UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay

Spécialité : matériaux et métallurgie

THÈSE DE DOCTORAT

Par

Mohamed BRIKI

Etude du couplage entre structure et ordre chimique dans les agrégats bimétalliques : vers l'établissement de diagramme de phase à l'échelle nanométrique.

Directeur de thèse : Jérôme CREUZE

Co-directeur de thèse : Bernard LEGRAND

Composition du jury :

Rapporteurs : Guy TREGLIA

Yann LE BOUAR

Examinateurs : Christine MOTTET

Pascal ANDREAZZA

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay au sein du Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre (LEMHE) à l'Université Paris Sud sous la direction de Jérôme Creuze et Bernard Legrand (SRMP-CEA Salay).

Je remercie Christine Mottet qui a accepté de me faire l'honneur d'examiner ce travail et de présider le jury. J'adresse mes sincères remerciements à mes rapporteurs Guy Tréglia et Yann Le Bouar pour leurs jugements apportés à mon travail de thèse. J'exprime mon profond respect à Pascal Andreazza pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter d'être examinateur de ce travail.

Je tiens à remercier très profondément Jérôme Creuze pour ses grandes qualités humaines et pour ses connaissances scientifiques qui m'ont aidé à mener à terme et dans les meilleures conditions ce travail de thèse.

Je tiens également à exprimer ma plus vive reconnaissance à Bernard Legrand, que je remercie pour son suivi permanent, ses conseils judicieux, ses grandes qualités humaines et le soutien qu'il m'a constamment apporté en me faisant profiter de ses compétences et de son enthousiasme.

Un grand merci à Fabienne Berthier pour son aide précieuse et sa bonne humeur. Je tiens à remercier Isabelle Braems pour son soutien moral et scientifique.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du LEMHE pour tous les bons moments que nous avons eus durant ces trois ans.

Je tiens à remercier chaleureusement mes professeurs Olivier Thomas, Marie Christine Record et Pascal Boulet pour leur aide et leurs conseils précieux.

Je remercie également l'ensemble de mes amis pour tous les bons moments passés ensemble.

Pour finir, je remercie énormément mes parents pour leurs encouragements et leur soutien dans les moments difficiles et cette thèse leur est dédiée !

Table des Matières

Introduction **8**

Chapitre 1 : Nanoparticules bimétalliques et systèmes Cu-Ag **20**

1.1 Nanoparticules bimétalliques **20**
1.1.1 Historique et applications actuelles et potentielles 20
1.1.2 Les résultats expérimentaux 21
1.1.3 Les approches théoriques 22
1.2 Le système Cu-Ag **23**
1.2.1 Volume 23
1.2.2 Surfaces 25
1.2.3 Nanoparticules 27

Chapitre 2 : Méthodes théoriques **33**

2.1 Modèle énergétique **33**
2.1.1 Potentiels à N-corps (SMA) 33
2.1.2 Paramétrage 34
2.2 Modèle atomistiques **37**
2.2.1 Dynamique moléculaire trempée à 0 K dans sa version Fast Inertial Relaxation Engine (FIRE) 38
2.2.2 Monte Carlo avec relaxations 39
2.3 Ensembles statistiques **43**
2.3.1 Ensemble pseudo grand canonique (p-GC) 43
2.3.2 Ensemble canonique 44
2.3.3 Méthode de Widom 46
2.4 Analyse des résultats Monte Carlo **48**
2.4.1 Approche duale : Simulation Monte Carlo avec relaxation/approximation de champ moyen 48
2.4.2 La règle des trois effets dans la limite infiniment diluée 50
2.4.3 Au-delà de la limite infiniment diluée 52

Chapitre 3 : Avant l'agrégat, le volume « infini » **56**

3.1 Diagramme de phase dans l'ensemble p-GC **56**
3.1.1 Simulations dans l'ensemble p-GC 56
3.1.2 Isotherme $c(\Delta\mu)$ à différentes températures 57
3.1.3 Comparaison avec le diagramme de phase expérimental incohérent 60
3.2 Diagramme de phase dans l'ensemble canonique **63**
3.2.1 Simulations dans l'ensemble canonique 64
3.2.2 Isotherme $\Delta\mu(c)$ à différentes températures 64
3.2.3 Comparaison avec le diagramme de phase expérimental incohérent et avec celui obtenu en p-GC 71
3.3 Une boucle de van der Waals inattendue … **73**
3.3.1 Motivation et description des calculs dans l'ensemble p-GCB 73
3.3.2 Isotherme $\Delta\mu(c)$ à différentes températures 75
3.3.3 Comparaison avec le diagramme de phase expérimental incohérent et avec ceux obtenus en p-GC et en canonique 79
3.4 … et aux multiples avantages ! **81**
3.4.1 Détermination des forces motrices pilotant le diagramme de phase dans les limites diluées 82
3.4.2 Vers un diagramme de phase en champ moyen sur réseau avec couplage entre les forces motrices 86
3.5 Conclusions **93**

Chapitre 4 : Etude du polyèdre de Wulff de 405 atomes dans l'ensemble canonique **97**

4.1 Cristallographie du polyèdre de Wulff de 405 atomes **98**

4.2 Couplage entre structure et chimie à 300 K dans l'ensemble canonique **100**
4.2.1 Isothermes des différentes couches 101
4.2.2 Isothermes par type de site pour la surface 102
4.2.3 Evolution structurale de la coquille 104
4.2.4 Couches de cœur : ségrégation et démixtion 109
4.3 Forces motrices de ségrégation dans les deux limites infiniment diluées **116**
4.3.1 Calcul direct de l'enthalpie de ségrégation et sa décomposition en trois effets 116
4.3.2 Effet de taille et pression locale 120

Chapitre 5 : Comment « tout» apprendre des facettes (100) ! **126**

5.1 Apport des différents ensembles thermodynamiques **126**
5.1.1 Comparaison des isothermes dans les deux ensembles 127
5.1.2 Bistabilité structuro-chimique collective dans l'ensemble p-GC 131
5.1.3 Evolution structuro-chimique dans l'ensemble canonique, comparaison avec l'ensemble p-GC 138
5.2 Apport d'une analyse en champ moyen **143**
5.2.1 L'enthalpie libre de permutation, une grandeur clé 143
5.2.2 Limite de stabilité et limite de solubilité 145
5.2.3 Si le changement structural des facettes (100) affecte tous les sites … tous les sites affectent le changement structural des facettes (100) ! 151
5.2.4 Modélisation du diagramme de phase en champ moyen 161

Chapitre 6 : Après la complexité des facettes (100), la simplicité des facettes (111) **179**

6.1 Quand la chimie reprend ses droits **179**
6.1.1 Enthalpie de permutation 179
6.1.2 Comportement à haute température 180
6.1.3 Comportement à basse température 182

6.2 Diagramme de phase des facettes (111) **186**
6.2.1 DEC et température critique 186
6.2.2 Isotherme générale : l'espoir déçu ! 189
6.2.3 Diagramme de phase des facettes (111) 191
6.2.4 Comparaison des diagrammes de phase des facettes (111) et (100) 193

Chapitre 7 : Les arêtes : une véritable nano-armature ! **197**

7.1 L'étrange comportement de ΔG_A^{perm} **197**

7.2 Analyse directe à 0K **199**

7.3 Comportement des deux types d'arêtes à température non nulle **205**

7.4 Effet de la pression locale sur les arêtes **207**

7.5 Discussion **211**

Chapitre 8 : De la coquille vers le cœur **213**

8.1 Etude du cœur dans les deux ensembles thermodynamiques à 300 K **215**

8.1.1 Représentation en N_{Ag} 215

8.1.2 Représentation en $\Delta\mu$ 216

8.1.3 Définition des différents stades d'enrichissement du cœur : ségrégation et démixtion 220

8.2 Ségrégation subsuperficielle : analyse des forces motrices **226**

8.3 Diagramme de phase des couches de cœur **231**

8.4 Diagramme de phase généralisé (facettes + cœur) **237**

Conclusion **241**

Annexe A. Enthalpie libre de permutation moyenne dans le régime d'équilibre dynamique en p-GC **251**

Annexe B. Modèle en champ moyen prenant en compte du couplage structuro-chimique **254**

Annexe C. Comparaison entre les ensembles canonique, canonique multi-objet et p-GC pour un réseau 2D (111) **270**

Annexe D. Enthalpie libre pour les arêtes et les sommets **276**

Annexe E. Enthalpies de permutation et de ségrégation **288**

Introduction

Les agrégats ou nanoparticules, sont des ensembles constitués de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, ce qui signifie que leur rayon va de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, d'où leur appellation. Les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules diffèrent généralement de celles du cristal massif, ce qui explique que les agrégats forment les briques élémentaires des nanotechnologies **[1]**. Les domaines où de telles particules suscitent un large intérêt technologique sont la catalyse **[2]**, le magnétisme **[3]**, l'optique **[4]** et le domaine médical, ces nanoparticules pouvant servir de vecteur pour porter un principe actif sur le lieu désiré **[5]**. D'un point de vue fondamental, les agrégats posent un grand nombre de questions, que nous allons tenter de classifier en commençant par celles concernant les agrégats monométalliques, i.e. constitués d'un seul type d'atome métallique (comme, par exemple, Cu **ou bien** Ag) avant de les étendre au cas des agrégats bimétalliques, ou nanoalliages, qui sont constitués de deux types d'atomes (par exemple Cu **et** Ag) et qui font l'objet de cette thèse. Notons que ces questions ont ouvert un large champ d'études, tant théoriques qu'expérimentales, la manière de poser les questions, et éventuellement les réponses, pouvant dépendre assez sensiblement des moyens d'investigation utilisés.

Pour les agrégats de métaux purs, une des premières questions qui se pose est celle de leur structure. Ainsi, si les structures cristallographiques des métaux à l'état massif sont essentiellement les structures cubique à faces centrées (cfc), cubique centrée (cc) et hexagonale compacte (hc) **[6]**, celles des agrégats peuvent montrer une plus grande variété **[1, 7]**. On distinguera alors les différentes troncatures possibles d'un même réseau cristallin (comme le cuboctaèdre et le polyèdre de Wulff qui reposent tous deux sur le réseau cfc) de structures ne reposant pas sur le réseau cristallin du métal massif. L'exemple le plus connu de ce cas est constitué par l'icosaèdre, dont la symétrie d'ordre 5 n'est pas compatible avec une quelconque périodicité, et qui est donc une structure propre aux objets finis **[8]**. La structure cristallographique la plus stable du seul point de vue énergétique (et donc à 0 K) dépend généralement de la taille de l'agrégat. Ainsi, pour les métaux de structure cfc à l'état massif (comme Cu et Ag), la séquence icosaèdre / décaèdre / polyèdre de Wulff est la plus répandue quand la taille augmente **[8-10]**. Il est important de préciser que la taille critique correspondant à l'inversion de stabilité entre deux structures dépend du métal considéré … ou du potentiel interatomique utilisé dans le cas de simulations numériques reposant sur des

calculs non ab initio **[9]**. Notons enfin que la détermination de la structure stable à 0 K est plus facile à obtenir d'un point de vue théorique qu'expérimentalement, la mise à l'équilibre à basse température étant toujours sujet à controverse.

Si la détermination de la structure stable à 0 K des agrégats monométalliques est un point de passage obligé, du moins pour les approches théoriques, l'évolution structurale de ces objets en fonction de la température a également suscité de nombreuses études **[1]**. D'un point de vue théorique, le cas le plus emblématique est sans doute l'agrégat de 38 atomes modélisé via un potentiel interatomique de type Lennard-Jones **[11]**. Les calculs les plus récents permettant de suivre les différents bassins d'énergie libre en fonction de T ont montré que la structure octaédrique (s'appuyant sur le réseau cfc), stable à basse température, rentre en concurrence avec la structure icosaédrique à haute température, un phénomène de bistabilité pouvant alors être observé **[12]**. L'influence de la taille sur l'évolution structurale en fonction de la température est un domaine encore largement inexploré **[13-18]**.

Dans la suite logique de l'évolution structurale en fonction de la température se pose la question de la caractérisation du phénomène de fusion dans les agrégats monométalliques **[19]**. Il est apparu assez rapidement que la température de fusion de ces objets était généralement inférieure à la température de fusion du métal massif T_{∞}^{fusion} ; la loi de Pawlow **[20]** : $T_n^{fusion} = T_{\infty}^{fusion}(1-1/n)$, où n est le nombre d'atomes de l'agrégat, est souvent citée pour rendre compte de cette variation **[21-25]**. Mentionnons qu'une telle dépendance avec la taille est valable pour une structure donnée, ce qui pose la question d'une autre dépendance, indirecte celle-ci. En effet, nous avons vu que la structure peut dépendre de la taille ; or, la température de fusion dépend généralement de la structure, ce qui conduit à sa dépendance indirecte avec la taille. Pour revenir à la loi de Pawlow, les simulations atomistiques ont montré que la vision d'un agrégat devenant liquide de façon homogène à T_n^{fusion} était par trop simpliste **[26-29]**. Comme souvent dans l'étude des agrégats, il est utile de se référer aux travaux sur les surfaces des métaux massifs. Ainsi, le phénomène de fusion apparait généralement à la surface à une température inférieure à celle de volume, puis s'étend progressivement vers le volume par un phénomène de mouillage **[30-32]**. Dans un agrégat, la présence d'une surface liquide entourant des couches de cœur encore solides a été mentionnée dans des simulations atomistiques **[29, 33]**. La propagation du phénomène de fusion superficielle vers les couches de cœur en fonction de la température n'est pas encore pleinement caractérisée, mais elle participe à l'élargissement de la plage de température où

apparait la fusion de l'agrégat, au moins dans le sens des températures croissantes (nous n'évoquons pas ici l'hystérésis possible entre les comportements observés à température croissante ou décroissante) **[28, 34-36]**. Outre le caractère hétérogène possible de l'agrégat (liquide sur une certaine profondeur, solide au cœur … l'inverse des moelleux au chocolat à cœur liquide !), les études théoriques ont montré l'importance de l'ensemble thermodynamique d'étude **[39]**. Ainsi, selon que l'on travaille dans l'ensemble microcanonique (à énergie fixée) ou canonique (à température fixée), les résultats ne sont pas identiques, ce qui a conduit à des paradoxes largement commentés dans la littérature **[38, 39]**. D'un point de vue encore plus fondamental, la définition même des transitions de phase dans les milieux finis, donc dans des conditions s'éloignant de la limite thermodynamique, a suscité de larges débats **[40-42]**, qui ont conduit à enrichir les outils de caractérisation de ces transitions **[43, 44]**.

Toutes les études mentionnées ci-dessus (structure stable à T = 0 K, évolution structurale avec T, phénomène de fusion) ont finalement pour but l'établissement d'un diagramme de phase généralisé des nanoparticules monométalliques donnant la structure (structures cristallographiques dans l'état solide, structure liquide) en fonction de la température et de la taille. De tels diagrammes n'existent pas encore à notre connaissance, ni expérimentalement, ni théoriquement, ce qui montre bien que les nanosciences n'en sont encore qu'à leurs débuts. Il est à remarquer que cela n'empêche pas la connaissance de l'évolution des propriétés physiques ou chimiques des agrégats avec leur taille de progresser rapidement, à l'instar de ce qui s'est passé pour la métallurgie : les hommes (protohistoriques) ne connaissaient pas les diagrammes de phases des métaux, ce qui ne les a pas empêchés de passer allègrement de l'âge du cuivre à celui du bronze puis du fer … et, dans l'ère moderne, aux aciers inoxydables et aux superalliages !

Si les agrégats monométalliques sont encore très loin d'avoir livré tous leurs secrets, il est vite apparu que les agrégats bimétalliques ouvraient la porte à un champ d'applications potentielles beaucoup plus riche … et à des questions encore plus complexes ! Ainsi, pour reprendre les points précédents, la ou les structure(s) stable(s) ne dépendent plus uniquement de la température et de la taille, mais également de la concentration de l'alliage, de même que la température de fusion. Un autre angle d'attaque est de partir de l'alliage massif et de son diagramme de phase donnant les structures cristallographiques et chimiques (structures ordonnées, lacune de miscibilité, température ordre-désordre ou démixtion-désordre) et d'en

étudier la dépendance avec la taille du nanoalliage. Là encore, il est bon de garder en tête l'influence directe de la taille à structure cristallographique donnée et l'influence indirecte via un changement structural avec la taille. L'objectif est d'arriver à un diagramme de phase généralisé dont la complexité par rapport au diagramme de phase de l'alliage massif repose sur les trois points suivants :

- la dépendance avec la taille,
- la dépendance avec la structure, cette dernière étant fonction de la concentration et de la température dans les alliages massifs, mais également de la taille dans les nanoalliages,
- le caractère hétérogène des nanoalliages, du fait qu'ils comportent de très nombreux sites cristallographiquement inéquivalents, tels les sites de surface, voire des premières couches subsuperficielles, par rapport aux sites des couches internes.

