. Le paramètre α est déterminé de manière à retrouver pour $x=0$ la densité du modèle monoatomique, ce qui donne : $\alpha = 1,0069$.

L'hypothèse (b) conduit à une variation linéaire de $V(x)$ (relation (G.13)) qui a pour expression avec les valeurs numériques utilisées :

$$V = 15,54 - 10,11 \times \overset{\circ}{\text{Å}}^{-3} ; \quad x < 0,3742$$

Pour $x > 0,3742$, l'hypothèse (b) n'est plus envisageable car il existe alors obligatoirement des atomes Si voisins entre eux. L'hypothèse (a) conduit à une expression plus complexe de $V(x)$, mais le développement limité au premier ordre en x se ramène à la relation précédente.

Les figures 6.22 et 6.23 représentent les valeurs de ρ_0 pour les modèles obtenus par simulation, et les courbes $\rho_0(x)$ correspondant aux hypothèses (a) et (b). Si nous comparons sur la figure 6.23 les différents résultats pour x inférieur à 37 %, nous nous apercevons que l'hypothèse (b) rend remarquablement bien compte des résultats obtenus sur les modèles.

CONCLUSION

Nous avons voulu, dans ce dernier chapitre, mettre à profit notre expérience en ce qui concerne la construction et l'analyse de modèles monoatomiques pour étudier dans le même esprit un modèle d'alliage binaire amorphe. La construction par simulation d'alliages amorphes permet d'aborder un champ particulièrement vaste d'études où, aux problèmes de métastabilité et d'ordre topologique de la structure amorphe, se rajoutent les problèmes d'ordre chimique des alliages.

Nous avons abordé ces problèmes en nous limitant volontairement à un seul type d'alliage pour mieux en cerner les différentes caractéristiques. Pour cela, nous avons utilisé des potentiels dont les paramètres ont été utilisés dans la littérature pour représenter les interactions atomiques dans un alliage de palladium et silicium.

A partir d'un modèle monoatomique, nous avons construit des amas binaires avec deux types d'ordre très différents pour l'atome de silicium : l'un correspondant à des positions substitutionnelles, l'autre à des positions interstitielles. Après une simple relaxation numérique, ces deux types d'amas restent différents entre eux et leurs fonctions de corrélation de paires conservent le souvenir de l'ordre initial. Nous avons effectué sur ces amas un cycle de compression qui les a fait tendre vers un état commun du point de vue des fonctions de corrélation de paires $g_{ij}(r)$, de l'énergie potentielle E et de la densité ρ_0 . Si, en ce qui concerne ces grandeurs macroscopiques, les états finaux des deux types d'amas sont très semblables, une analyse microscopique montre qu'il subsiste certaines différences. Contrairement au cas monoatomique, le traitement mécanique subi n'est donc pas tout à fait suffisant pour obtenir un état bien reproductible quel que soit l'amas initial.

Nous avons comparé les fonctions d'interférence et de corrélation de paires calculées sur le modèle $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ avec les résultats expérimentaux et, en particulier, ceux que nous avons obtenus par diffusion de rayons X. L'accord est bon, et cela de façon surprenante compte tenu de la manière simpliste dont sont traitées les interactions atomiques dans le modèle. La valeur de la densité obtenue est également en bon accord avec les valeurs mesurées.

Nous avons procédé à l'analyse détaillée de la structure locale. Les atomes de silicium n'ont pratiquement pas entre eux de corrélation à courte distance, alors que les paires PdPd et PdSi ont des distributions analogues à celles des paires atomiques dans les modèles monoatomiques. L'étude microscopique a été effectuée d'une part en définissant les paires entre atomes voisins comme celles correspondant au premier pic de $g(r)$ jusqu'à son minimum et, d'autre part, en utilisant les plans radicaux qui fournissent une décomposition complète de la structure, plus adaptée aux cas des alliages que la décomposition de Voronoï. Il ressort que les structures locales les plus fréquentes autour des atomes de silicium sont le prisme trigonal et l'antiprisme d'Archimède avec des populations respectives d'environ 30 % et 14 % dans le premier type d'analyse, et 22 % et 14 % dans le second type d'analyse.

L'étude en fonction de la concentration x d'atomes de silicium a mis en évidence que le nombre moyen de voisins métalliques des atomes de silicium est pratiquement constant et vaut environ 8,5 jusqu'à une valeur de x de 20 à 25 %. Plus précisément, les atomes de silicium se répartissent presque exclusivement et d'une manière approximativement égale entre ceux qui ont huit et neuf voisins métalliques. Il semble donc que, les atomes de silicium ayant peu d'interactions les uns avec les autres, leurs environnements restent fixés par les interactions PdPd et PdSi et apparaissent comme dépendant faiblement de x .

Par ailleurs, l'étude de la densité ρ_0 en fonction de la concentration x montre que le volume moyen par atome V varie linéairement avec x jusqu'à $x = 25$ %. Nous avons montré que ceci s'interprète bien si nous faisons l'approximation que les atomes Si ne sont pas voisins entre eux, et nous relierions $\rho_0(r)$ aux paramètres r_{PdPd} et r_{PdSi} .

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Nous avons, dans ce travail, construit un modèle de structure dense amorphe, dont nous avons analysé les différentes caractéristiques et dont nous nous sommes efforcés de montrer qu'il représentait une modélisation crédible de la structure des verres métalliques. Pour cela, il était important de montrer que les modèles structuraux obtenus par simulation, avec des interactions atomiques données, sont bien définis. Ainsi, par exemple, il est possible de parler de la "structure amorphe Lennard-Jones". Il est amusant de constater qu'un parallèle peut être fait avec les matériaux réels, apparus initialement peu encourageants à cause de leurs caractéristiques souvent irreproductibles, mais qui, au fur et à mesure des améliorations apportées dans le domaine de leur élaboration, ont été considérés comme plus fiables et mieux définis.

Construire un modèle est une chose, en comprendre la structure en est une autre. C'est ce que nous avons essayé de faire, en particulier en décomposant tout le modèle en unités géométriques simples dont les atomes forment les sommets : les deltaèdres. Il apparaît ainsi que le volume total est principalement occupé par des tétraèdres et par des octaèdres. Cette analyse peut s'avérer à l'avenir fructueuse dans l'étude d'un certain nombre de problèmes. Nous avons vu, par exemple, qu'à côté des tétraèdres et octaèdres, il existe d'autres deltaèdres de forme plus compliquée comme le dodécaèdre tétragonal ou la bipyramide pentagonale. Il est possible que des notions de défauts puissent être introduites à partir de ces unités géométriques suivant leur disposition les unes par rapport aux autres. La modification du réseau de deltaèdres au cours d'une déformation plastique simulée pourrait s'avérer en l'occurrence fort instructive. L'évolution de ce réseau avec la température peut être étudiée également grâce à la dynamique moléculaire : au passage liquide-verre, ne pourrait-on pas mettre en évidence pour interpréter la transition vitreuse, l'apparition de groupes de plus en plus gros de deltaèdres stables au cours du temps ? On peut imaginer, par ailleurs, qu'à basse température de petits groupes de deltaèdres se transforment en d'autres types de deltaèdres. Ces transformations qui correspondraient à des petits déplacements collectifs des atomes et pourraient être analysées topologiquement, ne pourraient-elles pas être associées aux états à deux niveaux qui sont invoqués pour expliquer un certain nombre de propriétés à basse température, états auxquels il reste à donner une interprétation structurale ?

En parallèle avec ces recherches de mécanismes fondamentaux, il est nécessaire de calculer le plus grand nombre possible de propriétés physiques à partir des modèles structuraux et de confronter ces calculs aux mesures expérimentales. Nous avons présenté des résultats concernant la diffusion de rayons X et de neutrons, la densité, les constantes élastiques, la diffusion atomique. D'autres grandeurs physiques pour lesquelles il existe des théories microscopiques peuvent être plus ou moins facilement déduites d'un modèle atomique, par exemple la structure électronique [025] [026] ou les vibrations atomiques [027] [602a]. Parmi les mesures expérimentales, celles qui constituent des sondes locales de la structure des verres métalliques doivent attirer particulièrement l'intérêt. Ainsi, nous avons cherché à rendre compte des spectres Mössbauer [028] et l'on pourrait envisager de calculer assez simplement les courbes d'EXAFS.

Nous avons vu que des potentiels d'interactions simples donnent des configurations atomiques aux caractéristiques très proches de celles des matériaux réels. Cependant, l'utilisation de potentiels plus sophistiqués et qui soient reliés plus directement aux principes fondamentaux, est souhaitable. Pour certains composés de métaux simples, des résultats ont déjà été obtenus [602] en utilisant la méthode des pseudo-potentiels. Des expressions de l'énergie de cohésion des métaux

de transition, correspondant à un modèle simplifié de liaisons fortes [020] sont facilement programmables pour une relaxation numérique. Il est clair que les progrès à venir dans la description des interactions atomiques profiteront à la simulation sur ordinateur, qui deviendra d'autant plus efficace comme méthode d'étude de l'état amorphe, mais également de l'état liquide, des défauts cristallins, des alliages, des surfaces, et plus généralement de tous les problèmes de désordre dans la matière.

ANNEXES

ANNEXE A

A. RELAXATION NUMERIQUE

A.1. Méthode du gradient conjugué

Nous voulons minimiser l'énergie potentielle E_t d'un système de N particules de coordonnées x_i, y_i, z_i ($i = 1, \dots, N$). E_t est donc une fonction du vecteur $\mathbf{X} = (x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$ qui appartient à un espace à 3N dimensions*.