Ce caractère hétérogène des nanoalliages suscite dès lors deux remarques qui sous-tendent une partie de ce travail :

- la surface peut jouer un rôle important sur les transitions de phase des nanoalliages, comme cela a été mentionné dans le cas de la fusion des agrégats monométalliques ;
- le diagramme de phase d'un nanoalliage est en fait constitué d'une multitude de diagrammes de phase. En effet, chaque classe de sites inéquivalents est susceptible d'avoir son propre diagramme de phase, à l'image du diagramme de phase d'interfaces (surfaces, joints de grains) qui est généralement très différent de celui du volume des alliages massifs.

Une spécificité des agrégats est que les différentes classes de sites inéquivalents sont en équilibre mutuel, ce qui ajoute une complexité supplémentaire. Ainsi, en science des surfaces, les études se consacreront par exemple au diagramme de phase de la surface (100) ou de la surface (111), chaque orientation cristallographique faisant l'objet d'un travail en soi **[45-52]**. Pour un agrégat, le diagramme de phase d'une facette d'orientation donnée va non seulement faire intervenir une dépendance avec la taille par rapport à celui de la surface infinie (en particulier en présence d'un désaccord paramétrique qui induit des surstructures dans la surface infinie, pas forcément compatibles avec la taille de la facette) mais va également dépendre d'interactions éventuelles avec le diagramme de phase de facettes d'orientation différente.

Ajoutons que la présence de nombreux sites cristallographiquement inéquivalents implique que la caractérisation d'un nanoalliage ne se réduit pas à la connaissance de son (ou ses !) diagrammes(s) de phase. Ainsi, pour un alliage semi-massif, à la détermination de ses diagrammes de phase de volume et de surface, vient se rajouter la caractérisation de la ségrégation superficielle, i.e. l'enrichissement d'un des constituants à la surface, voire sur les premiers plans subsuperficiels **[53, 54]**. Le profil de concentration qui en résulte dépend de la concentration volumique, de la température et de l'orientation de la surface **[55]**. Là encore, le cas des agrégats doit se révéler nettement plus compliqué que celui des surfaces infinies, puisque les profils de concentration attachés aux différentes facettes vont nécessairement interagir entre eux.

Mentionnons enfin que le lien entre ségrégation superficielle et diagramme de phase de volume nécessite une certaine rigueur sémantique. Ainsi, les métallurgistes font une distinction très claire entre :

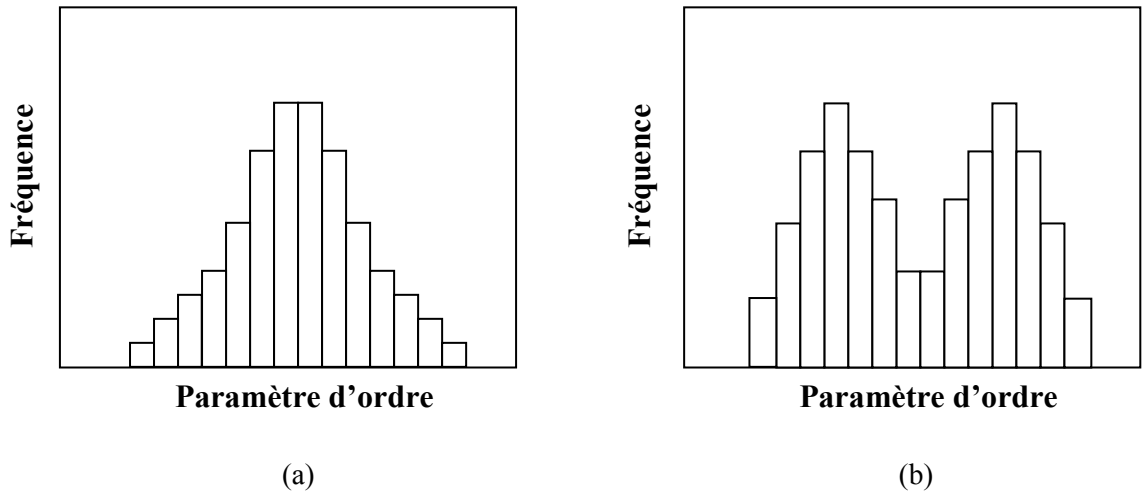
- la ségrégation superficielle, qui est l'enrichissement de la surface par l'un des constituants dans un domaine monophasé du diagramme de phase de volume,
- la précipitation préférentielle en surface, qui est l'occupation préférentielle de la surface par l'une des phases dans un domaine biphasé du diagramme de phase de volume. Généralement la phase située à la surface est la phase riche en l'élément ségrégeant, ce qui ne facilite pas la distinction entre les deux notions !

Dans un agrégat, la notion même de phase peut être sujette à caution ; du coup, la distinction entre états monophasé et biphasé, et partant la distinction entre ségrégation et précipitation préférentielle, ne va pas de soi. Ceci montre une nouvelle fois que la thermodynamique des nanoalliages est d'une complexité bien supérieure à celle des alliages massifs ou semi-massifs et il est peu dire qu'elle reste encore très largement méconnue.

Le but du présent travail s'inscrit donc dans une démarche à long terme qui a pour objectif de connaître la répartition des constituants sur tous les sites d'un nanoalliage en fonction de sa taille, de sa concentration et de la température. Si cet objectif semble terriblement ambitieux d'un point de vue théorique, qu'en est-il d'un point de vue expérimental ? Il faut d'emblée préciser que la résolution structurale et chimique site par site de la configuration d'un agrégat bimétallique n'est pas encore chose courante, même si de très gros progrès ont été faits ces dernières années **[56, 57]**. Il convient de distinguer deux grands types d'approche : celles qui reposent sur la caractérisation d'un agrégat isolé (comme par

exemple la microscopie à haute résolution [56]) et celles qui analysent une collection d'agrégats (comme les techniques de diffraction [57]). Si les premières semblent plus directes, elles sont néanmoins confrontées à la question de la représentativité de l'agrégat analysé. En particulier, l'atteinte de l'équilibre thermodynamique reste un point crucial, surtout à basse et moyenne température. En effet, pour éviter les phénomènes de coalescence d'une assemblée d'agrégats déposés sur un substrat et ainsi permettre l'observation individuelle de petits agrégats, il est tentant (et courant !) de réduire les temps de recuit, ce qui augmente le risque d'observer une configuration hors équilibre dépendant fortement du mode d'élaboration. Inversement, l'étude d'un ensemble d'agrégats permet probablement une procédure de recuit plus satisfaisante mais est confrontée aux difficultés suivantes :

- la nécessité d'obtenir une population monodisperse d'agrégats, aussi bien en taille qu'en concentration,
- le risque, en cas de bistabilité structurale et/ou chimique non décelée, de conférer aux valeurs moyennes une signification erronée. Ainsi, cela peut conduire à la confusion entre les deux situations schématisées **fig. I.1** montrant deux distributions pour un paramètre d'ordre arbitraire, l'une bimodale, l'autre monomodale, les deux conduisant à une même valeur moyenne. Nous verrons que cette situation n'a rien d'hypothétique et le soutien de la modélisation est alors bienvenu pour guider la procédure de fit entre les données expérimentales et les différentes structures théoriques testées.



(a) (b)

Figure I.1 *Schéma montrant deux distributions possibles pour un paramètre d'ordre arbitraire, l'une monomodale (a) et l'autre bimodale (b), les deux conduisant à la même valeur moyenne du paramètre d'ordre.*

Cette dualité entre l'observation d'un agrégat isolé ou celle d'une population monodisperse d'agrégats se retrouve dans les approches théoriques. Ainsi, pour une taille donnée, on pourra considérer :

- l'ensemble canonique dans lequel la concentration nominale est imposée, sans fluctuation possible : cela permettra une comparaison avec les observations portant sur un agrégat isolé ;
- l'ensemble pseudo grand-canonique (p-GC), dans lequel la différence de potentiel chimique entre les constituants, $\Delta\mu$, est imposée. La concentration nominale moyenne est alors fixée, mais les fluctuations de concentration sont autorisées. Cela reproduit typiquement le cas d'une population d'agrégats en équilibre mutuel (via des échanges directs ou via une phase vapeur commune à tous).

L'étude de la fusion dans les agrégats monométalliques ayant mis en évidence l'importance de l'ensemble thermodynamique choisi, on peut suspecter que les deux ensembles décrits ci-dessus pourront conduire à des résultats substantiellement différents, en particulier en présence de transitions de phase.

Dans le but de contribuer à la perspective plus ou moins lointaine d'établir les diagrammes généralisés de tous les nanoalliages à l'image de ce qui existe pour les alliages massifs, nous nous sommes attaqués très modestement au cas d'**un** système pour **une** taille et **une** structure données. Cette étude fait suite aux travaux suivants effectués au LEMHE :

- ceux de V. Moreno portant principalement sur la comparaison des forces motrices de ségrégation entre les agrégats cuboctaédriques et icosaédriques [**58**, **59**];
- ceux de F. Lequien **[60-63]** et M. Lamloum **[64]** portant sur la modélisation sur réseau rigide de la ségrégation et des transitions de phase dans les agrégats bimétalliques ;
- ceux de L. Delfour portant sur les phénomènes de surface dans les agrégats bimétalliques du sytème Cu-Ag à fort désaccord paramétrique et prenant alors en compte les relaxations atomiques **[65**, **66]**.

Nous avons étendu les travaux de L. Delfour, qui ne portaient que sur la surface et qui étaient obtenus dans l'ensemble p-GC **[65**, **66]**, en étudiant à la fois la surface et les couches internes et en utilisant les deux ensembles thermodynamiques déjà cités (ensembles canonique et p-GC) pour bénéficier de l'apport de chacun d'eux et pour pouvoir les comparer. Nous

nous sommes servis de plus des connaissances acquises par les études sur réseau, qui se sont révélées fort précieuses pour analyser les situations plus complexes rencontrées en présence de fortes relaxations atomiques.

Le plan de ce travail s'articule dès lors comme suit :

- Dans un premier chapitre, nous présentons le système Cu-Ag, qui fait l'objet de cette étude. Le choix s'est porté sur ce système pour les raisons suivantes : il a été très étudié en volume et en surface, tant d'un point de vue théorique **[67-69]** qu'expérimental **[70-77]**. C'est une condition qui nous semble nécessaire pour espérer fonder l'étude thermodynamique d'un nanoalliage sur des bases solides. De plus, ce système est un prototype des systèmes à tendance à la démixtion, i.e. favorisant les liaisons homoatomiques, et à fort effet de taille (le rayon atomique de l'argent étant plus grand que celui du cuivre d'environ 13%), pendant du système Cu-Au pour la tendance à l'ordre, i.e. favorisant les liaisons hétéroatomiques. Un bref rappel bibliographique des différentes techniques expérimentales et approches théoriques proposées pour répondre aux questions énoncées dans cette introduction sera également fait.

- Dans un deuxième chapitre, nous présentons le modèle énergétique utilisé pour reproduire les propriétés du système Cu-Ag, ainsi que la méthode de simulation (Monte Carlo (MC) avec relaxation) qui nous a permis de déterminer à la fois la structure et la configuration chimique des agrégats. Nous rappelons également le principe de la dynamique moléculaire trempée, qui a été utilisée pour obtenir l'énergie de configurations relaxées à 0 K permettant d'analyser certains résultats issus des simulations MC. Les deux ensembles thermodynamiques utilisés (canonique et p-GC) sont ensuite présentés, tout comme la méthode de Widom **[78]**, qui nous a permis de calculer la différence de potentiel chimique entre les constituants, $\Delta\mu$, pour une concentration nominale imposée, i.e. dans l'ensemble canonique. Ce point s'est en effet révélé essentiel pour mener à bien l'analyse des simulations MC. Cette analyse constitue sans doute le point le plus original de ce travail et repose principalement sur une approche duale exposée dans ce chapitre. Cette approche consiste à interpréter, à l'aide d'un modèle d'interactions de paires sur réseau rigide (modèle d'Ising) traité dans l'approximation de champ moyen, les résultats des simulations MC avec relaxation

utilisant un potentiel interatomique à N-corps. A priori, tout oppose ces deux approches : réseau rigide / relaxations, interactions de paire / interactions à N-corps, champ moyen / Monte Carlo … et pourtant cette dualité s'est révélée d'une richesse étonnante tout au long de ce travail !

- Dans le troisième chapitre, nous mettons en œuvre toutes les méthodes présentées ci-dessus (simulations Monte Carlo avec relaxations dans les deux ensembles thermodynamiques, dynamique moléculaire trempée, approche duale) pour obtenir, au moins partiellement, le diagramme de phase du volume massif et les forces motrices qui en sont à l'origine. Outre l'utilité d'avoir cette référence avant de s'attaquer au diagramme de phase des nanoalliages en utilisant le même potentiel interatomique, ce chapitre a aussi des visées pédagogiques. Il permet en effet de bien mettre en place les méthodes d'analyse dans un cas simple, ou du moins censé l'être, avant de passer au cas plus compliqué des nanoalliages.

- Le quatrième chapitre adopte volontairement une démarche naïve et descriptive. Il permet de présenter un panorama général des résultats obtenus dans l'ensemble canonique, i.e. pour un agrégat isolé de concentration nominale fixée. Cela correspond au style d'études publiées actuellement dans la littérature et a le mérite de présenter l'ensemble des résultats (structure et chimie) sur les différents sites (facettes de différentes orientations, couches de cœur) à défaut de les analyser. Ce chapitre ouvre la voie aux quatre chapitres suivants qui portent sur l'analyse du comportement des facettes (100) (chapitre 5) et (111) (chapitre 6), suivi de l'analyse du comportement des arêtes (chapitre 7) et enfin des couches de cœur (chapitre 8). Cette multiplication de chapitres peut paraître quelque peu incongrue, mais nous verrons que chacun de ces types de site mérite une analyse détaillée qui lui est propre. Les rassembler en un ou deux chapitres aurait sans doute conduit à une lecture quelque peu ardue !

Du coup, pour remédier au danger d'une vision trop fragmentée des résultats de ce travail, nous avons tenté d'en présenter une synthèse sous la forme d'un diagramme de phase généralisé à la fin du chapitre 8. Cette tentative d'esquisser le diagramme de phase généralisé de l'agrégat est complétée par une conclusion plus générale, qui débouche sur les perspectives ouvertes par cette étude.

Bibliographie

[1] F. Baletto et R. Ferrando, Rev. Mod. Phys. **77**, 377 (2005).

[2] J. Jellinek et E. B. Krissinel, *Theory of Atomic and Molecular Clusters* (Springer, Berlin, 1999).

[3] M. C. Froment, J. Morillo, M. J. Casanove et P. Lecante, Europhys. Lett. **73**, 885 (2006).

[4] U. Kreibig et M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).

[5] M. Muthana, S. D. Scott, N. Farrow, F. Morrow, C. Murdoch, S. Grubb, N. Brown, J. Dobson et C. E. Lewis, Gene Therapy **15**, 902 (2008).

[6] C. Kittel, *Introduction à la physique du solide* (Dunod, Paris, 1972).

[7] D. Bochicchio et R. Ferrando, Nano Lett. **10**, 4211 (2010).

[8] C. Mottet, Thèse, Université Aix Marseille II (1997).

[9] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti et C. Mottet, J. Chem. Phys. **116**, 3856 (2002).

[10] C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando et G. Tréglia, Phase Transition **77**, 101 (2004).

[11] J. P. K. Doye et D. J. Wales, Phys. Rev. Lett. **80**, 1357 (1998).

[12] M. Picciani, M. Athènes, J. Kurchan et J. Tailleur, J. Chem. Phys. **135**, 034108 (2011).

[13] J. P. K. Doye, M. A. Miller et D. J. Wales, J. Chem. Phys. **111**, 8417 (1999).

[14] J. P. K. Doye et F. Calvo, Phys. Rev. Lett. **86**, 3570 (2001).

[15] J. P. K. Doye et F. Calvo, J. Chem. Phys. **116**, 8307 (2002).

[16] J. P. K. Doye, D. J. Wales et R. S. Berry, J. Chem. Phys. **103**, 4234 (1995).

[17] D.J. Wales *et al.*, Adv. Chem. Phys. **115**, 1 (2000).

[18] R. S. Berry et B. M. Smirnov, J. Chem. Phys. **113**, 728 (2000).

[19] M. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 359 (1954).

[20] P. Pawlow, Z. Phys. Chem. **65**, 1 (1908).

[21] P. Buffat et J. P. Borel, Phys. Rev. A **13**, 2287 (1976).

[22] T. Castro et al., Phys. Rev. B **42**, 8548 (1990).

[23] K. M. Unruh, T. E. Huber et C. A. Huber, Phys. Rev. B **48**, 9021 (1993).

[24] S. L. Lai et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 102 (1996).

[25] M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorf et H. Haberland, Nature **393**, 238 (1998).

[26] I. L. Garzon et J. Jellinek, Z. Phys. D **20**, 235 (1991).

[27] S. Valkealahti et M. Manninen, Z. Phys. D **26**, 255 (1993).

[28] F. Ercolessi, W. Andreoni et E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. **66**, 911 (1991).

[29] Y. G. Chushak et L. S. Bartell, J. Phys. Chem. B **105**, 11605 (2001).

[30] H. Reiss et I. B. Wilson, J. Coll. Sci. **3**, 551 (1948).

[31] J. H. Dosch, T. Höfer, J. Peisl et R. L. Johnson, Europhys. Lett. **15**, 527 (1991).

[32] H. Häkikinen et M. Manninen, Phys. Rev. B **46**, 1725 (1992).

[33] L. Wang, Y. Zhang, X. Bian et Y. Chen, Phys. Lett. A **310**, 197 (2003).

[34] R. S. Berry, J. Jellinek et G. Natanson, Phys. Rev. A **30**, 919 (1984).

[35] J. P. Rose et R. S. Berry, J. Chem. Phys. **98**, 3246 (1992).

[36] H.-P. Cheng et R. S. Berry, Phys. Rev. A **45**, 7969 (1992).

[37] D. J. Wales et R. S. Berry, Phys. Rev. Lett. **73**, 2875 (1994).

[38] Y. J. Lee, E. K. Lee, S. Kim et R. M. Nieminen, Phys. Rev. Lett. **86**, 999 (2001).

[39] F. Calvo, J. P. K. Doye et D. J. Wales, Phys. Rev. Lett. **87**, 119301 (2001).

[40] D. H. E. Gross, *Microcanonical thermodynamics: phase transitions in small systems,* Lecture Notes in Physics N° 66, (World Scientific, 2001).

[41] P. Chomaz et F. Gulminelli, Physica A **330**, 451 (2003).

[42] P. Mainwood, PhilSci-Archive (2005).

[43] P Labastie et R. Whetten, Phys. Rev. Lett. **65**, 1567 (1990).

[44] D. J. Wales et R. S. Berry, J. Chem. Phys. **92**, 4473 (1990).

[45] C. de Beauvais, D. Rouxel, B. Mutaftschiev et B. Bigeard, Surf. Sci. **272**, 73 (1992).

[46] C. Nagl, M. Pinczolits, M. Schmid, I. K. Robinson et P. Varga, Phys. Rev. B **52**, 16796 (1995).

[47] S. Robert, C. Cohen, A. L'Hoir, J. Moulin, D. Schmaus et M. G. Barthes-Labrousse, Surf. Sci. **365**, 285 (1996).

[48] C. de Beauvais, Y. Girard, C. Pérard, B. Croset et B. Mutaftschiev, Surf. Sci. **367**, 129 (1996).

[49] C. de Beauvais, D. Rouxel, M. Michailov et B. Mutaftschiev, Surf. Sci. **324**, 1 (1995).

[50] C. Nagl, E. Platzgummer, O. Haller, M. Schmid et P. Varga, Surf. Sci. **331-333**, 831 (1995).

[51] J. Eugène, B. Aufray et F. Cabané, Surf. Sci. **273**, 372 (1992).

[52] C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand, Phys. Rev. B **46**, 16018 (1992).

[53] F. L. Williams et D. Nason, Surf. Sci. **45**, 377 (1974).

[54] F. Berthier, J. Creuze, R. Tétot et B. Legrand, Phys. Rev. B **65**, 195413 (2002).

[55] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Saúl, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet et A. Senhaji, Comput. Mat. Sci. **15**, 196 (1999).

[56] D. Alloyeau, dans *Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties*, p. 113 (Springer Verlag, London, 2012).

[57] P. Andreazza, dans *Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties*, p. 69 (Springer Verlag, London, 2012).

[58] V. Moreno, Rapport de stage IFIPS, Université Paris-Sud Orsay (2005).

[59] V. Moreno, J. Creuze, F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand, Surf. Sci. **600**, 5011 (2006).

[60] F. Lequien, J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand, J. Chem. Phys. **125**, 094707 (2006).

[61] F. Lequien, J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand, Faraday Discuss. **138**, 105 (2008).

[62] F. Lequien, Thèse, Université Paris-Sud Orsay (2008).

[63] F. Lequien, J. Creuze, F. Berthier, I. Braems et B. Legrand, Phys. Rev. B **78**, 075414 (2008).

[64] M. Lamloum, Rapport de stage M1, Université Paris-Sud Orsay (2010).

[65] L. Delfour, Rapport de Master IPS, Université Montpellier 2 (2007).

[66] L. Delfour, J. Creuze et B. Legrand, Phys. Rev. Lett. **103**, 205701 (2009).

[67] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, Surf. Sci. **491**, 1 (2001).

[68] R. Tétot, F. Berthier, J. Creuze, I. Meunier, G. Tréglia et B. Legrand, Phys. Rev. Lett. **91**, 176103 (2003).

[69] I. Braems, F. Berthier, J. Creuze, R. Tétot et B. Legrand, Phys. Rev. B **74**, 113406 (2006).

[70] J. Eugène, Thèse, Université Aix-Marseille III (1989).

[71] J. Eugène, G. Tréglia, B. Legrand, B. Aufray et F. Cabané, Surf. Sci. **251-252**, 664 (1991).

[72] J. Eugène, B. Aufray et F. Cabané, Surf. Sci. **251-252**, 372 (1992).

[73] S. Nakanishi, K. Kawamoto et K. Umezawa, Surf. Sci. **287-288**, 974 (1993).

[74] D. Naumović, P. Aebi, A. Stuck, P. Schwaller, J. Osterwalder et L. Schlapbach, Surf. Sci. **307-309**, 483 (1994).

[75] P. T. Sprunger, E. Lægsgaard et F. Besenbacher, Phys. Rev. B **54**, 8163 (1996).

[76] I. Meunier, Thèse, Université Aix-Marseille II (2001).

[77] B. Aufray, M. Göthelid, J.-M. Gay, C. Mottet, E. Landemark, G. Falkenberg, L. Lottermoser, L. Seehofer et R. L. Johnson, Microsc. Microanal. Microstruct. **8**, 167 (1997).

[78] B. Widom, J. Chem. Phys. **39**, 2808 (1963).

Chapitre 1 : Nanoparticules bimétalliques et système Cu-Ag

Avant de présenter notre approche théorique pour étudier les propriétés thermodynamiques de l'alliage Cu-Ag en dimension réduite, nous complétons succinctement les éléments donnés dans l'introduction concernant l'intérêt des systèmes bimétalliques à l'échelle nanométrique et leurs applications potentielles. Nous précisons également quelques éléments concernant les voies d'élaboration, de caractérisation et de modélisation des nanoparticules bimétalliques. Dans une seconde partie, nous résumons les principaux résultats obtenus sur l'alliage Cu-Ag, tant en volume (en particulier le diagramme de phase) qu'en surface (phénomène de ségrégation et surstructures), ainsi que pour les nanoparticules, en présentant à la fois les aspects expérimentaux et théoriques.

1.1 Nanoparticules bimétalliques

1.1.1 Historique et applications actuelles et potentielles

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, les nanoparticules monométalliques ont été largement étudiées depuis quelques dizaines d'années, en particulier pour la variété de leurs applications dans de nombreux domaines comme le magnétisme, l'optique, la catalyse, la médecine et même la cosmétique ! Pour la catalyse **[1]**, on peut citer l'oxydation de l'éthylène par des nanoparticules d'argent ou encore la purification des gaz d'échappement des automobiles par des nanoparticules de platine ou de palladium **[2, 3]**.

Plus récemment, à l'instar des alliages massifs par rapport aux métaux purs, l'étude des nanoparticules bimétalliques a suscité un intérêt croissant dans le domaine des nanosciences, du fait du champ d'applications potentielles encore plus riche que celui des nanoparticules monométalliques. Ainsi, en considérant de nouveau l'exemple de la catalyse, la perspective de l'utilisation de nanoalliages s'est très rapidement imposée comme une voie de recherche prometteuse, un des principaux intérêts étant alors de pouvoir réduire la quantité de matière des éléments à fort pouvoir catalytique présente dans les catalyseurs. En effet, les réactions catalytiques se produisant à la surface, ceci peut entraîner la perte d'un nombre important d'atomes durant le processus de catalyse. Ceci peut s'avérer particulièrement important pour les métaux nobles tels que Ag et Au, mais également Pt **[4]**. L'élaboration de nanoparticules dans des systèmes A-B, avec des structures bien spécifiques comme celle dite « cœur-coquille » (coeur de A - coquille de B), a permis de réduire les coûts dans certains cas, A étant

généralement l'élément le moins coûteux (par exemple Cu, Co ou Ni) et possédant le moins d'activité catalytique.

1.1.2 Les résultats expérimentaux

On peut distinguer deux grandes familles de procédé d'élaboration des nanoalliages : par voie chimique ou par voie physique.

Les méthodes chimiques, généralement de type « bottom-up », reposent sur la transformation d'un précurseur. Celle-ci peut se faire de deux manières :

- soit via une réduction de sels métalliques dissous dans un solvant approprié en présence de surfactants ;
- soit via une décomposition thermique de complexes de métaux de transitions ;

Le choix du précurseur organométallique permet de contrôler les propriétés physiques et chimiques des particules et d'obtenir ces dernières avec des tailles et des formes bien définies **[3]**.

Les méthodes physiques, généralement de type « top-down », consistent en une transformation morphologique du métal. Les nanoparticules sont produites soit par évaporation thermique séquentielle, soit par déposition laser pulsé sous ultra-vide **[5]**. Ces techniques permettent d'obtenir une grande variété de nanoparticules avec des morphologies bien spécifiques et une distribution en taille bien maîtrisée. On peut également produire des nanoparticules par broyage mécanique de poudres métalliques mais cette méthode ne permet de contrôler ni la forme, ni la taille des particules **[6]**.

Une fois les nanoparticules élaborées, leurs caractéristiques structurales, notamment leur taille, sont déterminées de manière quantitative avec des techniques telles que la microscopie électronique en transmission (TEM) par exemple. Cette technique s'est considérablement développée ces dernières années afin d'obtenir des images de nanoparticules bimétalliques avec une résolution descendant jusqu'à l'angström **[7]**. Elle permet aussi d'identifier les différents éléments présents et d'en tracer une carte chimique via l'imagerie filtrée en énergie (EFTEM). On trouve dans la littérature de nombreuses autres méthodes de caractérisation apportant des informations à la fois sur la morphologie, la distribution en taille et la répartition des constituants **[3]**. Parmi celles-ci, on peut citer la diffusion anomale des rayons X aux petits angles en incidence rasante, développée récemment et déjà très prometteuse **[8]**.

Une question assez générale concerne l'atteinte de l'équilibre au cours du processus d'élaboration des nanoparticules. En effet, les nanoparticules sont obtenues le plus souvent

hors de l'équilibre thermodynamique et la principale difficulté réside alors dans la mise à l'équilibre par des traitements a posteriori, comme par exemple un recuit ou une irradiation, tout en évitant le phénomène de coalescence.

Outre le problème de la mise à l'équilibre des nanoparticules, se pose également la question de savoir si on peut considérer les nanoparticules comme des objets isolés à composition fixée ou comme des objets en équilibre mutuel ou avec un réservoir, ce point dépendant à nouveau des conditions expérimentales. En effet, si les techniques d'élaboration pour obtenir des populations de nanoparticules quasiment monodisperses en taille et en composition sont désormais plutôt bien maîtrisées, il n'est pas toujours évident de déterminer le degré d'interaction des nanoparticules entre elles et avec le milieu extérieur.

Enfin, si les techniques d'élaboration et de caractérisation ont beaucoup progressé et sont désormais bien maîtrisées, le travail est loin d'être terminé du point de vue de la connaissance des diagrammes de phase, la tâche étant ambitieuse tant du point de vue expérimental que théorique. De plus, les questions concernant les aspects cinétiques (mécanismes de diffusion, croissance...), ou encore celles posées par l'interaction des nanoalliages avec le milieu environnant, ont encore été peu abordées à ce jour **[9-13]**.

1.1.3 Les approches théoriques

Il existe de nombreuses méthodes théoriques pour étudier les propriétés d'équilibre des nanoalliages : celles fondées sur des approches électroniques dites ab initio **[14**, **15]** et celles privilégiant l'approche thermodynamique ou statistique (dynamique moléculaire **[16]** et Monte Carlo **[17]**). Les méthodes ab initio sont fondées sur le calcul de l'énergie totale du système dans l'état fondamental (T = 0 K) via l'équation de Schrödinger. Elles sont exactes d'un point de vue formel mais assez lourdes à manipuler, et ceci d'autant plus que la taille du système est importante. Actuellement ces méthodes sont limitées à quelques centaines d'atomes et les temps de calculs restent importants. Ceci nécessite donc d'utiliser des approches empiriques ou semi-empiriques pour résoudre le problème de la taille et de la température. Les modèles semi-empiriques sont fondés sur des potentiels classiques paramétrés pour reproduire des grandeurs déterminées expérimentalement ou par calcul ab initio. Parmi les potentiels empiriques connus, on peut citer les potentiels de paire de type Lennard-Jones **[18]**, faciles à utiliser mais présentant de nombreux inconvénients. En particulier, ces potentiels ne permettent pas une description réaliste de la liaison métallique, ni l'étude des alliages lorsqu'on veut reproduire quantitativement les grandeurs expérimentales. De plus, ce type de potentiel est peu recommandé pour étudier les systèmes finis comme les

nanoparticules métalliques. En effet, les propriétés de surface, importantes dans ce cas, sont mal reproduites par les potentiels de paire **[18]**. Pour pallier ces limitations, une solution est d'adopter des potentiels dits à N-corps, plus réalistes et mieux adaptés pour l'étude des alliages métalliques, aussi bien en volume qu'en surface. Ce type de potentiel, que nous présenterons plus en détail dans le **chapitre 2**, permet de reproduire une grande variété des comportements observés expérimentalement en volume et aux interfaces, et ceci pour de nombreux systèmes [19-22].

1.2 Le système Cu-Ag

1.2.1 Volume

Les alliages binaires présentent en volume des propriétés chimiques et structurales qui peuvent s'avérer plus intéressantes que celles des éléments purs comme, par exemple, l'existence de phases ordonnées ou l'abaissement de la température de fusion par l'apparition d'un eutectique. Pour notre étude, nous avons choisi le système cuivre argent Ag_cCu_{1-c} dont le diagramme de phase présente les caractéristiques essentielles suivantes (**figure 1.1**) :

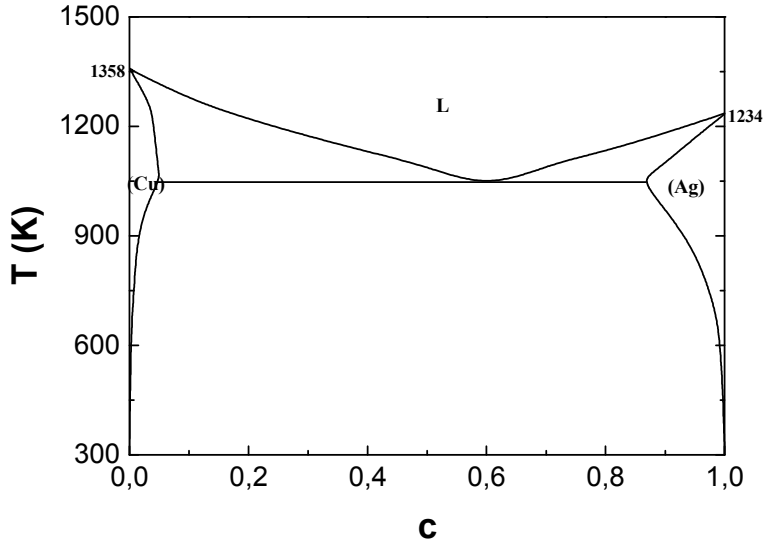


Figure 1.1 *Diagramme de phase de l'alliage Cu-Ag d'après **[23]**.*

– une différence des températures de fusion entre l'argent et le cuivre, respectivement égales à 1234 K et 1358 K ; cette différence est corrélée à la différence des énergies de cohésion ($E_{Coh}^{Ag} = -2{,}95\,\text{eV}$ et $E_{Coh}^{Cu} = -3{,}5\ \text{eV}$) **[24]** ;

- une forte tendance à la démixtion caractérisée par une large lacune de miscibilité à l'état solide et une préférence à former des paires homoatomiques (Cu-Cu et Ag-Ag plutôt que Cu-Ag) ;
- l'existence d'un palier eutectique, reliée à la relaxation dans l'état liquide des contraintes élastiques engendrées dans l'état solide par la différence des rayons atomiques entre l'argent et le cuivre ($r_0^{Ag} = 1{,}45$ Å et $r_0^{Cu} = 1{,}28$ Å).