$E_t(\mathbf{X})$ n'étant pas une fonction simple, la recherche d'un de ses minimums ne peut se faire que par itérations successives. Les méthodes dites "de descente" consistent à générer, à partir d'une valeur initiale de \mathbf{X} , une succession de valeurs \mathbf{X}_n pour lesquelles E_t diminue continuellement. Une méthode classique est la **méthode du gradient** : à chaque pas n, on calcule le gradient de E_t et l'on détermine \mathbf{X}_{n+1} à partir de \mathbf{X}_n et du vecteur $\mathbf{F}_n = \mathbf{F}(\mathbf{X}_n)$, où \mathbf{F} est l'opposé du gradient :

$$\mathbf{F} = -\text{grad}[E_t(\mathbf{X})] \quad (\text{A.1})$$

\mathbf{F} correspond à la direction de la ligne de plus grande pente. La fonction E_t restreinte aux vecteurs \mathbf{X} de la forme $\mathbf{X}_n + \alpha\mathbf{F}_n$, où α est réel, n'est qu'une fonction unidimensionnelle de α . La **méthode de plus profonde descente** consiste à choisir la valeur α_n de α qui minimise E_t le long de cette direction. Les nouvelles positions atomiques sont données alors par :

$$\mathbf{X}_{n+1} = \mathbf{X}_n + \alpha_n\mathbf{F}_n \quad (\text{A.2})$$

La procédure est stoppée lorsque la variation de E_t entre deux pas successifs devient négligeable. On obtient de cette manière un **minimum local** de la fonction E_t **.

Nous avons utilisé une méthode dérivée de celle du gradient : la **méthode du gradient conjugué** suivant l'algorithme de Fletcher et Reeves [029]. Cette méthode diffère de la précédente en ce qu'elle consiste à minimiser E_t à chaque pas n, non plus le long de \mathbf{F}_n , mais le long d'une direction \mathbf{P}_n qui dépend de \mathbf{F}_n , mais également de la direction \mathbf{P}_{n-1} précédente :

$$\mathbf{P}_n = \mathbf{F}_n + \beta_{n-1}\mathbf{P}_{n-1} \quad (\text{A.3})$$

* Pour N particules ponctuelles, il y a 3N coordonnées. Cependant, si ce système est isolé, l'énergie E_t est invariante par translation ou rotation d'ensemble. Il n'y a donc que 3N-6 degrés de liberté véritables. Cependant, il est toujours possible de conserver ces six variables supplémentaires en considérant E_t comme une fonction constante par rapport à elles. C'est ce que nous avons fait de manière à garder la symétrie du problème et en ne particulierisant aucune particule. Simplement, la configuration finale est définie à une rotation et une translation près.

** Il n'est pas impossible que l'état final ne soit qu'une position col ou un plateau sur lequel l'énergie varie très faiblement. Ceci apparaît comme improbable dans les cas que nous avons traités puisque l'on obtient une bonne reproductibilité des résultats (§ 1.2). De plus, le test que nous avons effectué (§ 1.3) à l'aide de la méthode de dynamique moléculaire a consisté à déplacer les atomes par rapport à leur position d'équilibre et a révélé une situation stable.

où

$$\beta_{n-1} = \frac{\|\mathbf{F}_n\|^2}{\|\mathbf{F}_{n-1}\|^2} \quad (\text{A.4})$$

$$\mathbf{P}_0 = \mathbf{0} \quad \text{et} \quad \beta_0 = 0$$

La méthode du gradient simple peut, dans certains cas, avoir une progression très lente et c'est pour cela que l'on préfère utiliser celle du gradient conjugué qui a généralement une convergence plus rapide. Néanmoins, la méthode du gradient conjugué présente également des problèmes de ralentissement après un certain nombre d'itérations, en particulier dans le cas des fonctions très anharmoniques. Pour remédier à cela, Fletcher et Reeves préconisent de revenir périodiquement à la direction du gradient, c'est-à-dire à imposer $\beta_n = 0$ à des pas régulièrement espacés au cours de la minimisation. Nous avons préféré utiliser une méthode plus progressive : en remarquant que le ralentissement de la progression est dû à la trop grande importance au pas n des premiers termes de gradient ($\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \dots$) dans l'expression récursive (A.3) de \mathbf{P}_n , nous avons introduit dans l'expression de β_{n-1} un paramètre "d'oubli" x , compris entre 0 et 1 :

$$\beta_{n-1} = x \frac{\|\mathbf{F}_n\|^2}{\|\mathbf{F}_{n-1}\|^2} \quad (\text{A.5})$$

Pour $x = 1$, nous retrouvons la méthode du gradient conjugué, pour $x = 0$ celle du gradient simple. Dans le cas général, on modifie au pas n l'influence de \mathbf{F}_m ($m < n$) par un facteur x^{n-m} . Quelques essais nous ont fait adopter la valeur $x = 0,91$.

Avec pour test d'arrêt $E_t(\mathbf{X}_n) - E_t(\mathbf{X}_{n-1})/E_t(\mathbf{X}_n) < 10^{-7}$, la relaxation numérique d'un amas d'un millier d'atomes nécessite quelques centaines d'itérations (300 à 500), correspondant chacune à un calcul de gradient et à 3 ou plus calculs d'énergie (généralement 3). Dans le cas d'un potentiel à longue portée comme celui de Lennard-Jones (relation (1.3)), la relaxation d'un amas de 1 300 atomes nécessitant 400 itérations dure environ 52 heures de temps CPU (temps d'utilisation de l'unité centrale) sur l'ordinateur PRIME 550 du laboratoire. Dans le cas du potentiel à courte portée de Johnson (§ 1.4.1), ce temps est divisé par un facteur 10.

A.2. Calcul du gradient de l'énergie potentielle

Dans le cas d'interactions de paires, l'énergie totale s'écrit (§ 1.1.1) :

$$E_t = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(r_{ij}) \quad (\text{A.6})$$

La composante de \mathbf{F} correspondant à la coordonnée c_i de l'atome i ($c = x, y, z$; $i = 1, \dots, N$) s'écrit :

$$\begin{aligned} F_{c_i} &= - \frac{\partial E_t}{\partial c_i} \\ &= \sum_j \frac{d\phi}{dr}(r_{ij}) \frac{c_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

où c_{ij} est la composante suivant l'axe c (x , y ou z) du vecteur \mathbf{r}_{ij} entre l'atome i et j . On reconnaît là l'expression de la composante de la force \mathbf{F}_i qui s'applique sur l'atome i (relation (1.22)). Ainsi, de même que le vecteur à $3N$ dimensions, \mathbf{X} représente l'ensemble des vecteurs positions \mathbf{r}_i des atomes, l'opposé du gradient de E_t , \mathbf{F} , représente l'ensemble des forces s'exerçant sur ces atomes.

Une relaxation numérique suivant la méthode du gradient revient donc à déplacer les atomes à chaque pas dans le sens des forces qui s'appliquent sur eux et proportionnellement à celles-ci. Si, à chaque itération, les déplacements étaient infinitésimaux (α proportionnel à dt), nous aurions un système vérifiant la mécanique Aristotélicienne (vitesse proportionnelle à la force). C'est grâce à de simples modifications de notre programme de relaxation numérique que nous avons construit notre programme de dynamique moléculaire (§ 1.4) permettant de faire évoluer les particules suivant la dynamique Newtonnienne.

ANNEXE B

B. RELAXATION NUMERIQUE AVEC DES CONDITIONS PERIODIQUES

Nous voulons minimiser l'énergie potentielle E_t d'un système de N particules dans une boîte cubique avec des conditions périodiques aux limites. Soit $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$ une base orthonormée B correspondant aux axes cubiques de la boîte. Le système est défini par les vecteurs \mathbf{r}_i de composantes x_i, y_i, z_i dans la base B , représentant les positions des particules par rapport à une origine quelconque, et par la longueur L des côtés de la boîte. Comme on le fait en cristallographie, nous pouvons également utiliser la base $(L\mathbf{i}, L\mathbf{j}, L\mathbf{k})$ et définir le système par les coordonnées réduites X_i, Y_i, Z_i ($X_i = x_i/L, Y_i = y_i/L, Z_i = z_i/L, i = 1, \dots, N$) et par la donnée de L .

Si l'on veut effectuer une relaxation numérique en permettant des variations de densité, il faut donc considérer E_t comme une fonction du vecteur $\mathbf{X} = (X_1, Y_1, Z_1, \dots, X_N, Y_N, Z_N, L)$. L'utilisation des coordonnées réduites nous permet de séparer les évolutions de structure, c'est-à-dire les positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres, des évolutions de densité qui correspondent aux variations de L . Nous minimisons $E_t(\mathbf{X})$ par la méthode du gradient conjugué exposée dans l'annexe A. La seule différence par rapport au cas d'une relaxation d'amas en condition de bords libres est due à la variable supplémentaire qu'est la taille de la boîte.

Le vecteur $\mathbf{F} (= -\text{grad}[E_t(\mathbf{X})])$ (cf. annexe A) a pour composante, correspondant à la variable C_i ($C = X, Y, Z ; i = 1, \dots, N$) :

$$\begin{aligned} F_{C_i} &= - \frac{\partial E_t}{\partial C_i} \\ &= -L \sum_j \frac{d\phi}{dr}(LR_{ij}) \frac{C_{ij}}{R_{ij}} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Erratum (p.206) :} \\ = +L \sum_j \frac{d\phi}{dr}(LR_{ij}) \frac{C_{ij}}{R_{ij}} \quad (\text{B.1}) \\ (\text{pas de moins}) \end{array}$$

et par rapport à L :

$$\begin{aligned} F_L &= - \frac{\partial E_t}{\partial L} \\ &= - \frac{1}{2} \sum_{i,j} R_{ij} \frac{d\phi}{dr}(LR_{ij}) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

où R_{ij} et C_{ij} représentent les modules et les composantes des vecteurs interatomiques en coordonnées réduites.

F_{C_i}/L est donc égale à la composante sur l'axe C de la force F_i s'appliquant sur l'atome i . Montrons que F_L est liée à la pression p exercée par les particules dans le volume $V_t = L^3$:

$$\begin{aligned} p &= - \frac{\partial E_t}{\partial V_t} \\ &= - \frac{1}{3L^2} \frac{\partial E_t}{\partial L} = \frac{1}{3L^2} F_L \end{aligned}$$

Nous retrouvons ainsi l'expression de la pression telle que nous la calculons à partir des contraintes internes dans le paragraphe 4.2.1.