Du point de vue de la modélisation, le diagramme de phase peut s'obtenir soit à partir de modèles thermodynamiques macroscopiques, soit à partir de simulations à l'échelle atomique. Pour les approches macroscopiques, le calcul du diagramme de phase passe par la connaissance de la dépendance des enthalpies libres de toutes les phases présentes en fonction de la composition et de la température. En fait, les valeurs de ces enthalpies libres ne sont pas connues, seules des différences d'enthalpie libre entre les diverses phases et un état de référence peuvent être considérées. Différentes méthodes peuvent alors être mises en œuvre pour quantifier ces différences d'enthalpie libre, les principales étant les méthodes ab initio et les méthodes par optimisation de paramètres thermodynamiques. Les méthodes ab initio permettent d'avoir accès à certaines grandeurs énergétiques intervenant dans les modèles macroscopiques (énergie de formation d'alliage, entropie de vibration, …) mais elles sont souvent lourdes du point de vue numérique, rendant difficile le calcul d'un diagramme de phase de manière systématique. Pour le système Cu-Ag, il existe à notre connaissance deux calculs de diagramme de phase par des méthodes ab initio **[25, 26]**. Les méthodes par optimisation de paramètres thermodynamiques permettent quant à elles d'obtenir un diagramme de phase à partir d'un formalisme décrivant l'enthalpie libre de mélange à l'aide de diverses contributions, ainsi que son évolution en fonction de la température et de la concentration. Les paramètres du modèle sont alors optimisés afin de reproduire au mieux le diagramme de phase et les données thermodynamiques du système choisi. L'optimisation du calcul de la fonction représentant l'enthalpie libre de mélange est très souvent réalisée selon le modèle de solution régulière avec une dépendance linéaire des paramètres thermodynamiques en fonction de T **[23, 27]**. Généralement, les paramètres optimisés sont ensuite réunis sous forme de banque de données comme SGTE **[28]**, accessibles dans divers logiciels tels que CALPHAD **[29]** ou THERMOCALC **[30]**. C'est le diagramme de phase révisé obtenu par cette méthode que nous avons présenté **figure 1.1** **[23]**.

Dans le cas des simulations à l'échelle atomique, le diagramme de phase est calculé à partir d'une détermination directe des limites de solubilité à différentes températures **[19, 31]**. Ceci s'obtient par l'intermédiaire de simulations Monte Carlo qui tiennent compte des relaxations atomiques, les potentiels d'interaction utilisés dépendant de la distance interatomique. Nous reviendrons en détail sur cet aspect dans le **chapitre 3**.

1.2.2 Surfaces

Le phénomène de ségrégation superficielle dans le système Cu-Ag est bien connu tant expérimentalement que théoriquement. Citons de plus l'existence d'un phénomène de mouillage, accompagné de transitions plan par plan, qui conduit à la formation d'une couche quasi-pure en Ag au-dessus d'un substrat quasi-pur en Cu à l'approche de la limite de solubilité pour Cu(Ag) **[32]**. De plus, cet enrichissement s'accompagne d'un changement structural qui conduit à l'apparition de surstructures. Celles-ci peuvent être observées soit lors du dépôt d'une monocouche d'argent sur un substrat de cuivre, soit par recuit de ségrégation à partir d'une solution solide Cu(Ag). Les surstructures obtenues par ces deux procédés sont identiques, comme l'ont montré les résultats expérimentaux **[32-38]** et ceux issus des simulations numériques **[38-42]**. Nous rappelons brièvement dans la suite de ce paragraphe les résultats connus pour les surfaces les plus étudiées, à savoir celles d'orientation (100) et (111).

Dans le cas de la surface (100), des études expérimentales par microscopie à effet tunnel (STM) **[37]** ont permis de caractériser la croissance d'une monocouche d'Ag déposée sur un substrat de Cu (100) dans une gamme de température allant de 150 K à 330 K. Pour des températures inférieures à 300 K, on observe la formation instantanée d'une sustructure c(10×2) dans le plan d'adatomes (**figure 1.2**), même à des taux de recouvrement inférieurs à la monocouche. En revanche, pour des températures supérieures à 300 K, une certaine quantité d'argent s'insère dans le plan de surface jusqu'à un taux de recouvrement critique. Au-delà de ce taux critique, une démixtion apparaît dans le plan de surface, conduisant à la coexistence d'une solution solide riche en cuivre et d'une phase riche en Ag de structure c(10×2). Cette surstructure se caractérise par un environnement pseudo-hexagonal des atomes d'argent dans le plan de surface, contrairement aux atomes de cuivre sous-jacents qui conservent un environnement intra-plan carré. Cette modification d'environnement dans la monocouche d'argent s'obtient en décalant une rangée dense <011> sur 2 de $d_0/2$, où d_0 est la distance interatomique et en enlevant un atome sur dix le long de ces rangées (**figure 1.2**).

Ceci permet à la distance entre atomes d'argent d'être proche de la distance interatomique de l'argent pur.

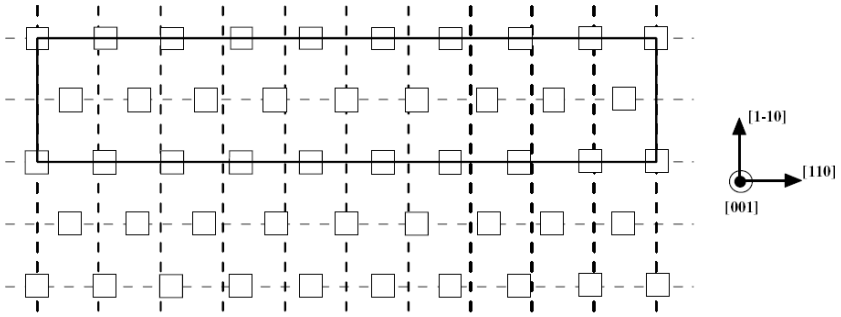


Figure 1.2 *Maille c(10×2) d'une monocouche d'argent de structure pseudo-hexagonale déposée sur un substrat de cuivre (100). Le réseau initial est représenté en tiretés et les sites de la surstructure par les carrés. Les traits pleins indiquent la maille de la surstructure.*

Du point de vue théorique, ces observations expérimentales ont été confirmées par des modélisations de type Monte Carlo avec relaxations **[40]**. Ces simulations ont montré l'apparition d'une surstructure c(10×2) avec éjection spontanée d'atomes d'argent de la surface vers des positions d'adatome au-delà d'une concentration d'argent critique dans le plan de surface. Les simulations ont également montré que la surface perdait sa structure carrée (1×1) vers $c_{(100)} \approx 0{,}3$, du moins pour les températures étudiées (entre 300 et 650 K) **[41]**. Si on augmente la concentration d'argent, la surface évolue alors vers la surstructure pseudo-hexagonale c(10×2), soit continûment via une structure amorphe (650 K), soit avec une transition de phase du premier ordre entre $c_{(100)} \approx 0{,}3$ et $c_{(100)} = 0{,}85$ (300 K).

Pour la surface (111), deux surstructures peuvent apparaître selon les conditions expérimentales, en particulier la température. A basse température, la monocouche d'argent adopte une surstructure p(9±1×9±1), dite « Moirée » **[33, 38]**. Cette surstructure est obtenue en enlevant un atome sur 9±1 le long de deux rangées denses du plan de surface (**figure 1.3**). A plus haute température, il apparaît un réseau périodique 2D de boucles de dislocation triangulaires dans le plan de cuivre sous-jacent, la périodicité de la surstructure n'étant pas modifiée **[33, 43]** comme le montre la représentation schématique des deux surstructures (**figure 1.3**).

(a) (b)

Figure 1.3 *Maille (9×9) d'une monocouche d'argent sur un substrat de cuivre (111) pour les surstructures Moiré (a) et triangulaire (b). Les atomes d'argent sont représentés par des cercles vides et ceux de cuivre par des cercles gris.*

Mentionnons que les deux surstructures (Moiré et triangulaire) observées expérimentalement ont bien été retrouvées par des simulations de type dynamique moléculaire **[44]**. La compétition entre ces surstructures met en jeu des mécanismes de relaxation fondamentalement différents, impliquant ou non la formation de lacunes dans le substrat. Des simulations Monte Carlo ont confirmé l'existence de ces surstructures et ont montré que l'apparition de l'une ou l'autre d'entre elles dépend de la concentration en lacunes à la surface **[42]**.

1.2.3 Nanoparticules

Après avoir rappelé les résultats essentiels concernant l'alliage Cu-Ag en volume et en surface, nous présentons un aperçu des résultats obtenus sur les nanoparticules de ce système. Le dépôt laser pulsé permet d'avoir un contrôle fin des paramètres de croissance qui déterminent la taille, la forme, la densité et la structure des nanoparticules formées **[5, 45, 46]**. Les nanoparticules étant déposées sur un substrat en vue de leur caractérisation par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM), elles sont généralement qualifiées de nanoparticules supportées. La plupart des supports sont des oxydes, du carbone graphite ou encore du carbone amorphe. Dans les travaux rappelés ici, le carbone amorphe a été utilisé non seulement comme substrat, mais également comme couche protectrice dans laquelle les nanoparticules sont encapsulées et ainsi isolées du milieu environnant **[45]**.

Dans une première série d'expériences, le substrat est maintenu à une température de 540 K lors du dépôt laser pulsé et les images STEM mettent clairement en évidence la formation d'une population de nanoparticules Cu-Ag présentant une distribution en taille bimodale (**fig. 1.4a-b**) **[45]**. Dans une seconde série d'expériences, la température du substrat est initialement maintenue à 370 K et les résultats obtenus en imagerie filtrée en énergie

montrent l'apparition d'agglomérats de quelques dizaines de nanomètres de long constitués de nanoparticules de cuivre et d'argent, ainsi que la formation de nanoparticules plus petites (quelques nanomètres de diamètre) dans la configuration cœur (de cuivre) –coquille (d'argent) (**fig. 1.4c**). Un recuit ultérieur à une température de 823 K pendant 90 mn conduit alors à une population relativement homogène de nanoparticules de grande taille (20 à 50 nm de diamètre) dans une configuration hémisphérique, souvent appelée Janus. On observe encore quelques nanoparticules plus petites (d'une dizaine de nanomètres de diamètre), toujours dans la configuration cœur-coquille (**figure 1.4d**).

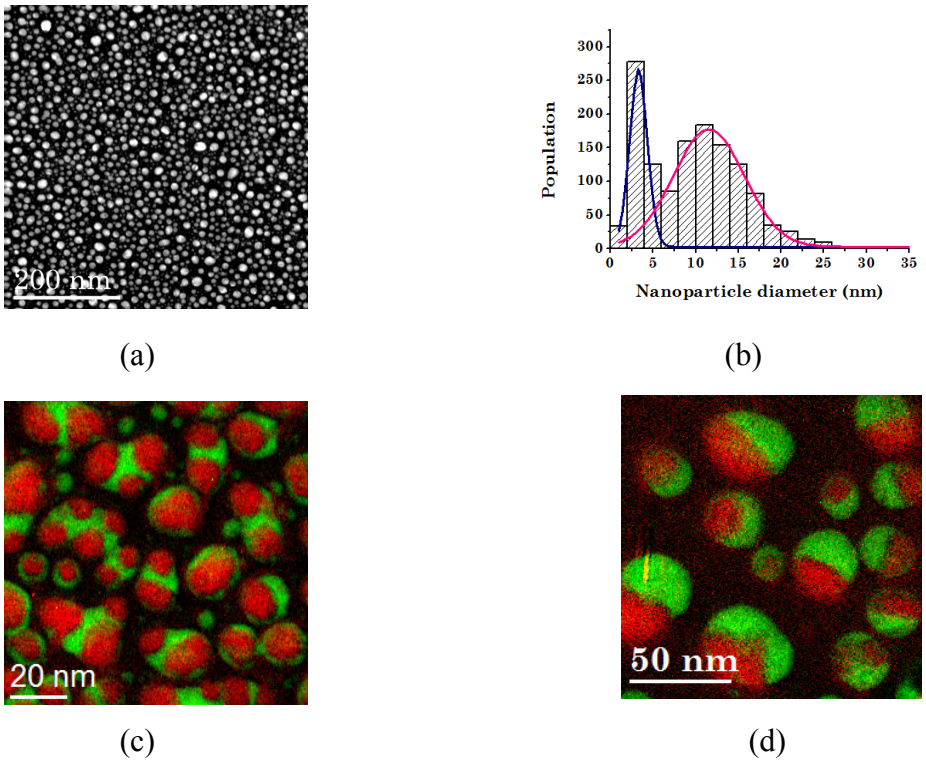


Figure 1.4 *Image STEM de nanoparticules Cu-Ag obtenues sur un substrat maintenu à 540 K (a) et distribution en taille correspondante (b). Cartographie chimique obtenue par EFTEM (le cuivre est représenté en rouge et l'argent en vert) pour un dépôt de Cu et d'Ag sur un substrat initialement maintenu à 370 K (c) puis recuit durant 90 mn à 823 K (d). Les images sont tirées de la référence* ***[45]***.

Cette étude illustre bien le lien étroit entre taille, composition et répartition des différents constituants, tout en soulignant l'importance des facteurs cinétiques. Ceci permet de souligner à nouveau l'aspect complexe (et ambitieux !) de l'objectif visant à obtenir un

diagramme de phase généralisé en dimension réduite d'un système bimétallique donné, ici le système Cu-Ag.

Du point de vue théorique, plusieurs axes de recherche ont été développés en vue de déterminer le lien entre taille, morphologie et arrangement chimique dans les nanoalliages, avec la volonté plus ou moins affichée d'aller vers l'établissement et la compréhension des diagrammes de phase des nanoalliages. Comme nous l'avons vu dans l'introduction, les études réalisées à 0 K sur les nanoparticules monométalliques ont mis en évidence une grande variété de structures en fonction de la taille **[1]**. Pour les nanoalliages, l'ordre chimique est un degré de liberté supplémentaire pouvant jouer sur la structure cristallographique et induisant une dépendance avec la température qui peut se révéler particulièrement complexe. Cette difficulté réside principalement dans l'augmentation, pour une taille donnée, du nombre de structures possibles ayant des énergies très proches **[3]**.

Pour le système Cu-Ag, un algorithme d'optimisation globale a été employé pour rechercher les structures de plus basses énergies pour différentes morphologies et différentes compositions **[47]**. Ce travail, mené à la fois avec des potentiels interatomiques à N-corps et avec des calculs ab initio pour les plus petits agrégats, a montré une grande diversité de structures d'énergie très voisine à $T = 0$ K (**fig. 1.5**). De plus, certaines morphologies, dont la stabilité disparaît pour les métaux purs en faveur d'autres morphologies quand la taille augmente, retrouvent un gain de stabilité à des tailles plus importantes dans le cas des nanoalliages. C'est en particulier le cas de l'icosaèdre **[47]**. L'influence de la température est alors généralement étudiée à partir de simulations de dynamique moléculaire en utilisant des potentiels semi-empiriques mais sans nouvelle optimisation de la configuration chimique **[48-50]**. Si cette approche permet d'identifier les structures de basses énergies et de caractériser leurs stabilités relatives en température, elle se révèle par contre très limitée quant à l'optimisation de la configuration chimique à température non nulle.

Une autre approche consiste alors à réaliser des simulations Monte Carlo (MC) avec ou sans relaxations. C'est cette approche qui est à la base de tous les résultats présentés dans cette étude. Des premiers résultats obtenus par simulations MC sans prise en compte des relaxations ont mis en évidence des phénomènes assez remarquables de bistabilité due au caractère fini de ces objets. Ainsi, en surface, on peut observer la coexistence de facettes riches en Cu et d'autres riches en Ag au sein d'une même particule. Concernant le cœur des agrégats, ces études ont révélé la possibilité d'observer la coexistence de nanoparticules riches en Cu et d'autres riches en Ag au sein d'une population de nanoparticules, dont la

concentration nominale de l'ensemble est fixée **[51, 52]**. Par ailleurs, nous avons vu que la différence de taille entre Cu et Ag conduit à des processus de reconstruction pour les surfaces infinies. Tenant compte de ce fait, des simulations Monte Carlo avec relaxations ont permis de montrer qu'une bistabilité structurale pouvait venir se coupler à la bistabilité de composition chimique **[53, 54]**. L'analyse fine de ces comportements fait l'objet de ce travail de thèse mais remarquons dès à présent que ces premiers résultats théoriques sont cohérents avec l'observation expérimentale de populations de nanoparticules Cu-Ag pouvant avoir ou non un caractère bimodal selon leur condition d'obtention.