ANNEXE C

C. SUR-RESEAU DU RESEAU CFC A TREIZE ATOMES PAR MAILLE

Le réseau CFC peut être décrit à l'aide de trois de ses vecteurs fondamentaux $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ et d'un atome par maille. On peut également le décrire à l'aide de trois vecteurs $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ correspondant à ses axes cubiques et avec quatre atomes par maille. Dans le paragraphe 1.2.6, nous proposons une description du réseau CFC par un réseau de périodicités définies par les trois vecteurs $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (relations (1.19)) et dont la maille contient treize atomes (relation (1.20)). Nous montrons ici que ce réseau coïncide effectivement avec le réseau CFC.

i) $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ définissent bien une maille (non élémentaire) du réseau CFC puisque ce sont trois combinaisons linéaires indépendantes des vecteurs fondamentaux $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$.

Par construction, tout point défini par (1.20) est un site du réseau CFC : les sites correspondant à \mathbf{f}_0 ont des positions données par des combinaisons linéaires de $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ et donc de $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$, et ceux correspondant à $\mathbf{f}_1, \dots, \mathbf{f}_{12}$ sont les voisins CFC des précédents.

ii) Montrons que tous les sites définis par (1.20) sont distincts. Si deux sites i et i' sont définis par le même triplet (m, n, p) et deux vecteurs \mathbf{f}_n et $\mathbf{f}_{n'}$ différents, ils sont par définition différents. Le problème se pose de façon moins évidente lorsque i et i' sont définis par deux triplets différents. Pour montrer qu'ils sont également distincts, calculons la distance $\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|$ qui les sépare. Nous indexons avec un "prime" les grandeurs se rapportant au site i' et nous ne mettons pas l'index sur celles se rapportant à i . En choisissant l'origine de manière à avoir $(m', n', p') = (0, 0, 0)$, nous pouvons écrire :

$$\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\| = \|\mathbf{m}\mathbf{a} + \mathbf{n}\mathbf{b} + \mathbf{p}\mathbf{c} + \mathbf{f}_n - \mathbf{f}_{n'}\| \quad (\text{C.1})$$

$$\geq \|\mathbf{m}\mathbf{a} + \mathbf{n}\mathbf{b} + \mathbf{p}\mathbf{c}\| - \|\mathbf{f}_n\| - \|\mathbf{f}_{n'}\| \quad (\text{C.2})$$

Puisque $(m, n, p) \neq (0, 0, 0)$, le premier terme à droite dans l'inégalité (C.2) est minoré par $\|\mathbf{a}\| (= \|\mathbf{b}\| = \|\mathbf{c}\| = \sqrt{5}\sigma)$, où σ est la distance interatomique du réseau CFC). Par définition des vecteurs \mathbf{f}_m , leur norme est nulle ou égale à σ pour $m = 0$ et $m \neq 0$ respectivement. Donc :

$$\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\| \geq (\sqrt{5} - 2)\sigma > 0 \quad (\text{C.3})$$

i et i' sont donc distincts l'un de l'autre.

Les sites définis par la relation (1.20) sont tous distincts. Cette relation en définit 13 par noeud du sur-réseau, donc 13 par maille. Le volume de cette maille est égal à $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) = 13\alpha^3/4$ (α : paramètre de maille CFC), ce qui correspond à un volume par atome égal à $\alpha^3/4$. La maille cubique du CFC a un volume égal à α^3 et contient quatre sites, ce qui correspond à un même volume par atome.

Donc : La relation (1.20) ne définit que des sites du réseau CFC. Elle en définit autant qu'il en existe dans un volume donné, elle les définit donc tous.

ANNEXE D

D. FACTEUR DE DEBYE WALLER

Nous allons étudier l'influence des déplacements atomiques, que nous supposons aléatoires et indépendants les uns des autres, sur les fonctions $S(q)$ et $\rho(r)$. Les notations sont celles du chapitre 3 et, en particulier, celles du paragraphe 3.3.2.

Résultats préliminaires

Nous avons vu que la fonction d'interférence S et la fonction de corrélation de paires ρ sont reliées par :

$$S(\mathbf{q}) - 1 = \text{TF}^{-\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}[\rho(\mathbf{r}) - \rho_0] \quad (\text{D.1})$$

où $\text{TF}^{-\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ représente la transformée de Fourier tridimensionnelle (relation (3.4)). Dans un milieu isotrope, S et ρ sont des fonctions unidimensionnelles liées par la transformée :

$$r[\rho(r) - \rho_0] = (2\pi^2)^{-1} \int_0^{\infty} q[S(q) - 1] \sin(qr) dq \quad (\text{D.2})$$

Si l'on prolonge $\rho(r)$ et $S(q)$ pour les réels négatifs en posant $\rho(r) = \rho(-r)$ et $S(q) = S(-q)$, on peut écrire :

$$\begin{aligned} r[\rho(r) - \rho_0] &= (4\pi^2 i)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} q[S(q) - 1] e^{+iqr} dq \\ &= (2\pi i)^{-1} \text{TF}^{+\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\{q[S(q) - 1]\} \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

où $\text{TF}^{+\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ représente la transformée de Fourier unidimensionnelle. Il suffit, pour établir (D.3), de remarquer que $q[S(q) - 1] \sin(qr)$ et $q[S(q) - 1] \cos(qr)$ sont paire et impaire respectivement. Les fonctions unidimensionnelles $r[\rho(r) - \rho_0]$ et $q[S(q) - 1]$ sont donc reliées entre elles par une transformée de Fourier.

Hypothèse de déplacements atomiques aléatoires et indépendants

Soit \mathbf{r}_i ($i = 1, \dots, N$) la position des atomes dans le réseau statique. Supposons qu'ils soient déplacés en $\mathbf{r}_i + \mathbf{u}_i$, où les \mathbf{u}_i sont aléatoires, indépendants et ont pour loi de probabilité $p(\mathbf{u})$. Si $\rho(\mathbf{r})$ est la fonction de corrélation de paires du réseau statique et ρ_T celle du réseau après les déplacements, on a alors la relation :

$$\rho_T(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) * p(\mathbf{r}) * p(-\mathbf{r}) \quad (\text{D.4})$$

où le symbole $*$ représente la loi de convolution. Cette relation est équivalente à la suivante :

$$\rho_T(\mathbf{r}) - \rho_0 = [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0] * p(\mathbf{r}) * p(-\mathbf{r}) \quad (D.5)$$

car ρ_0 fait intervenir des intégrales de p qui valent 1, p étant une distribution normée.

Notons $P(\mathbf{q})$ la transformée de Fourier de $p(\mathbf{r})$:

$$P(\mathbf{q}) = \text{TF}^{-\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} [p(\mathbf{r})] \quad (D.6)$$

En faisant l'hypothèse que p est symétrique ($p(\mathbf{r}) = p(-\mathbf{r})$), et puisque p est une fonction réelle, alors $P(\mathbf{q})P(-\mathbf{q}) = P(\mathbf{q})P^*(\mathbf{q}) = P^2(\mathbf{q})$. En utilisant la transformée de Fourier, la relation (D.5) implique :

$$S_T(\mathbf{q}) - 1 = P^2(\mathbf{q}) [S(\mathbf{q}) - 1] \quad (D.7)$$

Si $g(\mathbf{r})$ et $p(\mathbf{r})$ sont des fonctions isotropes, les fonctions intervenant dans la relation précédente le sont aussi, et l'on peut écrire :

$$S_T(q) - 1 = P^2(q) |S(q) - 1| \quad (D.8)$$

Notons $\pi(r)$ la transformée de Fourier unidimensionnelle de $P^2(q)$:

$$\pi(r) = \text{TF}^{+\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} [P^2(q)] \quad (D.9)$$

En utilisant la relation (D.3), on obtient :

$$r[\rho_T(r) - \rho_0] = \pi(r) * r[\rho(r) - \rho_0] \quad (D.10)$$

Dans cette expression, ρ_0 fait intervenir $\pi(r) * r$ qui est égale à r (cette égalité s'établit immédiatement en écrivant que l'intégrale de π est égale à $P^2(0)$ qui vaut 1, $P(0)$ étant la norme de $p(\mathbf{u})$). La relation (D.10) est donc équivalente à :

$$\begin{aligned} r\rho_T(r) &= \pi(r) * [r\rho(r)] \\ &= \int u\rho(u)\pi(r-u)du \end{aligned} \quad (D.11)$$

Cas d'une distribution gaussienne

Explicitons les résultats (D.8) et (D.11) dans le cas où la distribution $p(\mathbf{u})$ est gaussienne :

$$p(\mathbf{u}) = (\pi 2\sigma^2)^{-3/2} e^{-u^2/2\sigma^2} \quad (D.12)$$

D'où il découle :

Erratum (p.211):

$$P^2(k) = e^{-2k^2\sigma^2}$$

$$P^2(k) = e^{-k^2\sigma^2} \quad (D.13)$$

(pas de 2)

$$\pi(u) = (\pi 4\sigma^2)^{-1/2} e^{-u^2/4\sigma^2}$$

(D.14)

En remplaçant P^2 et π par leur valeur dans les expressions (D.8) et (D.9), nous retrouvons les relations (3.23) et (3.24).

Cas d'un alliage

Les résultats précédents se généralisent immédiatement au cas d'un alliage en utilisant les fonctions partielles ρ_{ij} et S_{ij} . On définit pour chaque type i d'atomes la distribution $p_i(\mathbf{u})$ des déplacements de ces atomes autour de leur position statique :

$$p_i(\mathbf{u}) = (\pi 2\sigma_i^2)^{-3/2} e^{-u^2/2\sigma_i^2} \quad (D.15)$$

Les grandeurs $P_{ij}^2(k)$ et $\pi_{ij}(u)$, maintenant définies pour chaque type de paires, s'expriment comme précédemment à l'aide des relations (D.13) et (D.14), mais avec cette fois :

$$2\sigma^2 = \sigma_i^2 + \sigma_j^2 \quad (D.16)$$

On peut alors déduire S_{ijT} et ρ_{ijT} des relations (D.8) et (D.11).