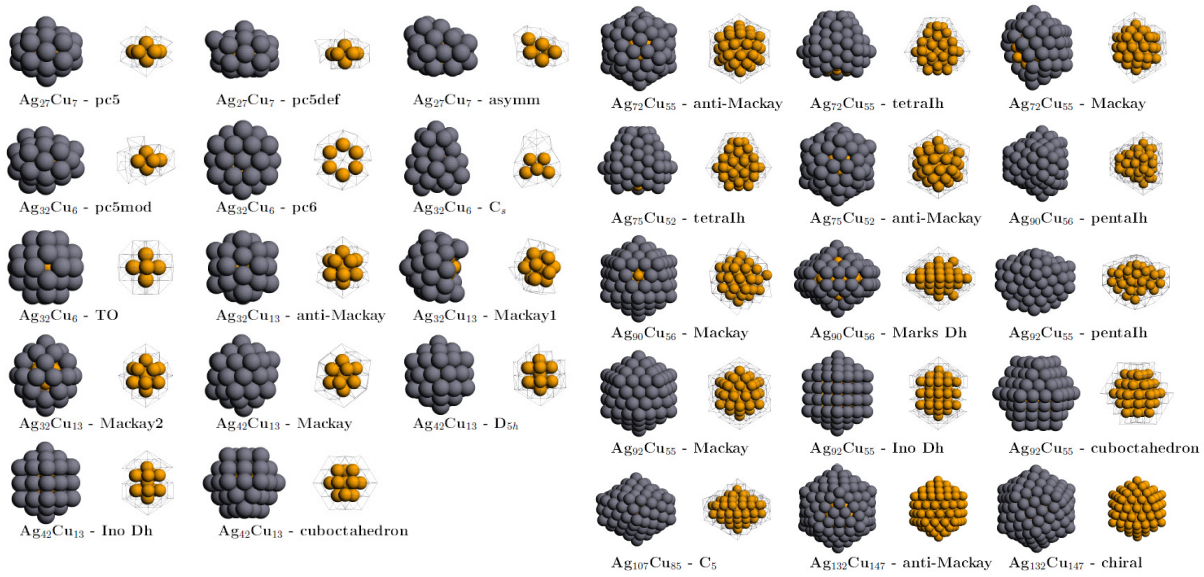


Figure 1.5 *Différentes structures du système Cu-Ag obtenues par un algorithme d'optimisation global. L'argent est en gris et le cuivre en jaune. Pour chaque structure, la coquille d'argent et le cœur de cuivre sont représentés. Figure adaptée de la référence* ***[47]***.

Bibliographie

[1] F. Baletto et R. Ferrando, Rev. Mod. Phys. **77**, 377 (2005).

[2] C. Mottet, Thèse, Université Aix-Marseille II (1997).

[3] R. Ferrando, J. Jellinek et R. L. Johnston, Chem. Rev. **103**, 845 (2008).

[4] S. U. Son, Y. Jang, J. Park, H. B. Na, H. M. Park, H. J. Yun, J. Lee et T. Hyeon, J. Am. Chem. Soc. **126**, 5026 (2004).

[5] C. Langlois, D. Alloyeau, Y. Le Bouar, A. Loiseau, T. Oikawa, C. Mottet et C. Ricolleau, Faraday Discuss. **138**, 375 (2008).

[6] Y. H. Zhou, M. Harmelin et J. Bigot, Mat. Sci. Eng. A**133**, 775 (1991).

[7] N. Braidy, Y. Le Bouar, S. Lazar et C. Ricolleau, Ultramicroscopy **118**, 67 (2012).

[8] P. Andreazza, H. Khelfane, O. Lyon, C. Andreazza-Vignolle, A. Y. Ramos et M. Samah, Eur. Phys. J. Special Topics **208**, 231 (2012).

[9] G. Guisbiers, Nanoscale Res. Lett. **5**, 1132 (2010).

[10] S. Piccinin, S. Zafeiratos, C. Stampfl, T. W. Hansen, M. Hävecker, D. Teschner, V. I. Bukhtiyarov, F. Girgsdies, A. K. Gericke, R. Schlögl et M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **104**, 035503 (2010).

[11] S. Linic, J. Jankowiak et M. A. Barteau, J. Catal. **224**, 489 (2004).

[12] H. Guesmi, C. Louis et L. Delannoy, Chem. Phys. Lett. **503**, 97 (2011).

[13] A. Dhouib et H. Guesmi, Chem. Phys. Lett. **521**, 98 (2012).

[14] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

[15] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

[16] D. Frenkel et B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, New York, 1996).

[17] K. Binder, *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics* (Springer Verlag, Berlin, 1995).

[18] C. Varvenne, Thèse, Université Paris VI (2010).

[19] J. Creuze, Thèse, Université Paris-Sud (2000).

[20] S. G. Kim, M. F. Horstemeyer, M. I. Baskes, M. R. Rohani, S. Kim, B. Jelinek, J. Houze, A. Moitra et L. Liyanage, J. Eng. Mater. Technol. **131**, 041210 (2010).

[21] Y. Mishin, M. Asta et J. Li, Acta. Mater. **58**, 1117 (2010).

[22] F. Cleri et V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).

[23] P. R. Subramanian et J. H. Perepezko, J. Phase. Equil. **14**, 62 (1993).

[24] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état du solide* (Dunod, Paris, 1972).

[25] S. H. Wei, A. A. Mbaye, L. G. Ferreira et A. Zunger, Phys. Rev. B **36**, 4163 (1987).

[26] J. M. Sanchez, J. P. Star et V. L. Moruzzi, Phys. Rev. B **44**, 5411 (1991).

[27] J. L. Murray, Metall. Trans. A **15**, 261 (1984).

[28] http://www.sgte.org/

[29] http://www.calphad.org/

[30] http://www.thermocalc.se/

[31] P. L. Williams, Y. Mishin et J. C. Hamilton, Mod. Simul. Mater. Sci. Eng. **14**, 817 (2006).

[32] J. Eugène, G. Tréglia, B. Legrand, B. Aufray et F. Cabané, Surf. Sci. **251-252**, 664 (1991).

[33] J. Eugène, Thèse, Université Aix-Marseille III (1989).

[34] J. Eugène, B. Aufray et F. Cabané, Surf. Sci. **251-252**, 372 (1992).

[35] S. Nakanishi, K. Kawamoto et K. Umezawa, Surf. Sci. **287-288**, 974 (1993).

[36] D. Naumović, P. Aebi, A. Stuck, P. Schwaller, J. Osterwalder et L. Schlapbach, Surf. Sci. **307-309**, 483 (1994).

[37] P. T. Sprunger, E. Lægsgaard et F. Besenbacher, Phys. Rev. B **54**, 8163 (1996).

[38] I. Meunier, Thèse, Université Aix-Marseille II (2001).

[39] C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand, Phys. Rev. B **46**, 16018 (1992).

[40] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, Surf. Sci. **491**, 1 (2001).

[41] I. Braems, F. Berthier, J. Creuze, R. Tétot et B. Legrand, Phys. Rev. B **74**, 113406 (2006).

[42] R. Tétot, F. Berthier, J. Creuze, I. Meunier, G. Tréglia et B. Legrand, Phys. Rev. Lett. **91**, 176103 (2003).

[43] B. Aufray, M. Göthelid, J.-M. Gay, C. Mottet, E. Landemark, G. Falkenberg, L. Lottermoser, L. Seehofer et R. L. Johnson, Microsc. Microanal. Microstruct. **8**, 167 (1997).

[44] I. Meunier, G. Tréglia, B. Legrand, R. Tétot, B. Aufray et J.-M. Gay, App. Surf. Sci. **162–163**, 219 (2000).

[45] C. Langois, Z. L. Li, J. Yuan, D. Alloyeau, J. Nelayah, D. Bochicchio, R. Ferrando et C. Ricolleau, Nanoscale **4**, 3381 (2012).

[46] D. Alloyeau, C. Ricolleau, C. Langlois, Y. Le Bouar et A. Loiseau, communication privée.

[47] D. Bochicchio et R. Ferrando, Nano. Lett. **10**, 4211 (2010) ; D. Bochicchio et R. Ferrando, Nano. Lett. **10**, 4211 (2010) supporting information.

[48] F. Baletto, C. Mottet et R. Ferrando, Phys. Rev. B **66**, 155420 (2002).

[49] F. Baletto, C. Mottet et R. Ferrando, Phys. Rev. Lett. **90**, 135504 (2003).

[50] D. Bochicchio et R. Ferrando, Eur. Phys. J. D **66**, 115 (2012).

[51] F. Lequien, J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand, Phy. Rev. B **78**, 075414 (2008).

[52] J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand, *Nanoalloys: synthesis, structure and properties,* chap. 6 (Springer-Verlag, London, 2012).

[53] L. Delfour, J. Creuze et B. Legrand, Phys. Rev. Lett. **103**, 205701 (2009).

[54] M. Briki, J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand, Sol. St. Phenom. **172-174**, 658 (2011).

Chapitre 2 : Méthodes théoriques

2.1 Modèle énergétique

2.1.1 Potentiels à N-corps (SMA)

L'aptitude des simulations numériques à l'échelle atomique à reproduire un matériau réel repose en grande partie sur la qualité des potentiels interatomiques utilisés. De manière générale, les potentiels les plus simples sont les potentiels de paire. Néanmoins, ces potentiels ne permettent pas une description réaliste de la liaison métallique et ne peuvent donc pas reproduire certaines propriétés des alliages. Par ailleurs, il existe d'autres potentiels beaucoup plus réalistes pour les alliages métalliques comme les potentiels à N-corps issus de la méthode des Liaisons Fortes. Dans le cas présent, la forme analytique du potentiel à N-corps a été obtenue dans le cadre de l'approximation au second moment de la densité d'état électronique. Dans le formalisme des Liaisons Fortes, l'énergie d'un atome sur un site *n* peut être écrite comme la somme de deux termes : un terme de bande, attractif, et un terme d'interaction de paire, répulsif.

Le terme attractif de bande peut être calculé dans l'approximation au second moment en caractérisant la densité d'état des électrons *d* uniquement par sa largeur, les électrons *d* assurant la cohésion des métaux de transitions **[1, 2]**. Pour un alliage A_cB_{1-c}, ce terme s'écrit de la manière suivante :

$$E_n^b = -\sqrt{\sum_{n\neq m} \xi_{IJ}^2 \exp\left[-2q_{IJ}\left(\frac{r_{nm}}{r_{IJ}^0}-1\right)\right]}, \qquad (2.1)$$

où les indices (I, J) = (A ou B) précisent la nature chimique des atomes situés sur les sites *n* et *m*, r_{II}^0 (respectivement r_{JJ}^0) correspond à la distance d'équilibre entre premiers voisins dans le métal pur *I* (respectivement *J*), $r_{IJ}^0 = \left(r_{II}^0 + r_{JJ}^0\right)/2$ et r_{nm} est la distance entre les sites *n* et *m*. ξ_{IJ} est l'intégrale de saut effective entre les atomes de type *I* et *J*. Remarquons que la présence de la racine carrée mène à une bonne description des relaxations de surface **[3]**, i.e. une contraction de la distance interplanaire entre le plan de surface et le premier plan sous-jacent. Observées expérimentalement, ces contractions sont correctement reproduites par les potentiels à N-corps, contrairement aux potentiels de paire qui prédisent une relaxation inverse du plan de surface, i.e. une dilatation **[4]**.

Le terme répulsif d'interaction de paire est de type de Born-Mayer **[1, 2]** et s'écrit simplement de la façon suivante :

$$E_n^{rep} = \sum_{n \neq m} A_{IJ} \exp\left[-2 p_{IJ} \left(\frac{r_{nm}}{r_{IJ}^0} - 1 \right) \right]. \qquad (2.2)$$

La détermination du potentiel d'interaction dans l'approximation au second moment des Liaisons Fortes consiste alors à ajuster les paramètres (A_{IJ}, p_{IJ}, q_{IJ}, ξ_{IJ}) pour reproduire au mieux les grandeurs physiques caractéristiques des systèmes métalliques étudiés.

2.1.2 Paramétrage

D'après les expressions **(2.1)** et **(2.2)**, le potentiel interatomique dépend de quatre paramètres qui peuvent être ajustés sur un certain nombre de grandeurs expérimentales telles que le paramètre de maille, l'énergie de cohésion et les constantes élastiques pour les métaux purs, ainsi que les énergies de mise en solution pour les alliages **[5, 6]**. Remarquons que l'énergie d'un atome sur le site n fait a priori intervenir les interactions avec l'ensemble des autres sites. Pour des raisons de temps de calcul, on ne peut pas tenir compte de l'ensemble de ces interactions ; on introduit alors un rayon de coupure, r_c, pour limiter le champ d'action du potentiel. L'expression de l'énergie devient donc :

$$E_n(r_{nm}) = E_n^{band}(r_{nm}) + E_n^{rep}(r_{nm}), \qquad (2.3)$$

avec $r_{nm} \leq r_c$. Pour des distances supérieures à r_c, la contribution des atomes en position m à l'énergie de l'atome n est nulle. Pour éliminer les artefacts dus à cette coupure, une méthode consiste à tronquer les fonctions exponentielles en r_t (rayon de troncature), puis à raccorder les termes attractif et répulsif à zéro de manière continue en r_c (entre les deuxièmes et quatrièmes voisins) par un polynôme deux fois dérivable. Cela permet de s'affranchir des problèmes de discontinuité dans le calcul de l'énergie et des grandeurs qui en dérivent (forces, constantes de forces, constantes élastiques…) **[7]**. La **figure 2.1** illustre par un schéma l'allure de l'énergie potentielle, en indiquant le rayon de coupure r_c et le rayon de troncature r_t.

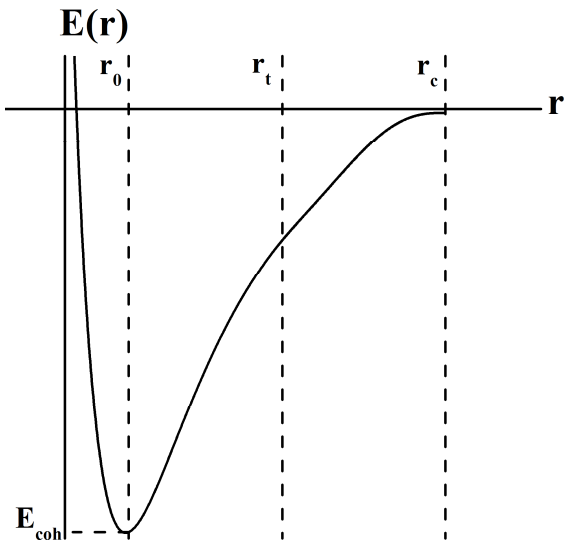


Figure 2.1 *Représentation schématique de l'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique r. Les positions des rayons de coupure r_c et de troncature r_t sont indiquées par les tirets verticaux.*

Pour les métaux purs, une procédure d'ajustement possible est de faire en sorte que le potentiel respecte au mieux l'équation universelle **[8]**. Celle-ci permet de décrire l'énergie totale d'un solide en fonction de la distance interatomique, en faisant intervenir l'énergie de cohésion (E_{coh}), le module de compressibilité (B) et le volume atomique (Ω) comme grandeurs caractéristiques. Son expression analytique est donnée par :

$$E^*(r^*) = \frac{E(r)}{|E_{coh}|} = -(1 + r^* + 0{,}05 r^{*3}) e^{-r^*} \text{ avec } r^* = \frac{r - r_0}{\lambda r_0}, \qquad (2.4)$$

où E^* et r^* sont sans dimension, $E(r)$ et r représentent respectivement l'énergie totale du système et la distance interatomique, r_0 est la distance entre premiers voisins et λ est une grandeur caractéristique du métal, donnée par : $\lambda = \frac{1}{3}\left(|E_{coh}| / B\Omega\right)^{\frac{1}{2}}$. Pour chacun des métaux purs, l'ajustement consiste alors à déterminer le jeu de paramètres (A_{IJ}, p_{IJ}, q_{IJ}, ξ_{IJ}) qui vérifie au mieux l'équation universelle et à vérifier a posteriori que les autres grandeurs caractéristiques sont satisfaisantes, en particulier l'équilibre du cristal ($dE/dr\big|_{r_0} = 0$) et les constantes élastiques. Les paramètres utilisés dans cette étude sont présentés dans le **tableau 2.1**, le **tableau 2.2** donnant les grandeurs caractéristiques des métaux purs, ainsi que leur comparaison avec des résultats expérimentaux.

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

	A	p	q	ξ	r_t	r_c
Cu	0,1084	10,377	2,6335	1,3434	3,62	5,12
Ag	0,1249	10,3453	3,4236	1,2672	4,09	5,78

Tableau 2.2 *Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales (entre parenthèses). E_{coh}* ***[9]****, B, C_{44} et C' **[10]** sont exprimés en eV/at et a en Å **[9]**.*

	E_{coh}	a	B	C_{44}	C'
Cu	-3,50 (-3,50)	3,62 (3,62)	10,44 (10,44)	5,95 (6,03)	1,97 (1,91)
Ag	-2,95 (-2,95)	4,09 (4,09)	11,55 (11,55)	4,71 (5,45)	1,86 (1,85)

Pour l'alliage, le potentiel interatomique mixte doit reproduire au mieux les limites de solubilité pour tendre vers une bonne description du diagramme de phase du système Cu-Ag. L'ajustement des paramètres croisés du potentiel (A_{IJ}, p_{IJ}, q_{IJ}, ξ_{IJ}) est effectué sur les enthalpies de mise en solution et nous verrons par la suite que cela permet de reproduire correctement les limites de solubilité, du moins dans le cas présent. Les résultats de l'ajustement sont donnés dans le **tableau 2.3** avec :

- r_t est pris égal au rayon de troncature de l'atome le plus gros, i.e. l'argent, alors que r_c est pris égal au rayon de coupure de l'atome le plus petit, i.e. le cuivre **[11] ;**
- p_{IJ} et q_{IJ} sont obtenus par une moyenne arithmétique des valeurs des métaux purs :

$$p_{IJ} = \frac{p_{II} + p_{JJ}}{2} \text{ et } q_{IJ} = \frac{q_{II} + q_{JJ}}{2} ;$$

- A_{IJ} et ξ_{IJ} sont ajustés pour reproduire les enthalpies de mise en solution.

Tableau 2.3 *Paramètres croisés pour l'alliage Cu-Ag. A, ξ ainsi que les valeurs de l'énergie de mise en solution ΔH_{dis} (dans la limite diluée en Ag, notée Cu(Ag), et dans celle diluée en Cu, notée Ag(Cu)) calculées et expérimentales (entre parenthèses) **[12]**. Les énergies sont exprimées en eV/at.*

	A	p	q	ξ	ΔH_{dis} Cu(Ag)	ΔH_{dis} Ag(Cu)
Cu-Ag	0,11876	10,3615	3,02855	1,2996	0,40 (0,40)	0,28 (0,28)

2.2 Méthodes atomistiques

Après avoir construit le potentiel interatomique pour le système Cu-Ag, nous sommes en mesure de déterminer les propriétés d'équilibre du système ou, en d'autres termes, de caractériser l'état du système qui minimise son énergie libre. La procédure de minimisation de l'énergie libre dans un système de particules en interaction peut être fondée sur des méthodes relativement différentes (Monte Carlo et dynamique moléculaire principalement), la méthode utilisée dans ces travaux étant principalement la simulation Monte Carlo. La description détaillée des méthodes de simulation à l'échelle atomique se trouve dans de nombreux ouvrages, auxquels nous renvoyons le lecteur pour plus de détails **[13-15]**. Nous ne donnons ici qu'un bref rappel des principes de base.

De manière générale et quelle que soit la méthode, une grandeur physique est associée à l'observable A_i où i est une configuration particulière des coordonnées généralisées de position et de quantité de mouvement des N particules, (q^N, p^N). L'observable A_i est mesurée en faisant la moyenne sur un espace échantillon qui représente la trajectoire des particules en dynamique moléculaire ou l'espace de tous les états accessibles en Monte Carlo. Quand le système évolue au cours du temps, l'observable A_i évolue également et sa valeur moyenne temporelle est donnée par :

$$\overline{A}_t = \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^{t} A_i . dt \,, \qquad (2.5)$$

où $\overline{A}_t$ est la mesure de l'observable à l'instant t à partir d'une mesure à l'instant initial t_0. En thermodynamique statistique, l'observable A est évaluée comme une moyenne d'ensemble et s'écrit :

$$\langle A \rangle = \frac{Tr\{A_i \exp[-\beta H_i]\}}{Tr\{\exp[-\beta H_i]\}} \,, \qquad (2.6)$$

où le symbole Tr (trace) signifie que la somme est effectuée sur l'ensemble des états accessibles au système, $\beta = 1/k_B T$ et H_i est le Hamiltonien du système. Le principe ergodique stipule alors que ces deux moyennes sont équivalentes :

$$\langle A \rangle = \overline{A}_{t \to \infty} \,. \qquad (2.7)$$

Notons que la dynamique moléculaire est une méthode déterministe (qui décrit la trajectoire réelle des particules), alors que la simulation Monte Carlo est une méthode probabiliste. Quand les deux méthodes arrivent à converger, elles doivent conduire aux mêmes résultats et il peut être intéressant de tester les validités croisées de ces deux méthodes.

2.2.1 Dynamique moléculaire trempée à 0 K dans sa version Fast Inertial Relaxation Engine (FIRE)

La méthode de la dynamique moléculaire consiste à intégrer numériquement les équations du mouvement de Newton en assimilant les atomes à des particules classiques. La connaissance des forces appliquées sur un atome *n* permet de déterminer sa trajectoire puisque :

$$\frac{d^2\vec{r}_n}{dt^2} = \frac{\vec{F}_n}{m}, \tag{2.8}$$

où $\vec{r}_n$ est la position à l'instant *t* de l'atome *n* de masse *m*, soumis à une force $\vec{F}_n$. La position $\vec{r}_n$ est obtenue en discrétisant ces équations par rapport à *t*, via un algorithme proposé par Verlet [16]. Le développement limité de Taylor de la position $\vec{r}_n$ en *t* donne :

$$\vec{r}_n(t+\Delta t) = \vec{r}_n(t) + \vec{v}_n(t)\Delta t + \frac{\vec{F}_n(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\partial^3 \vec{r}_n}{\partial t^3}\frac{\Delta t^3}{3!} + \varepsilon(\Delta t^4)\ , \tag{2.9}$$

et

$$\vec{r}_n(t-\Delta t) = \vec{r}_n(t) - \vec{v}_n(t)\Delta t + \frac{\vec{F}_n(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\partial^3 \vec{r}_n}{\partial t^3}\frac{\Delta t^3}{3!} + \varepsilon(\Delta t^4)\,. \tag{2.10}$$

La somme des deux équations conduit alors à :

$$\vec{r}_n(t+\Delta t) = 2\vec{r}_n(t) - \vec{r}_n(t-\Delta t) + \frac{\vec{F}_n(t)}{m}\Delta t^2 + \varepsilon(\Delta t^4)\,. \tag{2.11}$$

Remarquons que la composante de vitesse $\vec{v}_n$ de l'atome *n* n'apparaît pas dans l'algorithme de Verlet, mais on peut la calculer en connaissant sa trajectoire à l'instant *t* :

$$\vec{v}_n(t) = \frac{\vec{r}_n(t+\Delta t) - \vec{r}_n(t-\Delta t)}{2\Delta t} + \varepsilon(\Delta t^3)\,. \tag{2.12}$$

Telle que nous l'avons employée dans ces travaux, la dynamique moléculaire a été un moyen de minimisation de l'énergie interne à température nulle. Plutôt que d'utiliser une procédure de trempe classique, qui consiste à annuler les vitesses quand le produit scalaire $\vec{F}_n.\vec{v}_n$ devient négatif **[17]**, nous avons préféré employer un développement récent de l'algorithme de Verlet, i.e. la méthode FIRE (pour Fast Inertial Relaxation Engine) **[18]**. Celle-ci permet d'éviter d'éventuels piégeages du système dans des états énergétiquement moins stables, piégeages classiquement surmontés soit en chauffant le système au cours de la simulation, soit en modifiant les conditions initiales de telle manière que le système soit aussi près que possible de l'état d'équilibre. Cette procédure consiste à ajouter une accélération dans la direction de la pente la plus raide au temps *t* si $\vec{F}_n(t).\vec{v}_n(t) > 0$. Cela se traduit par une simple combinaison linéaire entre la vitesse globale (à *N* dimensions) et les forces via la relation :

$$\vec{v}_n(t) = (1-\alpha)\vec{v}_n + \alpha \left|\vec{v}_n\right| \frac{\vec{F}_n}{\left\|\vec{F}_n\right\|} + \varepsilon(\Delta t^3)\,. \qquad (2.13)$$

Notons que α, qui est initialement fixé à $\alpha_0 = 0{,}1$, est multiplié par un facteur 0,99 lorsque $\vec{F}_n(t).\vec{v}_n(t) > 0$ ou remis à sa valeur initiale lorsque $\vec{F}_n(t).\vec{v}_n(t) \le 0$ **[18]**. Le calcul est alors beaucoup plus rapide qu'avec l'algorithme de Verlet car on considère l'inertie du système dans son ensemble et non plus atome par atome.

2.2.2 Monte Carlo avec relaxations

La dynamique moléculaire peut nécessiter des temps de simulation assez importants, vu les échelles de temps et d'espace caractéristiques de la diffusion à l'état solide. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé la dynamique moléculaire uniquement dans sa version FIRE, comme procédure de minimisation à 0 K.

Notre objectif étant d'étudier les diagrammes de phase pour lesquels il est nécessaire d'optimiser à la fois les positions atomiques et la répartition chimique des constituants, nous avons préféré utiliser la méthode Monte Carlo avec relaxations. En effet, cette méthode ne nécessite pas connaître la dynamique intrinsèque du système puisque l'espace des phases est parcouru de façon aléatoire, ce qui permet de s'affranchir des processus de diffusion à l'état solide. C'est donc la méthode la mieux appropriée pour notre étude et nous en donnons plus de détails ci-dessous.

La méthode Monte Carlo permet d'étudier les propriétés d'équilibre d'un système par un processus d'échantillonnage aléatoire de l'espace des phases. Elle est fondée sur l'utilisation des nombres aléatoires et des probabilités statistiques pour la résolution des problèmes. Ce processus aléatoire doit permettre de faire évoluer l'état du système vers son état d'équilibre, correspondant au minimum du potentiel thermodynamique. Rappelons que les grandeurs physiques sont évaluées numériquement comme des moyennes d'ensemble **(**voir **Eq. 2.6)**. Comme le nombre des états est colossalement grand, il est préférable de choisir une méthode permettant de générer uniquement les états les plus stables, i.e. ceux qui ont un poids de Boltzmann ($\exp[-\beta H_i]$) non négligeable et qui participent donc le plus à l'évaluation des grandeurs thermodynamiques moyennes. C'est la stratégie adoptée par Metropolis *et al.* **[19]** qui consiste à générer une chaine de Markov stationnaire ergodique, ce qui signifie que tous les états possibles peuvent être atteints avec une probabilité non nulle.

Chaine de Markov pour échantillonner un système à l'équilibre

Réécrivons plus simplement l'expression **(2.6)** sous la forme suivante :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta E_i)}{Z}, \qquad (2.14)$$

où A_i désigne la valeur que prend la grandeur A dans l'état i d'énergie E_i et Z est la fonction de partition du système. On rappelle d'autre part que la probabilité d'avoir la configuration i à l'équilibre est donnée par :

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z}. \qquad (2.15)$$

Si l'on est capable de générer des configurations avec des poids très proches de ceux des configurations d'équilibre, on obtient alors :

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{\kappa} \sum_i^{\kappa} A_i . \qquad (2.16)$$

Le calcul de la valeur moyenne de A se résume alors à une simple moyenne arithmétique, sans nécessité aucune de connaître la fonction de partition du système. On voit donc ici l'intérêt majeur des simulations Monte Carlo. Rappelons que l'idée de Metropolis *et al*. est de générer une dynamique stochastique Markovienne stationnaire qui converge vers la distribution d'équilibre p_{eq}. Cela signifie que le système passe d'un état i de probabilité $p(i)$ vers l'état j de

probabilité *p(j)* avec une probabilité de passage donnée par *w(i→j)*. L'équation d'évolution du système est alors donnée par l'équation maîtresse suivante :

$$p(i,t+1) = p(i,t) + \sum_j \left(w(j \to i) p(j,t) - w(i \to j) p(i,t) \right). \qquad (2.17)$$

Cette équation traduit le bilan suivant : à l'instant *t+1*, la probabilité du système d'être dans l'état *i* est égale à celle de l'instant précédent, augmentée par la possibilité que le système qui se trouve dans n'importe quelle autre configuration puisse aller dans l'état *i* et diminuée par la possibilité que le système qui se trouvait dans l'état *i* puisse aller vers n'importe quelle autre configuration. Comme nous cherchons à atteindre l'état d'équilibre, c'est donc la forme stationnaire de cette équation qui nous intéresse. Elle correspond à la règle du bilan global :

$$\sum_j w(j \to i) p_{stat}\ (j) - \sum_j w(i \to j) p_{stat}\ (i) = 0\,. \qquad (2.18)$$

Une condition, plus restrictive mais non nécessaire, assurant que le bilan global est respecté est celle du bilan détaillé :

$$w(j \to i) p_{stat}\ (j) - w(i \to j) p_{stat}\ (i) = 0\,, \qquad (2.19)$$

connue également sous le nom de micro-réversibilité. Elle exprime le fait que dans l'état stationnaire (équilibre), la probabilité que le système puisse aller d'un état *i* vers un état *j* est la même que celle d'aller d'un état *j* vers un état *i*. Ajoutons que cette condition n'est qu'une condition suffisante, car nous n'avons pas prouvé simultanément que la solution du système d'équations **(2.18)** est unique et que l'équation **(2.19)** en est la meilleure solution. Pour des raisons pratiques, la quasi-totalité des algorithmes de Monte Carlo repose sur cette solution. L'équation **(2.19)** peut être alors aisément réécrite sous la forme :

$$\frac{w(i \to j)}{w(j \to i)} = \frac{p_{stat}(j)}{p_{stat}(i)} = \exp\left(-\beta\left(E_j - E_i\right)\right), \qquad (2.20)$$

indiquant que la probabilité de transition entre un état *i* et un état *j* ne dépend pas de la fonction de partition *Z* mais uniquement du facteur de Boltzmann relié à l'énergie de chaque état.

Algorithme de Métropolis

Le choix de la méthode d'échantillonnage par une chaine de Markov stationnaire repose sur la forme explicite de la matrice de transition $w(i \to j)$. Pour cela il est courant de procéder en deux étapes :

- à partir d'un état i, on tire au hasard un état j avec une probabilité $\alpha(i \to j)$;
- cette nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité d'acceptation $\pi(i \to j)$.

Ainsi, on a :

$$w(i \to j) = \alpha(i \to j).\pi(i \to j) \,. \qquad (2.21)$$

Dans l'algorithme original de Metropolis *et al.* (et dans la plupart des algorithmes Monte Carlo), on choisit une fonction symétrique $\alpha\,(i \to j) = \alpha(j \to i)$. Dans ce cas, l'équation **(2.20)** s'exprime comme :

$$\frac{\pi(i \to j)}{\pi(j \to i)} = \exp\left(-\beta(E_j - E_i)\right). \qquad (2.22)$$

La solution choisie par Metropolis *et al.* **[19]** est :

$$\pi(i \to j) = 1 \qquad \text{si } E_j \le E_i,$$

$$\pi(i \to j) = \exp\left(-\beta(E_j - E_i)\right) \qquad \text{si } E_j > E_i. \qquad (2.23)$$

Le principe de la méthode consiste alors à choisir une configuration aléatoire j à partir de la configuration i ; cette nouvelle configuration est acceptée si son énergie est plus faible que la précédente. Dans le cas contraire, elle est acceptée suivant l'équation **(2.23)** en comparant le facteur de Boltzmann à un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 : si ce dernier est supérieur au facteur de Boltzmann, la nouvelle configuration est refusée, sinon elle est acceptée. Ceci revient à accepter les configurations avec la probabilité :

$$\pi(i \to j) = \min\left(1, \exp\left(-\beta \Delta E_{ij}\right)\right), \qquad (2.24)$$

avec $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$.

L'expression exacte de la probabilité d'acceptation demande d'expliciter π et pour cela, il faut définir l'ensemble statistique d'exploration, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

2.3 Ensembles statistiques

Dans le paragraphe précédent **(§ 2.2)**, nous avons vu qu'il est possible de remplacer une moyenne temporelle par une moyenne sur un ensemble de configurations, ces configurations étant distribuées selon une probabilité *p(i)*. L'ensemble statistique peut être alors défini comme celui des configurations accessibles au système. D'un autre côté, on peut également souhaiter que cet ensemble corresponde à des conditions expérimentales que l'on souhaite réaliser, expériences numériques dans notre cas.

Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire les deux ensembles statistiques utilisés pour cette étude : l'ensemble pseudo-grand canonique (p-GC), dans lequel la différence de potentiels chimiques entre les constituants est imposée et l'ensemble canonique, où la concentration nominale est fixée. Nous détaillerons de plus la démarche que nous avons adoptée pour évaluer la différence de potentiels chimiques dans l'ensemble canonique afin de pouvoir comparer les résultats obtenus dans les deux ensembles.

2.3.1 Ensemble pseudo-grand canonique (p-GC)

On rencontre fréquemment des systèmes dont le nombre de particules n'est pas constant. Pour étudier de tels systèmes, généralement constitués de particules indiscernables, on se place dans le cadre de l'ensemble grand canonique où les paramètres externes tels que pression et température sont fixés et les systèmes sont placés au contact d'un réservoir de particules ayant un potentiel chimique μ. Précisons ici que la pression extérieure est fixée à 0 car elle ne joue aucun rôle pour un solide, tant qu'elle reste proche de la pression atmosphérique. Des particules de différentes espèces peuvent être insérées ou extraites, de façon cohérente avec le potentiel chimique imposé. L'étude des systèmes denses, comme les solides, est confrontée au fait que la probabilité d'insertion des particules est beaucoup trop faible pour obtenir des statistiques raisonnables. C'est la raison pour laquelle un autre ensemble statistique a été construit, l'ensemble pseudo-grand canonique, pour lequel le nombre total N de particules est fixé, mais la quantité de chaque espèce est autorisée à fluctuer. Dans le cas d'un alliage binaire, plutôt que d'imposer les potentiels chimiques de chacune des espèces, le choix a été de fixer uniquement la différence de potentiels chimiques

entre les constituants $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$, l'insertion et l'extraction des particules n'étant pas autorisées. La fonction de partition est alors donnée par **[20]**:

$$Q_{\Delta\mu PT} = \sum_j \exp\left(-\beta N\left(E_j - \Delta\mu c_i\right)\right), \qquad (2.25)$$

où E_i et c_i sont respectivement l'énergie et la concentration de l'état i. La probabilité de trouver la configuration j est donc proportionnelle au terme $\exp\left(-\beta N\left(E_j - \Delta\mu c_j\right)\right)$.