ANNEXE E

E. "BULLE" ET POLYEDRES DE VORONOÏ

Dans le paragraphe 5.2.2, nous avons défini une "bulle" dans un réseau de sites i ($i = 1, \dots, N$) comme une particule sphérique dont le rayon r est fonction de sa position et vaut :

$$r = \min(r_{ib})_{i=1, \dots, N} \quad (E.1)$$

où r_{ib} est la distance entre le site i et le centre de la bulle. r est donc la distance entre le centre de la bulle et le site le plus proche (c'est ce site qui, par sa présence, limite la taille de la bulle). Nous nous proposons de chercher pour quelles positions la bulle a (localement) son plus grand rayon.

Nous savons que la décomposition en polyèdres de Voronoï d'un réseau quelconque représente une décomposition totale de l'espace. Soit \mathbf{r}_b une position quelconque de la bulle. Cette position se trouve forcément dans (ou sur) le polyèdre de Voronoï d'un des sites du réseau : soit k ce site. Puisque le polyèdre de Voronoï délimite l'ensemble des points qui sont plus près de k que des autres sites, le rayon r de la bulle est d'après (E.1) égal à r_{kb} . De plus, si la position \mathbf{r}_b est intérieure (strictement) au polyèdre, il existe un voisinage de \mathbf{r}_b où toute position \mathbf{r}'_b est telle que $\min(r'_{ib}) = r'_{kb}$. Or, $r'_{kb} (= \|\mathbf{r}'_b - \mathbf{r}_k\|)$ est une fonction de \mathbf{r}'_b qui n'a pas de maximum. Il n'y a donc pas de maximum dans ce voisinage et \mathbf{r}_b n'en est pas un. Les maximums de r ne peuvent donc correspondre qu'à des points à la surface des polyèdres.

La surface des polyèdres de Voronoï est formée de faces délimitées par des polygones. Les points de ces faces strictement intérieurs aux polygones sont à égale distance de deux sites. Pour un tel point équidistant des sites k et ℓ , nous pouvons comme précédemment définir un voisinage sur cette face, dans lequel $\min(r_{ib}) = r_{kb} = r_{\ell b}$. Là encore, la fonction \min dans un tel voisinage n'a pas de maximums. Les maximums ne peuvent donc se trouver que sur les arêtes des polyèdres.

Le même raisonnement appliqué aux arêtes implique que les maximums ne peuvent être qu'aux extrémités de celles-ci. Donc, en conclusion : *les sommets de polyèdres de Voronoï sont les seuls points où le rayon de la bulle peut avoir (localement) une valeur maximum.*

Cherchons maintenant quels sont, parmi les sommets de Voronoï, ceux qui sont réellement des maximums et ceux qui ne le sont pas. Pour cela, considérons deux sommets A et B reliés par une arête de polyèdres de Voronoï. Chaque point de cette arête est équidistant de trois sites (soit k, ℓ, m leur numéro) et r vaut $r_{kb} = r_{\ell b} = r_{mb}$. Les extrémités A et B de cette arête sont en plus, chacune à égale distance d'un quatrième site, soit respectivement n et n' (figure E.1). Sur la droite portant l'arête A - B , la distance $r_{kb} (= r_{\ell b} = r_{mb})$ est minimum à l'intersection X de cette droite avec le plan P passant par k, ℓ et m , et elle augmente lorsque l'on s'éloigne de X . Nous savons (§ 2.3.1) que n et n' sont chacun d'un côté du plan P et deux cas peuvent se produire :

1) A et B sont du même côté de P : supposons, par exemple, que ce soit B qui se trouve entre A et X . Cela se produit lorsque B n'est pas à l'intérieur du tétraèdre $k\ell mn'$. Dans ce cas, en se déplaçant de B vers A , on s'éloigne de X et r augmente. B n'est donc pas un maximum. Un sommet de

polyèdre de Voronoï qui n'est pas à l'intérieur du tétraèdre formé par les quatre sites qui lui sont associés ne correspond pas à une position où le rayon de la bulle a une valeur maximum.

ii) A et B sont chacun d'un côté de P. Ils sont alors tous les deux susceptibles d'être un maximum. En effet, si l'on se déplace du point X vers A, c'est en A que r sera maximum. Si, pour toutes les faces du tétraèdre klmn, A est toujours du côté correspondant à l'intérieur du tétraèdre, alors A est bien un maximum local de r. Donc, en conclusion : *les maximums locaux du rayon r de la bulle correspondent aux sommets des polyèdres de Voronoï qui sont à l'intérieur de leur tétraèdre associé.*

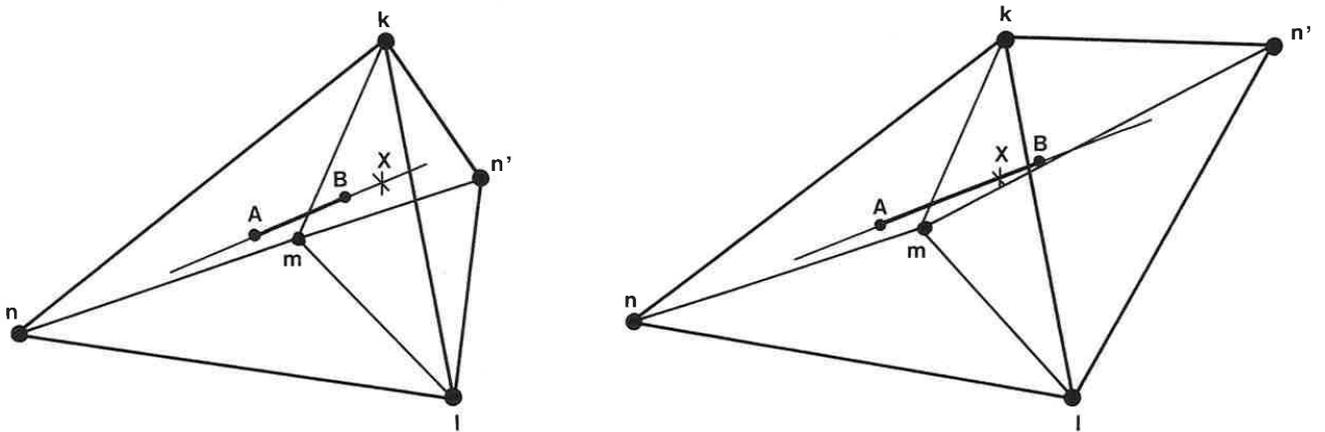


Figure E.1. A et B sont deux sommets d'un polyèdre de Voronoï reliés par une arête. A est équidistant des quatre sites du réseau k, l, m et n (klmn est le tétraèdre associé). B est équidistant des sites k, l, m et n'.

i) Dans le dessin de gauche, A est dans son tétraèdre associé, mais B n'est pas dans le sien : B ne correspond pas à un maximum pour le rayon r de la bulle.

ii) Dans le dessin de droite, A et B sont à l'intérieur de leur tétraèdre associé respectif et correspondent tous deux à des maximums pour r. Le point X correspond à la position col entre A et B.

ANNEXE F

F. DIFFUSION PAR UN MECANISME INTERSTITIEL DANS LE RESEAU CFC

Dans le cas général, le coefficient de diffusion D vaut :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2 \rangle / 6t \quad (F.1)$$

où $\langle r^2 \rangle$ représente la moyenne, sur N_c parcours, du carré des distances parcourues par la particule diffusante pendant le temps t. Considérons un réseau périodique de symétrie cubique sur lequel la particule effectue une marche aléatoire. Lorsque le nombre n de sauts tend vers l'infini, le temps t vaut $n\tau$ où τ est le temps moyen par saut et $\langle r^2 \rangle$ vaut nd^2 où d^2 est la distance carrée moyenne intersite. Le coefficient de diffusion vaut donc :

$$D = \frac{1}{6} \frac{d^2}{\tau} \quad (F.2)$$

Supposons que chaque site ait z voisins à la distance σ , et que pour passer d'un site à un autre la particule doive franchir une barrière d'énergie Q. La relation (5.10) donne l'expression du temps moyen τ sur un site qui, reporté dans la relation (F.2), donne l'expression classique du coefficient D :

$$D = \frac{v_0}{6} z \sigma^2 e^{-\beta Q} \quad (F.3)$$

Diffusion dans le réseau CFC en négligeant les tétraèdres

Dans le réseau CFC, les sites interstitiels stables sont les octaèdres (O), sites beaucoup plus grands que les tétraèdres (T). On néglige généralement l'influence des tétraèdres sur la diffusion, et l'on considère qu'un saut individuel se ramène au passage d'une fenêtre triangulaire (Δ) et peut se représenter par : $O \rightarrow \Delta \rightarrow O$. Un site octaédrique est voisin de douze octaèdres, et en appelant E_0 et E_Δ l'énergie de la particule respectivement dans l'octaèdre et au centre de la fenêtre triangulaire, l'expression de D devient :

$$D = 2v_0\sigma^2 e^{-\beta(E_\Delta - E_0)} \quad (F.4)$$

Diffusion dans le réseau CFC en tenant compte des tétraèdres

Nous allons calculer l'expression de D en tenant compte cette fois des tétraèdres. Même si les termes correctifs par rapport à la relation précédente sont, comme nous le verrons, effectivement négligeables, ce calcul est intéressant car il montre comment apparaît un écart à la loi d'Arrhénius (relation (F.3)) lorsqu'il existe différentes barrières d'énergie.

Si l'on détaille le saut d'un site octaédrique à un autre, il se décompose en $O \rightarrow \Delta \rightarrow T \rightarrow \Delta \rightarrow O$. Tous les sauts sont de ce type car un octaèdre n'a que des voisins T, et un tétraèdre que des voisins O. Ces considérations introduisent deux corrections à l'analyse précédente :

i) Il faut maintenant tenir compte non seulement du temps τ_0 passé dans l'octaèdre, mais également du temps τ_T passé dans le tétraèdre. Un octaèdre a huit voisins T et un tétraèdre quatre voisins O, d'où :

$$\tau_0 = [\nu_0 8 e^{-(E_\Delta - E_0)}]^{-1}$$

$$\tau_T = [\nu_0 4 e^{-(E_\Delta - E_T)}]^{-1}$$

ii) Par ailleurs, rien n'empêche la particule de se retrouver après un saut dans l'octaèdre de départ puisque celui-ci est un des voisins du tétraèdre intermédiaire. La longueur moyenne par saut est modifiée par rapport au cas précédent car : ou bien la distance parcourue est σ quand, à partir d'un octaèdre, la particule atteint un des douze octaèdres voisins, ou bien cette distance est nulle lorsque la particule revient à son point de départ :

$$d^2 = 12\sigma^2/13$$

En utilisant la relation (F.2), l'expression de D devient :

$$D = D_0 e^{-\beta Q} \times \frac{8}{13} [1 + 2 e^{\beta(E_0 - E_T)}]^{-1} \quad (F.5)$$

où

$$D_0 = 2\nu_0\sigma^2$$

$$Q = E_\Delta - E_0$$

L'expression de D comporte un terme supplémentaire par rapport à la loi d'Arrhénius. Ce terme est responsable d'une courbure lorsque l'on trace $\text{Log}(D)$ en fonction de $1/T$. Le facteur $8/13$ entraîne un petit décalage vertical de l'ensemble de la courbe.

Valeurs numériques

Nous considérons un réseau CFC d'atomes qui interagissent avec le potentiel fer-fer ϕ_J de Johnson (§ 1.4.1). La distance interatomique σ est alors égale à $r_0 (= 2,6166 \text{ \AA})$ qui est la position du minimum de ϕ_J . Pour calculer les énergies de cols et de puits, nous utilisons l'interaction carbone-fer définie par les relations (5.17) et (5.18) (potentiel de "bulle"). Les distances du centre des octaèdres, tétraèdres et faces triangulaires aux atomes les plus proches sont respectivement : $r_0 = \sigma/\sqrt{2}$, $r_T = \sigma\sqrt{3/8}$ et $r_\Delta = \sigma/\sqrt{3}$. L'énergie d'activation $Q = E_\Delta - E_0$ vaut $0,788\alpha \text{ eV}$, où α est le facteur multiplicatif des énergies que nous avons introduit dans la relation (5.18). Nous ajustons α pour que l'énergie d'activation Q soit égale à celle de la diffusion de l'atome de carbone dans le fer γ [513], c'est-à-dire :

$$Q = 1,34 \text{ eV}$$

d'où la valeur $\alpha = 1,7$ et l'expression de D :

$$D = 1,369 \cdot 10^{-6} e^{-1,34/kT} \times \frac{8}{13} [1 + 2 e^{-0,75/kT}]^{-1}$$

où les énergies sont en eV et D en m^2/s . ν_0 est pris égal à $10^{13} s^{-1}$. La figure F.1 qui représente $\log(D)$ en fonction de $1/T$, montre que la courbure n'est visible qu'à des températures très élevées (où le cristal n'existe plus). Remarquons que l'analyse en terme d'énergies de puits et de cols n'est qu'une modélisation du processus de diffusion interstitiel. Tenir compte des tétraèdres consiste simplement à conduire jusqu'au bout cette modélisation, mais leur influence est très faible et on ne peut pas affirmer que le fait de les prendre en considération corresponde davantage à la réalité.

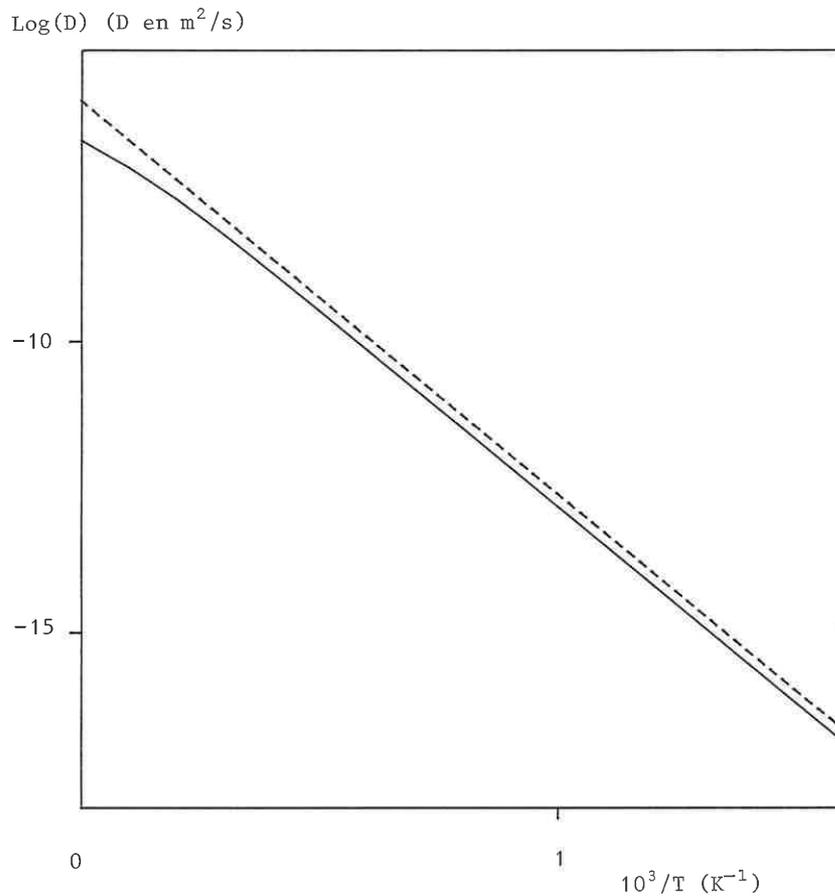


Figure F.1. Coefficient de diffusion D en fonction de la température, pour un atome de carbone dans le réseau CFC : la droite pointillée et la courbe continue correspondent respectivement aux calculs de D, sans tenir compte et en tenant compte des tétraèdres. La valeur de l'énergie d'activation est la valeur expérimentale pour le carbone dans le fer γ .

ANNEXE G

G. MODELES SIMPLIFIES D'EVOLUTION DE LA DENSITE AVEC LA CONCENTRATION

Un alliage $A_{1-x}B_x$ amorphe peut toujours se décomposer en une assemblée de tétraèdres en utilisant la décomposition de Voronoï ou de plans radicaux (§ 6.2.3). Les atomes forment les sommets de ces tétraèdres, et il existe donc cinq types de tétraèdres : AAAA, AAAB, AABB, ABBB et BBBB. Nous faisons l'approximation suivante : tous les tétraèdres ont des côtés dont la longueur correspond à la nature des atomes qui sont à leurs extrémités : a pour les côtés AA, b pour BB et c pour AB. Dans le cas des alliages $Pd_{1-x}Si_x$ étudiés dans le chapitre 6, nous choisissons :

$$a = \alpha r_{PdPd}, \quad b = \alpha r_{SiSi}, \quad c = \alpha r_{PdSi}$$

où r_{ij} est la position du minimum du potentiel de paire entre i et j et α est ajusté de manière à reproduire la densité du modèle monoatomique ($x = 0$ ou $x = 1$).

Notons $\alpha\beta$ les tétraèdres dont les sommets sont formés de α atomes A et β atomes B. Les cinq types de tétraèdres ont les volumes suivants :

$$V_{4_0} = a^3/(6\sqrt{2})$$

$$V_{0_4} = b^3/(6\sqrt{2})$$

$$V_{3_1} = (a^2/4)\sqrt{(c^2/3) - (a^2/9)}$$

$$V_{1_3} = (b^2/4)\sqrt{(c^2/3) - (b^2/9)}$$

$$V_{2_2} = (ab/6)\sqrt{c^2 - \frac{a^2 + b^2}{4}}$$

En faisant des hypothèses sur la répartition des différents tétraèdres, nous pouvons déduire le volume moyen par atome V , et donc la densité atomique ρ_0 .

Le calcul du nombre de tétraèdres pouvant être répartis autour de chaque type d'atomes nécessite de tenir compte des angles solides des différents tétraèdres. Introduisons les notations $\Omega_{\alpha\beta, i}$ pour l'angle solide sur le sommet de type i du tétraèdre $\alpha\beta$.

Nous allons considérer deux distributions différentes de tétraèdres, l'une correspondant à un désordre total, l'autre à un ordre donné. Nous raisonnons sur des nombres moyens par atome.