2.3.2 Ensemble canonique

Dans l'ensemble canonique, le nombre de particules de chaque espèce est fixé ainsi que la température et la pression. En métallurgie, cet ensemble est fréquemment utilisé parce qu'il permet une comparaison directe avec les résultats expérimentaux, ceux-ci étant souvent obtenus dans ces conditions. La fonction de partition dans cet ensemble est donnée par l'expression suivante :

$$Q_{NPT} = \sum_j \exp\left(-\beta E_j\right). \qquad (2.26)$$

La probabilité de trouver la configuration j est donc proportionnelle au terme $\exp\left(-\beta E_j\right)$.

Il nous reste à décrire le déroulement des simulations Monte Carlo suivant l'ensemble statistique dans lequel on souhaite travailler. Pour un alliage A_cB_{1-c} dans l'ensemble pseudo-grand canonique ($\Delta\mu$, N, P, T), la composition de l'alliage est obtenue en calculant la moyenne du nombre d'atomes A, $\langle N_A \rangle$. Cette moyenne est pilotée par la différence de potentiels chimiques $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$, le nombre de sites total $N = N_A + N_B$ étant fixé au départ. En revanche, dans l'ensemble canonique (N, P, T), la composition chimique est fixée initialement via N_A et N_B et seule la répartition des atomes est optimisée. L'espace des états est alors parcouru en proposant un des trois types d'événement élémentaires suivants, chacun étant accepté avec la probabilité $\pi(i \to j)$ (**Eq. 2.24**) :

- un déplacement aléatoire d'un atome, l'amplitude du déplacement étant de l'ordre de grandeur du déplacement quadratique moyen à la température T. Ceci correspond au bilan énergétique $\Delta E_{ij} = \Delta E_d$, où ΔE_d est la variation d'énergie associée au déplacement.

– une variation du volume total par déplacement collectif de tous les atomes. Plus précisément, cette procédure consiste à proposer dans notre cas des homothéties sur les positions atomiques par rapport au barycentre de celles-ci. Ainsi, ΔE_{ij} prend la forme suivante :

$$\Delta E_{ij} = -Nk_B T \ln\left(\frac{V_j}{V_i}\right) + \Delta E_V , \qquad (2.27)$$

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

– dans l'ensemble pseudo-grand canonique, un changement de nature chimique (appelé permutation par la suite) correspondant à :

$$\Delta E_{ij} = -(N_A^j - N_A^i)\left[\Delta\mu + \frac{3}{2}k_B T \ln\left(\frac{M_A}{M_B}\right)\right] + \Delta E_p , \qquad (2.28)$$

où N_A^i (resp. N_A^j) est le nombre d'atomes A dans l'état i (resp. j) et ΔE_p est la variation d'énergie due au changement de nature chimique du site considéré (B en A ou inversement). M_A et M_B sont les masses atomiques respectives des atomes A et B et le terme logarithmique dans ΔE_{ij} est relié à la variation d'énergie cinétique lors du changement de nature chimique.

– Dans l'ensemble canonique, un changement de nature chimique effectué par un échange des positions entre deux atomes de nature chimique différente sélectionnés de façon aléatoire dans le système (appelé échange par la suite). La variation d'énergie du système est déterminée par $\Delta E_{ij} = \Delta E_e$, où ΔE_e est la variation d'énergie associée à l'échange.

Dans la pratique, on propose successivement n_d déplacements puis n_p ou n_e échanges de nature chimique aux N atomes du système, et enfin n_v variations de volume total. L'ensemble de ces N (n_d + (n_p *ou* n_e)) + n_v événements représente ce qu'on appelle un macropas Monte Carlo. Dans la grande majorité des cas, n_p *ou* n_e = n_d = n_v =1 et une simulation comprend un grand nombre de macropas : de quelques milliers à quelques centaines de milliers, exceptionnellement quelques millions. La moyenne est alors donnée par

l'expression (**2.16**). L'état de départ étant en général relativement loin de l'état d'équilibre, on laisse le système relaxer pendant un certain nombre de macropas N_R et la valeur de κ dans l'équation (**2.16**). est alors égal à N_T - N_R, N_T étant le nombre total de macropas. La convergence des grandeurs thermodynamiques recherchées est caractérisée par une fluctuation de ces quantités autour d'une valeur moyenne, signifiant que l'équilibre thermodynamique est atteint.

2.3.3 Méthode de Widom

Dans l'ensemble canonique, les nombres d'atomes A et B sont fixés et on peut en retour mesurer la différence de potentiels chimiques, $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$, cette grandeur étant précieuse pour le tracé des diagrammes de phase comme nous le verrons par la suite. Dans cette étude, nous avons utilisé la technique proposée par Widom **[21]**, qui consiste à proposer des permutations dites virtuelles lorsque le système est à l'équilibre.

Principe

Soit un système à la température T et contenant N atomes, avec deux types d'atome A et B tel que $N = N_A + N_B$. La différence de potentiels chimiques entre les deux types d'atome, $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$, peut être calculée à partir de la différence d'enthalpie libre quand on permute un atome B en un atome A ou inversement, puisque :

$$\Delta\mu = \mu_A - \mu_B \approx G(N_A + 1, N_B - 1, P, T) - G(N_A, N_B, P, T). \qquad (2.29)$$

A pression nulle, l'enthalpie libre et l'énergie libre sont deux quantités équivalentes et l'expression de $\Delta\mu$ devient alors :

$$\Delta\mu = \mu_A - \mu_B \approx F(N_A + 1, N_B - 1, V, T) - F(N_A, N_B, V, T). \qquad (2.30)$$

En introduisant les fonctions de partition classiques Q_{N_A} et Q_{N_A+1} telles que **[15]** :

$$F(N_A, N_B, V, T) = -k_B T \ln Q_{N_A}\ , \qquad (2.31)$$

$$F(N_A + 1, N_B - 1, V, T) = -k_B T \ln Q_{N_A+1}, \qquad (2.32)$$

$$\text{où } Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda_I{}^{dN} N!} \int_0^1 \ldots \int_0^1 dr^N \exp\left[-\beta U(r^N)\right], \qquad (2.33)$$

avec $\Lambda_I = \frac{h}{\sqrt{2\pi M_I k_B T}}$ la longueur de De Broglie de l'atome I de masse M_I (I = A ou B), d la dimension du problème considéré (ici, $d = 3$), N le nombre d'atomes contenus dans le volume V et r^N les coordonnées des N atomes dans l'espace. Pour un nombre d'atomes suffisamment grand **[15]**, la différence de potentiels chimiques lorsqu'on change un atome B en atome A est donnée par :

$$\Delta\mu^{B\to A} = -k_B T \ln \frac{Q_{N_A+1}}{Q_{N_A}} . \qquad (2.34)$$

En réécrivant l'équation **(2.34)** en tenant compte de l'expression de la fonction de partition donnée par **(2.33)**, on obtient une expression de la différence de potentiels chimiques $\Delta\mu$:

$$\Delta\mu^{B\to A} = \mu_A - \mu_B = -k_B T \ln \left\langle \left(\frac{N_B}{N_A + 1} \right) \left(\frac{\Lambda_B}{\Lambda_A} \right)^3 . \exp\left(-\beta \Delta U^{B\to A} \right) \right\rangle \qquad (2.35)$$

où $\frac{\Lambda_B}{\Lambda_A} = \left(\frac{M_A}{M_B} \right)^{1/2}$, $\Delta U^{B\to A}$ est la variation d'énergie interne quand un atome B est permuté en un atome A et le crochet désigne la moyenne effectuée dans l'ensemble canonique des configurations (N_A, N_B). Pour l'alliage Ag_cCu_{1-c} (dans notre cas l'atome de B correspond à un atome de Cu et l'atome de A à un atome d'Ag), l'expression de $\Delta\mu$ pour les permutations $Cu \to$ Ag est donc :

$$\Delta\mu^{Cu\to Ag} = \mu_{Ag} - \mu_{Cu} = -k_B T \ln \left\langle \left(\frac{N_{Cu}}{N_{Ag} + 1} \right) \left(\frac{M_{Ag}}{M_{Cu}} \right)^{3/2} . \exp\left(-\beta \Delta U^{Cu->Ag} \right) \right\rangle . \qquad (2.36)$$

Pour les échanges inverses, Ag $\to$ Cu, l'expression de $\Delta\mu$ devient :

$$\Delta\mu^{Ag\to Cu} = \mu_{Ag} - \mu_{Cu} = k_B T \ln \left\langle \left(\frac{N_{Ag}}{N_{Cu} + 1} \right) \left(\frac{M_{Cu}}{M_{Ag}} \right)^{3/2} . \exp\left(-\beta \Delta U^{Ag->Cu} \right) \right\rangle . \qquad (2.37)$$

Mentionnons qu'à l'équilibre, les différences de potentiels chimiques pour des échanges Cu $\to$ Ag et Ag $\to$ Cu sont égales. Cependant, on peut avoir des imprécisions dans le calcul de $\Delta\mu$ à cause de problèmes de convergence des simulations Monte Carlo, conduisant à

l'apparition d'une différence entre $\Delta\mu^{Cu\to Ag}$ et $\Delta\mu^{Ag\to Cu}$. Ce point sera discuté dans les chapitres suivants.

Notons enfin que cette méthode a principalement été employée pour calculer le potentiel chimique des fluides **[22, 23]**. En revanche, à notre connaissance, il n'existe que peu de travaux pour des systèmes denses comme les solides. On peut toutefois citer la thèse de C. Varvenne **[24]**, qui a utilisé la méthode de Widom pour déterminer les diagrammes de phases d'alliages volumiques en présence d'effet de taille.

Algorithme

L'algorithme consiste à effectuer à chaque macropas des permutations de tous les atomes de cuivre en argent et inversement. Pour chacune d'entre-elles, on calcule la variation d'énergie interne ΔU. Rappelons que ces permutations sont virtuelles, c'est-à-dire que le système est remis à son état initial une fois le calcul de ΔU effectué. L'étape suivante consiste à calculer le terme entre crochets de l'équation **(2.35)** et à évaluer les moyennes, dès lors que le système est à l'équilibre. Pour évaluer la différence de potentiels chimiques, il suffit alors d'utiliser les expressions **(2.36)** et **(2.37)** suivant le type d'échange, le terme entre crochets étant évalué sur le nombre d'atomes permutés (Cu en Ag et Ag en Cu) et indiquant que la moyenne est effectuée sur le nombre de macropas Monte Carlo d'équilibre.

2.4 Analyse des résultats Monte Carlo

Dans ce paragraphe, nous montrons comment coupler des méthodes analytiques sur réseau aux simulations Monte Carlo avec relaxations atomiques pour identifier les forces motrices responsables de la séparation de phase en volume et du phénomène de ségrégation en surface. Cette démarche est particulièrement utile quand on cherche à distinguer les effets chimiques dus aux interactions à courte portée (typiquement entre premiers et seconds voisins) des effets à longue portée dus à la différence de taille entre les constituants.

2.4.1 Approche duale : Simulation Monte Carlo avec relaxations / approximation de champ moyen

Les simulations de type Monte Carlo avec relaxations permettent typiquement de calculer les concentrations d'équilibre sur les différents sites d'un système cristallographiquement inhomogène (surface, joints de grains, agrégats) tout en optimisant les positions atomiques. Elles souffrent cependant de l'inconvénient de toute méthode purement

numérique, à savoir le fait de ne pouvoir conduire à des équations analytiques décrivant le phénomène considéré. Pour pallier cet inconvénient, nous avons utilisé une démarche qui a largement fait ses preuves pour l'analyse des ségrégations superficielle et intergranulaires **[5, 6]**. Cette démarche consiste à considérer un modèle d'Ising sur réseau effectif, pour lequel l'approximation de champ moyen permet d'accéder aux concentrations par classe de sites cristallographiquement équivalents après minimisation de l'enthalpie libre dans l'ensemble p-GC **[5, 6, 25]** :

$$\frac{c_p}{1-c_p} = \exp\left(-\frac{\Delta H_p^{perm} - \Delta\mu}{k_B T}\right), \qquad (2.38)$$

où c_p est la concentration en Ag de la classe de site p et ΔH_p^{perm} est la variation d'enthalpie lors de la permutation d'un atome de Cu en un atome d'Ag sur un site de la classe p. Notons que l'équation **(2.38)** est également valable pour analyser les résultats dans l'ensemble canonique puisque $\Delta\mu$ peut être calculé par la méthode de Widom **(**cf**. § 2.3.3)**.

Dans un formalisme sur réseau, ΔH_p^{perm} peut s'écrire simplement en fonction des paramètres énergétiques du modèle, c'est-à-dire des interactions de paires effectives V_{Ag-Ag}^R, V_{Cu-Cu}^R et V_{Ag-Cu}^R entre paires d'atome Ag-Ag, Cu-Cu et Ag-Cu en position de $R^{ièmes}$ voisins. Ceci conduit à l'expression suivante :

$$\Delta H_p^{perm} = \Delta H_p^{perm,imp} + \Delta H_p^{perm,in} \qquad (2.39)$$

avec :

$$\Delta H_p^{perm,imp} = \sum_R Z_p^R \left(\tau^R - V^R\right) \qquad (2.40)$$

et

$$\Delta H_p^{perm,in} = 2\sum_R \sum_q Z_{p,q}^R \; V_{pq}^R c_q \; . \qquad (2.41)$$

Les deux termes apparaissant dans l'expression **(2.39)** peuvent être décrits de la manière suivante :

– $\Delta H_p^{perm,imp}$ est l'enthalpie de permutation dans la limite infiniment diluée ($c_q \to 0$, $\forall q$). Z_p^R est le nombre de coordination en $R^{ièmes}$ voisins pour les sites de la classe p, $\tau^R = \left(V_{Ag-Ag}^R - V_{Cu-Cu}^R\right)/2$ est proportionnel à la différence des énergies de cohésion du cuivre et de l'argent et $V^R = \left(V_{Ag-Ag}^R + V_{Cu-Cu}^R - 2V_{Ag-Cu}^R\right)/2$ est l'interaction de paire effective d'alliage entre $R^{ièmes}$ voisins. Cette dernière caractérise la tendance du système à former des paires homoatomiques ($V^R < 0$) ou hétéroatomiques ($V^R > 0$)

– $\Delta H_p^{perm,in}$ est la contribution à l'enthalpie de permutation due aux interactions entre les sites des classes p et q. Ce terme fait intervenir Z_{pq}^R , nombre moyen de coordination entre $R^{ièmes}$ voisins entre les sites des classes p et q, ainsi que V_{pq}^R , interaction de paire effective d'alliage entre ces sites.

2.4.2 La règle des trois effets dans la limite infiniment diluée

Remarquons que seules deux contributions interviennent dans l'expression de $\Delta H_p^{perm,imp}$ **(Eq. 2.40)**. Dans le cas de systèmes où la différence de rayons atomiques entre les constituants est importante, comme pour l'alliage Cu-Ag, il convient de rajouter un terme supplémentaire d'origine élastique **[26]**, dit effet de taille. On obtient ainsi une décomposition de l'enthalpie de permutation dans la limite infiniment diluée, $\Delta H_p^{perm,imp}$, en trois composantes selon la règle dite « des trois effets » **[5]** :

$$\Delta H_p^{perm,imp} = \Delta H_p^{perm,coh} + \Delta H_p^{perm,alliage} + \Delta H_p^{perm,taille}, \qquad (2.42)$$

avec :

$$\Delta H_p^{perm,coh} = \left(H_p^A - H_p^B\right) = \sum_R Z_p^R \tau^R, \qquad (2.43)$$

$$\Delta H_p^{perm,alliage} = -\sum_R Z_p^R V^R \quad \text{et} \qquad (2.44)$$

$$\Delta H_p^{perm,taille} = H_p^{tot}[B(B^*)] - H^{tot}(B). \qquad (2.45)$$

On peut expliciter ces trois composantes de la manière suivante :

- la première, dite « de cohésion», est obtenue en calculant, après relaxation, la différence d'enthalpie entre chacun des métaux purs pour un site de la classe *p*. Ainsi, en volume, cela conduit à la différence des énergies de cohésion entre les métaux purs A et B, d'où l'appellation de cet effet.
- La deuxième, dite « d'alliage », $\Delta H_p^{perm,\,alliage}$, est reliée aux interactions de paire effectives d'alliage V^R **(**cf**. Eq. 2.44)**. Celles-ci sont obtenues en calculant la différence d'enthalpie ΔH^R entre une configuration initiale où deux atomes de soluté sont suffisamment éloignés, i.e. sans interaction, et une configuration finale où les deux atomes de soluté sont en position de $R^{ièmes}$ voisins. On montre alors que $V^R = \Delta H^R/2$ **[7]**. Là-encore, les enthalpies des configurations initiales et finales sont obtenues après relaxation des positions atomiques. Ceci est à la base du succès de cette approche duale qui permet d'introduire le rôle des relaxations atomiques dans un formalisme sur réseau. Les interactions V_{pq}^R entre les sites des classes *p* et *q* **(Eq. 2.41)** sont calculées de façon similaire en prenant soin de placer les atomes de soluté sur des sites de ces classes, aussi bien dans l'état initial (en les plaçant aussi éloignés que possible) que dans l'état final (en les plaçant en position de $R^{ièmes}$ voisins ... quand cela est possible).
- La troisième, dite « de taille », $\Delta H_p^{perm,\,taille}$, prend en compte la différence de rayons atomiques entre les atomes de cuivre et d'argent (rappelons que le rayon atomique de l'argent est environ 13% plus grand que celui du cuivre). Pour le calculer, on considère un atome de soluté virtuel (B^*) similaire en tous points aux atomes de la matrice B, excepté son rayon atomique qui est pris égal à celui du soluté réel A. Cela revient à prendre pour les interactions A-A, B-B et A-B les mêmes paramètres (ξ_{IJ}, q_{IJ}, A_{IJ}, p_{IJ}) que ceux de la matrice, tout en considérant les r_{II}^0, r_{JJ}^0 et r_{IJ}^0 réels. A l'aide de ces nouveaux potentiels interatomiques, on détermine $\Delta H_p^{perm,\,taille}$ de façon similaire à $\Delta H_p^{perm,\,imp}$, i.e. par permutation d'un atome de la matrice B en un atome de soluté virtuel (B^*) sur un site de la classe *p*, les enthalpies étant obtenues là-encore après relaxation des positions atomiques.