G.1. Densité pour une répartition de tétraèdres correspondant à un désordre total

Soit N et M le nombre de tétraèdres autour des atomes A et B respectivement ; $N_{\alpha\beta}$ et $M_{\alpha\beta}$ sont du type $\alpha\beta$. Nous faisons l'hypothèse que les différents atomes voisins d'un atome donné sont disposés de façon complètement aléatoire et désordonnée les uns par rapport aux autres. De ce fait, la population des différents types de tétraèdres autour de A et de B se décompose de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 N_{40} &= (1-y_A)^3 N & ; & & M_{40} &= 0 \\
 N_{31} &= 3(1-y_A)^2 y_A N & ; & & M_{31} &= (1-y_B)^3 M \\
 N_{22} &= 3(1-y_A) y_A^2 N & ; & & M_{22} &= 3(1-y_B)^2 y_B M \\
 N_{13} &= y_A^3 N & ; & & M_{13} &= 3(1-y_B) y_B^2 M \\
 N_{04} &= 0 & ; & & M_{04} &= y_B^3 M
 \end{aligned} \tag{G.1}$$

où Y_A et Y_B sont les concentrations locales d'atomes B autour de A et B respectivement. On détermine les relations qui les lient à la concentration x de l'alliage en comptant tous les tétraèdres de type $\alpha\beta$ de l'alliage, d'une part autour des atomes A et, d'autre part, autour des atomes B. On obtient ainsi trois relations du type :

$$(1-x)N_{\alpha\beta/\alpha} = xM_{\alpha\beta/\beta} \tag{G.2}$$

dont deux seulement sont indépendantes et équivalentes à :

$$y_A = y_B \tag{G.3}$$

$$x = \frac{y_A}{(M/N) + y_A [1 - (M/N)]} \tag{G.4}$$

La somme des angles solides des N tétraèdres autour de A et celle des M tétraèdres autour de B vaut 4π . D'où les expressions de N et M :

$$N = 4\pi / [(1-y_A)^3 \Omega_{40,A} + 3y_A(1-y_A)^2 \Omega_{31,A} + 3y_A^2(1-y_A) \Omega_{22,A} + y_A^3 \Omega_{13,A}] \tag{G.5}$$

$$M = 4\pi / [(1-y_A)^3 \Omega_{31,B} + 3y_A(1-y_A)^2 \Omega_{22,B} + 3y_A^2(1-y_A) \Omega_{13,B} + y_A^3 \Omega_{04,B}]$$

Si l'on somme sur tous les atomes le volume des tétraèdres autour de chaque atome, chaque tétraèdre est considéré quatre fois, c'est-à-dire une fois par sommet. Le volume moyen par atome, V , s'écrit donc :

$$V = \frac{1}{4} [(1-x)(N_{40}V_{40} + N_{31}V_{31} + N_{22}V_{22} + N_{13}V_{13}) + x(M_{31}V_{31} + M_{22}V_{22} + M_{13}V_{13} + M_{04}V_{04})] \tag{G.6}$$

En utilisant les formules (G.1) à (G.6), on obtient V et x paramétrés par y_A et donc la courbe $\rho_0(x) = 1/V$. Le développement limité au premier ordre en x de $V(x)$ s'écrit :

$$V(x) = \frac{\pi V_{40}}{\Omega_{40,A}} + x \left[\frac{4\pi V_{31}}{\Omega_{31,B}} - \frac{\pi V_{40}}{\Omega_{40,A}} \left(1 + 3 \frac{\Omega_{31,A}}{\Omega_{31,B}} \right) \right] + \dots \quad (G.7)$$

G.2. Densité dans le cas où seuls existent des tétraèdres de types AAAA et AAAB

Nous faisons ici l'hypothèse que les atomes B ne sont jamais voisins entre eux, c'est-à-dire qu'il n'existe que des tétraèdres AAAA et AAAB. Bien entendu, aux fortes concentrations x, des atomes B sont forcément voisins d'autres atomes B et cette hypothèse n'est plus plausible. Nous verrons à partir de quelle concentration cela se produit.

a) Puisqu'un atome B n'a que des voisins A, tous les tétraèdres autour de B sont du type AAAB. Leur nombre M_{31} vaut :

$$M_{31} = 4\pi/\Omega_{31,B} \quad (G.8)$$

b) Autour d'un atome A, il y a N_{31} tétraèdres AAAB et N_{40} tétraèdres AAAA. N_{31} est relié à M_{31} par la relation (G.2) qui implique :

$$N_{31} = \frac{3x}{1-x} \times (4\pi/\Omega_{31,B}) \quad (G.9)$$

Du fait qu'autour de A la somme des angles solides fait 4π , il découle :

$$N_{40} = \frac{4\pi}{\Omega_{40,A}} \left[1 - \frac{3x}{1-x} \frac{\Omega_{31,A}}{\Omega_{31,B}} \right] \quad (G.10)$$

Notons que $N_{40} = 0$ pour la valeur limite :

$$x_{\ell} = \Omega_{31,B} / (\Omega_{31,B} + 3\Omega_{31,A}) \quad (G.11)$$

Cette valeur correspond au seuil à partir duquel on ne peut plus augmenter x sans faire apparaître de B voisins. Elle vaut 0,3742 dans le cas des valeurs numériques que nous avons utilisées pour rendre compte de l'alliage palladium-silicium.

c) Le volume moyen par atome s'écrit :

$$V = \frac{1}{4} [(1-x)(N_{40}V_{40} + N_{31}V_{31}) + xM_{31}V_{31}] \quad (G.12)$$

d'où :

$$V(x) = \frac{\pi V_{40}}{\Omega_{40,A}} + x \left[\frac{4\pi V_{31}}{\Omega_{31,B}} - \frac{V_{40}\pi}{\Omega_{40,A}} \left(1 + 3 \frac{\Omega_{31,A}}{\Omega_{31,B}} \right) \right] \quad (G.13)$$

Le volume moyen par atome varie donc linéairement avec x dans le cas du type d'ordre que nous venons de décrire. Son expression est égale au développement au premier ordre en x de $V(x)$ dans le cas du désordre total (cf. relation (G.7)).

ANNEXE H

H. LISTE DES PUBLICATIONS PERSONNELLES

Simulation of a reproducible model of metallic glasses by hard-sphere relaxation

F. LANÇON, L. BILLARD, J. LAUGIER, A. CHAMBEROD
J. Phys. F : Met. Phys. 12 (1982) 259-268

Numerical simulation of metallic amorphous structure

F. LANÇON, L. BILLARD, A. CHAMBEROD
Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981) 279-282

On the neighbours in a simulated amorphous structure

L. BILLARD, F. LANÇON, A. CHAMBEROD
J. of Non-Cryst. Solids 51 (1982) 291-300

Non-crystalline structures in a Lennard-Jones potential

F. LANÇON, L. BILLARD, A. CHAMBEROD, B. DREYFUS
Solid State Communications 44 (1982) 271-273

Evidence for carbon mobility in the amorphous alloy $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ from magnetic anisotropy measurements

W. CHAMBRON, F. LANÇON, A. CHAMBEROD
J. Physique - LETTRES 43 (1982), L-55 - L-58

Kinetics of induced uniaxial magnetic anisotropy rotation in some amorphous ferromagnetic alloys

W. CHAMBRON, F. LANÇON, A. CHAMBEROD
J. of Magnetism and Magnetic Materials 26 (1982) 147-152

La structure du coeur des dislocations dans le silicium CZ étudiée par microscopie électronique.

A. BOURRET, J. DESSEAUX-THIBAUT, F. LANÇON
J. de Phys. Colloque C4, 44 (1983) C4-15 - C4-24

A controversial problem : modified Ising model in a random field

J. VILLAIN, B. SEMERIA, F. LANÇON, L. BILLARD
J. of Phys. C : Solid State Phys. 16 (1983) 6153-6178

Structural description of a metallic glass model

F. LANÇON, L. BILLARD, A. CHAMBEROD
J. Phys. F : Metal Phys. 14 (1984) 579-591

On the Mössbauer effect in metallic glasses

L. BILLARD, F. LANÇON, B. RODMACQ, A. CHAMBEROD
J. Phys. F : Metal. Phys. 14 (1984) 555-564

Topological and chemical ordering of a two-atoms simulated Amorphous Structure

F. LANÇON, L. BILLARD, A. CHAMBEROD
J. of Non-Cryst. Solids 61 & 62 (1984) 541-546

Carbon Migration in the amorphous alloy $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ as studied by magnetic anisotropy measurements

W. CHAMBRON, F. LANÇON, A. CHAMBEROD
J. of Non-Cryst. Solids 61 & 62 (1984) 895-900

Simulation of an interstitial diffusion in an amorphous structure

F. LANÇON, L. BILLARD, W. CHAMBRON, A. CHAMBEROD
soumis à J. Phys. F : Metal Phys.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION GENERALE

- [000] D. ADAMS
Le dernier restaurant avant la fin du monde (Editions Denoël, 1982).
- [001] J.M. DAWSON
Rev. Mod. Phys. **55** (1983) 403-447.
- [002] J.L. FINNEY
Nature **266** (1977) 309-314.
- [003] G.S. CARGILL III
J. Appl. Phys. **41** (1970) 2248-2250.
- [004] C.H. BENNETT
J. Appl. Phys. **43** (1972) 2727-2734.
- [005] J.L. FINNEY
Materials Sci. Eng. **23** (1976) 199-205.
- [006] D.S. BOUDREAUX et J.M. GREGOR
[a] J. Appl. Phys. **48** (1977) 152-158.
[b] J. Appl. Phys. **48** (1977) 5057-5061.
- [007] J.F. SADOE
J. of Non-Cryst. Sol. **44** (1981) 1-16.
- [008] M. KLEMAN, J.F. SADOE
J. de Phys. Lettres **40** (1979) L569-L574.
- [009] J.F. SADOE, R. MOSSERI
Phil. Mag. B **45** (1982) 467-483.
- [010] M. KLEMAN
[a] J. de Physique **43** (1982) 1389-1396.
[b] J. de Physique Lettres **44** (1983) L295-L302.
- [011] L.v. HEIMENDAHL
J. Phys. F : Metal Phys. **5** (1975) L141-L145.
- [012] D.C. KOSKENMAKI
Mater. Sci. Eng. **23** (1976) 207-210.
- [013] J.A. BARKER, M.R. HOARE, J.L. FINNEY
Nature **257** (1975) 120-122.
- [014] R. YAMAMOTO, H. MATSUOKA, M. DOYAMA
[a] J. Phys. F : Metal Phys. **7** (1977) L243-L246.
[b] Physics Letters **64A** (1978) 457-459.
[c] Phys. Stat. Sol. (a) **51** (1979) 163-172.
[d] R. YAMAMOTO, T. MIHARA, K. TAIRA, M. DOYAMA
Physics Letters **70A** (1979) 41-43.
[e] R. YAMAMOTO, T. MIHARA, M. DOYAMA
Phys. Soc. Japan, Letters **45** (1978) 1421-1422.
[f] R. YAMAMOTO, K. HAGA, H. SHIBUTA, M. DOYAMA
J. Phys. F : Metal Phys. **8** (1978) L179-L182.
[g] R. YAMAMOTO, K. HAGA, T. MIHARA, M. DOYAMA
J. Phys. F : Metal Phys. **10** (1980) 1389-1399.
- [015] [a] C.H. BENNETT, P. CHAUDHARI, V. MORUZZI, P. STEINHARDT
Phil. Mag. A **40** (1979) 485-495.
[b] P. CHAUDHARI, A. LEVI, P. STEINHARDT
Phys. Rev. Letters **43** (1979) 1517-1520.
[c] P. STEINHARDT, P. CHAUDHARI
Phil. Mag. A **44** (1981) 1375-1381.
[d] P. CHAUDHARI, P. STEINHARDT
Phil. Mag. A **46** (1982) 25-30.

- [c] L.T. SHI, P. CHAUDHARI
Phys. Rev. Letters **51** (1983) 1581-1583.
- [016] [a] Y. ISHJI, T. FUJIWARA
J. Phys. F : Metal Physics **10** (1980) 2125-2136.
[b] T. FUJIWARA
J. Phys. F : Metal Phys. **12** (1982) 661-675.
- [017] W.B. STRETT, H.J. RAVECHE, R.D. MOUNTAIN
J. Chem. Phys. **61** (1974) 1960-1969.
- [018] [a] H.R. WENDT, F.F. ABRAHAM
Phys. Rev. Letters **41** (1978) 1244-1246.
[b] F.F. ABRAHAM
J. Chem. Phys. **72** (1980) 359-365.
- [019] J.L. FINNEY
Diffraction Studies of Non-Crystalline Substances (Eds. I. Hargettai et
W.J. Orville-Thomas ; Elsevier Scientific Publishing Company ; 1981) p. 439.
- [020] F. CYROT-LACKMANN
Phys. Rev. B **22** (1980) 2744-2748.
- [021] L.B. DAVIES, P.J. GRUNDY, S.S. NANDRA
J. de Physique - Colloque **36** (1975) C2-59 - C2-64.
- [022] T. ICHIKAWA
Phys. Stat. Sol. (a) **19** (1973) 707-716.
- [023] J.M. DUBOIS
Thèse d'Etat, Nancy (1981).
- [024] A.C. WRIGHT, G.A.N. CONNELL, J.W. ALLEN
J. Non-Cryst. Solids **42** (1980) 509-524.
- [025] J.P. GASPARD
J. de Physique - Colloque **35** (1974) C4-127 - C4-130.
- [026] S.N. KHANNA, F. CYROT-LACKMANN
Phys. Rev. B **21** (1980) 1412-1416.
- [027] J.J. REHR, R. ALBEN
Phys. Rev. B **16** (1977) 2400-2407.
- [028] L. BILLARD, F. LANÇON, B. RODMACQ, A. CHAMBEROD
J. Phys. F : Met. Phys. **14** (1984) 555-564.
- [029] R. FLETCHER et C.M. REEVES
Comp. J. **7** (1964) 149-154.

CHAPITRE 1

- [101] G.S. CARGILL III
J. of Applied Physics **41** (1970) 12-29.
- [102] B. GOLDING, B.G. BAGLEY et F.S.L. HSU
Physical Review Letters **29** (1972) 68-70.
- [103] G.D. SCOTT, D.M. KILGOUR
J. Phys. D : Applied Physics **2** (1969) 853-869.
- [104] J.L. FINNEY
Proc. R. Soc. **A319** (1970) 479-493.
- [105] W.L. JOHNSON, A.R. WILLIAMS
Phys. Rev. B **20** (1979) 1640-1655.
- [106] P.H. GASKELL
Acta Metall. **29** (1981) 1203-1211.

- [107] L. MICHEL
Physics of defects, Les Houches Session XXXV, éds. R. Balian, M. Kléman, J.P. Poirier
(North-Holland, Amsterdam 1980) p. 369.
- [108] D. WEAIRE, M.F. ASHBY, J. LOGAN, M.J. WEINS
Acta Metall. **19** (1971) 779-788.
- [109] R.A. JOHNSON
Physical Review **134** (1964) A1329-A1336.
- [110] J.E. LENNARD-JONES
Proc. R. Soc. **A106** (1924) 463.
- [111] M.R. HOARE et P. PAL
[a] Nature Physical Science **230** (1971) 5-8.
[b] Adv. Phys. **20** (1971) 161-196.
[c] Nature Physical Science **236** (1972) 35-37.
[d] Journal of Crystal Growth **17** (1972) 77-96.
- [112] T. ICHIKAWA
Phys. Status Solidi **a29** (1975) 293-302.
- [113] J. BLETRY
Thèse d'Etat - Grenoble (1979).
- [114] A.L. MACKAY
Acta Cryst. **15** (1962) 916-918.
- [115] M. HOARE
Annals New York Academy of Sciences **279** (1976) 186-207.
- [116] A. RAHMAN
Physical Review **136** (1964) A405-A411.
- [117] F. LADO
J. Chem. Phys. **75** (1981) 5461-5463.
- [118] H.C. ANDERSEN
J. Chem. Phys. **72** (1980) 2384-2393.
- [119] J.M. HAILE et H.W. GRABEN
J. Chem. Phys. **73** (1980) 2412-2419.
- [120] D. FINCHAM
Computer Physics Communications **21** (1980) 247-256.
- [121] [a] J.L. LEBOWITZ, J.K. PERCUS et L. VERLET
Physical Review **153** (1967) 250-254.
[b] L. VERLET
Physical Review **159** (1967) 98-103.
[c] L. VERLET
Physical Review **165** (1968) 201-214.
[d] D. LEVESQUE et L. VERLET
Physical Review A **2** (1970) 2514-2528.
[e] D. LEVESQUE, L. VERLET et J. KÜRKIJARVI
Physical Review A **7** (1973) 1690-1700.
- [122] D. FINCHAM et D.M. HEYES
Chemical Physics **78** (1983) 425-441.
- [123] A. RAHMAN, M.J. MANDELL et J.P. McTAGUE
J. Chem. Phys. **64** (1976) 1564-1568.
- [124] W. DAMGAARD KRISTENSEN
J. of Non-Crystalline Solids **21** (1976) 303-318.
- [125] J.N. CAPE et L.V. WOODCOCK
J. Chem. Phys. **72** (1980) 976-985.

- [126] P.J. STEINHARDT, D.R. NELSON et M. RONCHETTI
Physical Review Letters **47** (1981) 1297-1300.
- [127] Y. HIWATARI
[a] J. of the Physical Society of Japan **47** (1979) 733-739.
[b] J. Phys. C : Solid St. Phys. **13** (1980) 5899-5910.
[c] J. Chem. Phys. **76** (1982) 5502-5507.
- [128] M. TANAKA
[a] J. of the Physical Society of Japan **51** (1982) 3802-3809.
[b] J. of the Physical Society of Japan **52** (1983) 1270-1277.
[c] J. of the Physical Society of Japan **52** (1983) 2046-2052.
- [129] R. YAMAMOTO, H. MATSUOKA et M. DOYAMA
Phys. Stat. Sol. (a) **45** (1978) 305-314.
- [130] K. MAEDA et S. TAKEUCHI
J. Phys. F : Metal Phys. **8** (1978) L283-L288.
- [131] D. SROLOVITZ, K. MAEDA, V. VITEK et T. EGAMI
Phil. Mag. A **44** (1981) 847-866.
- [132] C.H. BENNETT, P. CHAUDHARI, V. MORUZZI et P. STEINHARDT
Phil. Mag. **A40** (1979) 485-495.
- [133] E.H. BRANDT et H. KRONMÜLLER
Phys. Letters **A93** (1983) 344-346.
- [134] A. CHAMBEROD, W. CHAMBRON et J. HILLAIRET
Les amorphes métalliques (Aussois, 1983), à paraître aux Editions de Physique.

CHAPITRE 2

- [201] N. RIVIER
[a] J. de Physique C9 **43** (1982) C9-91-C9-95.
[b] Topological Structure of Glasses (1983), TMS-AIME publ., V. Vitek éd.
[c] Phil. Mag B **47** (1983) L45-L49.
- [202] H.J. FROST
Acta Metall. **30** (1982) 889-904.
- [203] J.L. FINNEY et J. WALLACE
J. of Non-Cryst. Solids **43** (1981) 165-187.
- [204] E.J.W. WHITTAKER
J. of Non-Cryst. Solids **28** (1978) 293-304.
- [205] M. AHMADZADEH et B. CANTOR
J. of Non-Cryst. Solids **43** (1981) 189-219.

CHAPITRE 3

- [301] C.N.J. WAGNER
J. of Non-Cryst. Sol. **31** (1978) 1-40.
- [302] J.-P. LAURIAT
Thèse, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay (1979).
- [303] [a] C.N.J. WAGNER et H. RUPPERSBERG
Atomic Energy Review **1** (1981) 101-141.
[b] H. RUPPERSBERG et C.N.J. WAGNER
J. of Non-Cryst. Sol. **55** (1983) 165-168.
- [304] P. MANGIN
Les amorphes métalliques, à paraître aux Editions de Physique (Aussois, 1983).
- [305] T.E. FABER et J.M. ZIMAN
Phil. Mag. **11** (1965) 153.

- [306] L.V. AZAROFF, R. KAPLOW, N. KATO, R.J. WEISS, A.J.C. WILSON et R.A. YOUNG
X-Ray Diffraction (Mc Graw-Hill, New York, 1974) p. 122-126.
- [307] A.B. BHATIA et D.E. THORNTON
Phys. Review B **2** (1970) 3004-3012.
- [308] H.P. KLUG et L.E. ALEXANDER
X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, édité par
J. Wiley et Sons (seconde édition, 1974) p. 791.
- [309] F. HAJDU et G. PALINKAS
J. of Appl. Cryst. **5** (1972) 395-401.
- [310] International Tables for X-Ray Crystallography,
éditées par J.A. Ibers et W.C. Hamilton, volume **IV** (1974) p. 71 et 99-102.
- [311] [a] D.T. CROMER et J.B. MANN
J. of Chem. Phys. **47** (1967) 1892-1893.
[b] D.T. CROMER
J. of Chem. Phys. **50** (1969) 4857-4859.
- [312] N. NORMAN
Acta Cryst. **10** (1957) 370-373.
- [313] S. ERGUN, J. BAYER et W.V. BUREN
J. of Appl. Phys. **38** (1967) 3540-3544.
- [314] G.S. CARGILL
J. of Appl. Cryst. **4** (1971) 277-283.
- [315] C. JANOT
Les amorphes métalliques, à paraître aux Editions de Physique (Aussois, 1983).
- [316] R. LOVELL, G.R. MITCHELL et A.H. WINDLE
Acta Cryst. **A35** (1979) 598-603.
- [317] B.E. WARREN et R.L. MOZZI
J. Appl. Cryst. **8** (1975) 674-677.
- [318] A. GUINIER
Théorie et technique de la radiocristallographie, édité par Dunod (Paris) 2^{ème} édition
(1956) p. 513-516.
- [319] [a] P.K. LEUNG et J.G. WRIGHT
Phil. Mag. **30** (1974) 185-194.
[b] Phil. Mag. **30** (1974) 995-1008.

CHAPITRE 4

- [401] P. FOURNIER
Ecole sur les amorphes métalliques (Aussois, 1983), à paraître aux Editions de Physique.
- [402] J. PEREZ, F. FOUQUET et G. LORMAND
Ecole sur les amorphes métalliques (Aussois, 1983), à paraître aux Editions de Physique.
- [403] J.W. MARTIN
[a] J. Phys. C : Solid State Phys. **8** (1975) 2837-2857.
[b] J. Phys. C : Solid State Phys. **8** (1975) 2858-2868.
- [404] R.A. JOHNSON
[a] Physical Review B **6** (1972) 2094-2100.
[b] Physical Review B **9** (1974) 1304-1308.
[c] Physical Review B **23** (1981) 5617-5618.
La première des trois références comporte une présentation incorrecte de l'invariance par rotation de l'énergie. Les calculs sont repris correctement dans la deuxième référence.
La troisième est une réponse à :
M.M. SHUKLA
Physical Review B **23** (1981) 5615-5616.

- [405] Z.S. BAŞINKI, M.S. DUESBERRY et R. TAYLOR
Can. J. Phys. **49** (1971) 2160.
- [406] T. EGAMI, K. MAEDA et V. VITEK
Phil. Mag. A **41** (1980) 883-901.
- [407] T. EGAMI, K. MAEDA, D. SROLOVITZ et V. VITEK
J. de Phys. C8 **41** (1980) C8-272-C8-275.
- [408] D. SROLOVITZ, K. MAEDA, V. VITEK et T. EGAMI
Phil. Mag. A **44** (1981) 847-866.
- [409] D. SROLOVITZ, T. EGAMI et V. VITEK
Physical Review B **24** (1981) 6936-6944.
- [410] T. EGAMI et D. SROLOVITZ
J. Phys. F : Met. Phys. **12** (1982) 2141-2163.
- [411] V. VITEK
Les Houches (Avril 1982) : Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials (édité par B. Escaig et C. G'sell ; Les Editions de Physique) p. 143-161.
- [412] T. EGAMI
J. of Materials Science **13** (1978) 2587-2599.
- [413] K. MAEDA et S. TAKEUCHI
J. Phys. F : Met. Phys. **12** (1982) 2767-2781.
- [414] D. WEAIRE, M.F. ASHBY, J. LOGAN et M.J. WEINS
Acta Metallurgica **19** (1971) 779-788.
- [415] K. FUCHS
Proc. Roy. Soc. A **153** (1936) 622-639.
- [416] C.S.G. COUSINS
Proc. Phys. Soc. **91** (1967) 235-247.
- [417] A.S. NOWICK et B.S. BERRY
Anelastic relaxation in crystalline solids, Academic Press, New York (1972) p. 137.
- [418] C.A. PAMPILLO et H.S. CHEN
Materials Science and Engineering **13** (1974) 181-188.

CHAPITRE 5

- [501] M. AHMADZADEH et B. CANTOR
Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981) 591-594.
- [502] Y. LIMOGÉ, G. BREBEC et Y. ADDA
Proc. of the European Conf. on Diffusion (Lake Balaton, Hungary, Sept. 1982).
- [503] B. CANTOR et R.W. CAHN
Amorphous Metallic Alloys, édité par F.E. Luborsky (London, Butterworth, 1983), à paraître.
- [504] R. KIRCHHEIM, F. SOMMER et G. SCHLUCKEBIER
Acta Met. **30** (1982) 1059.
- [505] W. CHAMBRON et A. CHAMBEROD
[a] Solid State Commun. **33** (1980) 157-159.
[b] J. Phys. C5 **10** (1981) C5-511-C5-516.
[c] Solid State Commun. **35** (1980) 61-64.
- [506] W. CHAMBRON, F. LANÇON et A. CHAMBEROD
J. of Magnetism and Magnetic Materials **26** (1982) 147-152.
- [507] E. ADLER et C. RADELOFF
J. Appl. Phys. **40** (1969) 1526.

- [508] A. CAPLAIN et W. CHAMBRON
Phys. Status Solidi (a) **52** (1979) 299.
- [509] A. CAPLAIN
Thèse (Grenoble - 1978).
- [510] T. ANAGNOSTOPOULOS
Thèse (Grenoble - 1968).
- [511] R.A. JOHNSON, G.J. DIENES et A.C. DAMASK
Acta Metallurgica **12** (1964) 1215-1224.
- [512] R.A. JOHNSON
Phys. Rev. B **5** (1972) 1642-1643.
- [513] G. CHAUDRON
Monographies sur les métaux de haute pureté, tome I (édité par Masson, 1972) p. 289-292.
- [514] F. JAMES
Rep. Prog. Phys. **43** (1980) 1145-1190.
- [515] S. KIRKPATRICK
Rev. Mod. Phys. **45** (1973) 574-588.
- [516] J.W. ESSAM
Rep. Prog. Phys. **43** (1980) 833-912.

CHAPITRE 6

- [601] J.F. SADOE, J. DIXMIER et A. GUINIER
J. of Non-Cryst. Solids **12** (1973) 46-60.
- [602] [a] L. von HEIMENDAHL
J. Phys. F : Metal Phys. **9** (1979) 161-169.
[b] J. HAFNER et L. von HEIMENDAHL
Phys. Rev. Letters **42** (1979) 386-389.
[c] J. HAFNER
Topics in Applied Physics : Glassy Metals I **46** (édité par H.-J. Güntherodt et H. Beck, 1981) 93-140 et 261-262.
- [603] [a] D.S. BOUDREAUX
Phys. Rev. B **18** (1978) 4039-4047.
[b] H.J.F. JANSEN, D.S. BOUDREAUX et H. SNIJDERS
Phys. Rev. B **21** (1980) 2274-2277.
- [604] D.S. BOUDREAUX et H.J. FROST
Phys. Rev. B **23** (1981) 1506-1516.
- [605] [a] T. FUJIWARA et Y. ISHII
J. Phys. F : Metal Phys. **10** (1980) 1901-1911.
[b] T. FUJIWARA, H.S. CHEN et Y. WASEDA
J. Phys. F : Metal Phys. **11** (1981) 1327-1333.
- [606] S. KOBAYASHI, K. MAEDA et S. TAKEUCHI
[a] J. Phys. Soc. Japan **48** (1980) 1147-1152.
[b] Japanese J. Applied Phys. **19** (1980) 1033-1037.
[c] Acta Met. **28** (1980) 1641-1652.
- [607] R. HARRIS et L.J. LEWIS
[a] Phys. Rev. B **25** (1982) 4997-5006.
[b] J. Phys. F : Met. Phys. **13** (1983) 1359-1367.
[c] Phil. Mag. A **48** (1983) L27-L31.
- [608] P.H. GASKELL
[a] J. of Non-Cryst. Sol. **32** (1979) 207-224.
[b] J. Phys. C : Solid State Phys. **12** (1979) 4337-4368.
[c] Proc. of the Fourth Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981) 247-252.

- [609] P.H. GASKELL
[a] Nature **289** (1981) 474-476.
[b] Acta Met. **29** (1981) 1203-1211.
- [610] D.E. POLK
Acta Met. **20** (1972) 485-491.
- [611] G.S. CARGILL III
Solid State Physics ; éd. H. Ehrenreich, F. Seitz et D. Turnbull, **30** (1975) 227-320.
- [612] J.F. SADOE et J. DIXMIER
The Structure of Non-Crystalline Materials (édité par P.H. Gaskell ; Taylor & Francis LTD, London 1977) 85-88.
- [613] K. SUZUKI, T. FUKUNAGA, M. MISAWA et T. MASUMOTO
Materials Science and Engineering **23** (1976) 215-218.
- [614] J.M. DUBOIS et G. LE CAER
J. de Physique C9 **43** (1982) C9-67-C9-74.
- [615] J.L. FINNEY
Amorphous Metallic Alloys ; édité par F.E. Luborsky (Butterworths Monographs - 1983) 42-57.
- [616] B.J. GELLATLY et J.L. FINNEY
J. of Non-Crystalline Solids **50** (1982) 313-329.
- [617] ARCHIMEDE
(287 ?-212 av. J.C.) Travaux concernant les polyèdres semi-réguliers perdus probablement dans le grand incendie d'Alexandrie.
- [618] J.D. BERNAL
[a] Proc. R. Soc. **A280** (1964) 299.
[b] Nature **185** (1960) 68-70.
- [619] D. TURNBULL
Scripta Metall. **11** (1977) 1131-1136.
- [620] W.L. JOHNSON et A.R. WILLIAMS
Phys. Review B **20** (1979) 1640-1655.
- [621] A. BOURRET, J. DESSEAUX-THIBAUT et F. LANÇON
J. de Phys. Colloque **44** (1983) C4-15-C4-24.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les rapports de M. JANOT Christian

M. KLEMAN Maurice

M. CHAMBEROD André

Monsieur **L A N Ç O N Frédéric** est autorisé à présenter
une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à GRENOBLE, le **27 MARS 1984**

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.



Le Président
L. Tanche
M. **TANCHE**



D. BLOCH
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président,

[Handwritten signature]