Cette décomposition de l'enthalpie de permutation en trois effets peut être validée en calculant directement $\Delta H_p^{perm,\,imp}$ et en comparant le résultat obtenu par ce calcul direct à la somme des trois effets calculés indépendamment. Dans le système Cu-Ag, cette comparaison

a permis de valider la décomposition selon la règle des trois effets aussi bien pour le volume que pour les surfaces, les joints de grains et les agrégats. Ajoutons néanmoins que son application à d'autres systèmes, comme par exemple un système à tendance à l'ordre tel que Co-Pt, s'est heurtée à la nécessité de prendre en compte des couplages entre les trois effets **[27]**. Typiquement, cela conduit à modifier l'expression du terme d'alliage sous la forme suivante :

$$\Delta H_p^{perm,\,alliage} = -(1+\alpha_p)\sum_R Z_R V_p^R \quad , \tag{2.46}$$

où une constante de couplage α_p a été introduite. Celle-ci peut être calculée aussi bien en volume qu'en surface et son introduction a permis d'obtenir un excellent accord entre le calcul direct de $\Delta H_p^{perm,\,imp}$ et sa décomposition en trois effets couplés. Dans ce travail, nous utiliserons principalement la décomposition sans couplage entre les trois effets, du fait de sa pertinence dans les limites diluées pour le système Cu-Ag. Néanmoins, il sera fait appel à la décomposition avec couplage dans une analyse fine des résultats des simulations Monte Carlo réalisées en volume sur toute la gamme de concentration.

2.4.3 Au-delà de la limite infiniment diluée

L'approche duale pour la ségrégation dans les limites infiniment diluées conduit à une compréhension fine des moteurs pilotant ces phénomènes, i.e. des poids relatifs des effets de cohésion, d'alliage et de taille. Toutes ces informations sont contenues dans les enthalpies de permutation, calculées jusqu'à présent dans les limites infiniment diluées. Pour aller au-delà de ces limites, il convient d'exprimer l'enthalpie de permutation sur toute la gamme de concentration. L'approche duale permet d'avoir la dépendance en concentration de ΔH_p^{perm} **(**cf. **2.38**) par la relation :

$$\Delta H_p^{perm}(c_p) = \Delta\mu - k_B T \ln\left(\frac{c_p}{1-c_p}\right). \tag{2.47}$$

En fait, cette relation issue d'un formalisme de champ moyen sur réseau doit être étendue quand on veut l'utiliser pour analyser les résultats des simulations Monte Carlo avec relaxations. En effet, ces dernières prennent en compte les vibrations atomiques et donc la contribution de l'entropie vibrationnelle à l'enthalpie libre de permutation. Il convient donc de tenir compte de ce terme vibrationnel, l'équation (**2.47**) devenant alors :

$$\Delta G_p^{perm}(\Delta\mu) = \Delta H_p^{perm} - T\Delta S_p^{perm,vib} = \Delta\mu - k_B T \ln\left(\frac{c_p}{1-c_p}\right), \qquad (2.48)$$

où $\Delta S_p^{perm,vib}$ est le bilan d'entropie vibrationnelle lors de la permutation d'un atome B en un atome A sur un site de la classe p et ΔG_p^{perm} est l'enthalpie libre de permutation sur ce site.

Dans une simulation Monte Carlo dans l'ensemble p-GC, $\Delta\mu$ est imposé et les c_p sont obtenus comme résultat des simulations. L'équation (**2.48**) permet alors d'en déduire $\Delta G_p^{perm}(\Delta\mu)$. Pour des valeurs de $\Delta\mu$ permettant de rester dans les limites diluées, des simulations MC effectuées à différentes températures conduisent à la détermination de ΔG_p^{perm} en fonction de la température. En se plaçant au-dessus des températures de Debye pour Cu et Ag (315 K et 215 K respectivement **[28]**), on peut raisonnablement supposer que $\Delta S_p^{perm,vib}$ est indépendant de la température, de même que ΔH_p^{perm}. Une variation linéaire de ΔG_p^{perm} avec T permet alors de déterminer à la fois ΔH_p^{perm} et $\Delta S_p^{perm,vib}$ et de confronter la valeur obtenue pour ΔH_p^{perm} à celle calculée directement à 0 K ainsi qu'à celle issue de la décomposition en trois effets. De même, la valeur de $\Delta S_p^{perm,vib}$ peut être confrontée à celle d'un calcul direct de cette quantité, même si ce dernier point n'a pas vraiment abouti dans ce travail en raison des problèmes de convergence spatiale rencontrés dans ce type de calcul.

Au-delà des limites diluées, la formule (**2.48**) se révèle très riche pour analyser la dépendance de $\Delta G_p^{perm}(\Delta\mu)$ avec les concentrations locales ou avec la concentration nominale dans le cas d'un volume homogène. Avant de montrer comment ces outils ont permis d'élucider un certain nombre de comportements complexes dans le cas des agrégats du système Cu-Ag, nous allons illustrer les potentialités de l'approche duale dans le cas du volume massif, tant dans l'ensemble p-GC que dans l'ensemble canonique. Ainsi, nous verrons dans le chapitre suivant qu'il est possible d'obtenir à l'aide de simulations Monte Carlo spécifiques dans l'ensemble p-GC à la fois $\Delta H_p^{perm}(c)$ et $\Delta S_p^{perm}(c)$ sur toute la gamme de concentration et de confronter la relation $\Delta H_p^{perm}(c)$ ainsi obtenue à celle déduite de l'expression de la décomposition en trois forces motrices. Pour ce faire, il est indispensable de tenir compte de la variation des interactions de paire effective d'alliage avec la concentration. Le moyen le plus simple est de considérer une interpolation linéaire entre les deux limites diluées, la même approche étant retenue pour la variation de l'effet de taille avec c. Nous

verrons alors que cette approche conduit à un accord remarquable entre le formalisme sur réseau et les simulations Monte Carlo, en particulier pour la détermination du diagramme de phase volumique, que ce soit la température critique ou l'asymétrie de la lacune de miscibilité.

Bibliographie

[1] F. Ducastelle, J. Phys. (Paris) **31,** 1055 (1970).

[2] J. Friedel, *The physics of metals* p. 340 (ed. J. M. Ziman, Cambridge University Press, 1969).

[3] M.-C. Desjonquères et D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, (Springer Verlag, Berlin, 1993).

[4] I. Meunier, Thèse, Université Aix Marseille II (1999).

[5] F. Berthier, B. Legrand et G. Tréglia, Acta Mater. **47**, 2705 (1999).

[6] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, Phys. Rev. B **62**, 2813 (2000).

[7] J. Creuze, Thèse, Université Paris Sud (2000).

[8] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea et J. Ferrante, Phys. Rev. B **29**, 2963 (1984).

[9] C. Kittel, *Introduction à la Physique de l'Etat Solide* (Dunod, Paris, 1972).

[10] G. Simmons et H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and calculated Aggregates Properties* (MIT, Cambridge, 1971).

[11] F. Berthier, B. Legrand et G. Tréglia, Interface. Sci. **8**, 55 (2000).

[12] R. Hultgren, P. D. Desay, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, D. D. Wagman, *Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements* (ASM, Ohio, 1973).

[13] M. T. Allen et D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon Press, Oxford, 1994).

[14] K. Binder, *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics* (Springer Verlag, Berlin, 1995).

[15] D. Frenkel et B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, New York, 1996).

[16] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).

[17] C. H. Bennett, *Diffusion in Solids, Recent Developments*, édité par A. S. Nowicki et J. J. Burton p. 73(Academic, New York, 1975).

[18] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler et P. Gumbsch, Phys. Rev. Lett. **97**, 170201 (2006).

[19] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. H. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 6 (1953).

[20] S. M. Foiles, *Surface Segregation and Related Phenomena*, (édité par P. A. Dowben et A. Miller CRC press, Boca Raton, FL, p.79 1990).

[21] B. Widom, J. Chem. Phys. **39**, 2808 (1963).

[22] K. S. Shing et K. E. Gubbins, Molecular Physics **46**, 1109-1128 (1982).

[23] S. G. Moore et D. R. Wheeler, J. Chem. Phys. **134**, 114514 (2011).

[24] C. Varvenne, Thèse, Université. Paris VI (2010).

[25] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Saúl, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet et A. Senhaji, Comput. Mat. Sci. **15**, 196 (1999).

[26] J. D. Eshelby, Adv. Sol. State. Phys. **3**, 79 (1956).

[27] J. Creuze, I. Braems. F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand, Phys. Rev. B **78**, 075413 (2008).

[28] CRC *Handbook of Chemistry and Physics*, (56th Edition 1975-1976).

Chapitre 3. Avant l'agrégat, le volume « infini »

La connaissance du diagramme de phase d'un alliage est cruciale pour comprendre et maîtriser ses propriétés thermodynamiques ainsi que la stabilité des différentes phases présentes dans le système. Dans ce contexte, nous nous intéressons tout d'abord aux propriétés volumiques de l'alliage Ag_cCu_{1-c}, en particulier au diagramme de phase obtenu par l'intermédiaire du potentiel interatomique qui sera utilisé par la suite pour les nanoparticules. Tout d'abord, cette étude va permettre de montrer les richesses et les limites des calculs dans chacun des ensembles thermodynamiques, pseudo-grand canonique (p-GC) (**§ 3.1**) et canonique (**§ 3.2**)**.** Nous décrivons ensuite les résultats obtenus dans un ensemble que nous avons appelé pseudo-grand canonique de basculement (p-GCB), même s'il ne s'agit pas d'un ensemble thermodynamique au sens strict. Cette approche consiste à déterminer, pour une solution solide désordonnée (SSD) de concentration nominale fixée, la différence de potentiels chimiques dite « de basculement », $\Delta\mu_b$, pour laquelle la SSD est instable en faveur de la phase riche en Cu (resp. Ag) en deçà (resp. au-delà) de $\Delta\mu_b$ (**§ 3.3**). L'analyse du rôle respectif de chacune des trois forces motrices vis-à-vis de la tendance à la séparation de phase dans les deux limites infiniment diluées est alors étendue à toute la gamme de concentration grâce aux résultats obtenus dans l'ensemble p-GCB et à l'approche duale. Ceci nous conduit à tracer un diagramme de phase pour le système Cu-Ag à l'aide de ce formalisme en champ moyen sur réseau « relaxé » avec des grandeurs énergétiques dépendantes de la concentration (**§ 3.4**).

3.1 Diagramme de phase dans l'ensemble p-GC

Comme nous l'avons vu au **Chapitre 2**, l'ensemble p-GC n'est pas nécessairement le plus naturel pour l'étude du diagramme de phase des alliages bimétalliques en volume. Cependant, en présence de transitions de phase du premier ordre, comme c'est le cas lors d'une transition démixtion/désordre, nous verrons que cet ensemble est approprié pour déterminer les limites de solubilité et ainsi en déduire le diagramme de phase.

3.1.1 Simulations dans l'ensemble p-GC

De manière générale, mener un calcul dans l'ensemble p-GC consiste à imposer la différence de potentiels chimiques entre les deux éléments de l'alliage, $\Delta\mu = \mu_{Ag} - \mu_{Cu}$ dans notre cas, et à mesurer la concentration d'équilibre du système définie ici par $c = c_{Ag}$. Ainsi,

en faisant varier $\Delta\mu$ par valeurs soit croissantes, soit décroissantes, on obtient les isothermes dites respectivement « montantes » et « descendantes ». Dans chaque cas, la configuration initiale pour une valeur de $\Delta\mu$ donnée est la dernière configuration obtenue au $\Delta\mu$ précédent (pour le premier calcul en $\Delta\mu$, le système est pur en Cu (resp. pur en Ag) pour l'isotherme montante (resp. descendante)). Ainsi, la concentration du système évolue de $c \approx 0$ (resp. ≈ 1) à $c \approx 1$ (resp. ≈ 0) suivant le sens de variation choisi pour $\Delta\mu$, le paramètre de maille s'ajustant quant à lui tout au long de l'isotherme en passant d'une valeur proche de celle du cuivre (resp. de l'argent) à une valeur proche de celle de l'argent (resp. du cuivre). Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé une boîte de simulation tri-périodique, qui permet de simuler un volume infini (du moins sans effet d'interface) tout en considérant un nombre limité d'atomes. Ainsi, la boîte de simulation contient $N = 1000$ atomes et est construite le long des directions [110], [-110] et [001]. Plus précisément, elle est constituée de 10 plans (002) de 100 sites chacun. Enfin, les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus en réalisant des simulations de 2.10^5 macropas MC, un macropas étant constitué de N propositions de déplacement individuel, N propositions de changement de nature chimique et d'une proposition de changement de volume, i.e. $n_d = n_c = n_v = 1$ (cf. **Chapitre 2**). Notons que les 10^5 premiers macropas ne sont pas pris en compte dans le calcul des moyennes.

3.1.2 Isotherme $c(\Delta\mu)$ à différentes températures

Afin de mieux détailler l'influence (ou non) des relaxations sur l'évolution des isothermes $c(\Delta\mu)$ en fonction de la température, nous rappelons dans un premier temps le comportement obtenu dans le cadre d'un modèle d'Ising sur réseau avec interactions de paire limitées aux premiers voisins et indépendantes de la concentration, que nous appellerons simplement modèle d'Ising par la suite. Pour un alliage à tendance à la démixtion et pour une température inférieure à la température critique de transition démixtion/désordre, une discontinuité dans l'isotherme est observée en $\Delta\mu = \Delta\mu_c$ lors de la traversée de la lacune de miscibilité pour un système infiniment grand, celui-ci passant alors d'une limite de solubilité à l'autre. Cependant, les simulations que nous effectuons étant de taille finie, cette discontinuité se traduit généralement par l'apparition d'un cycle d'hystérésis entre les isothermes montantes et descendantes (**figure 3.1**).

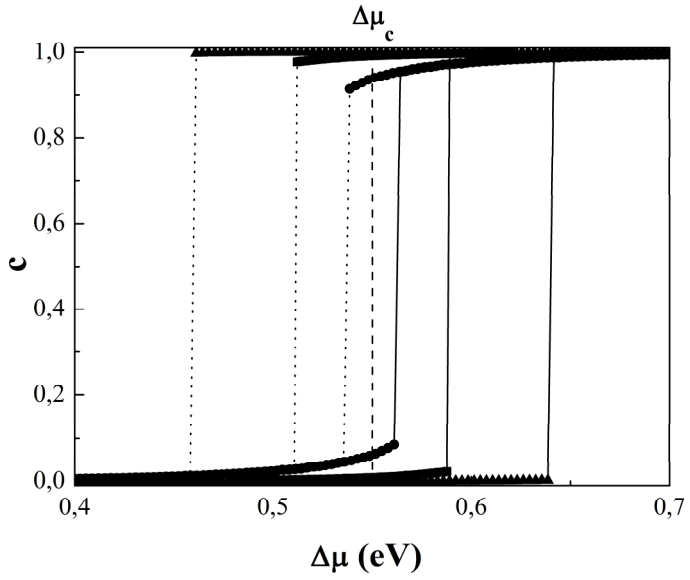


Figure 3.1 *Isothermes c = f(Δμ) obtenues dans l'ensemble p-GC à différentes températures dans le cadre du modèle d'Ising à T/T_c = 0,25 (Δ), 0,5 (□) et 0,75 (○) Le trait vertical indique la position de la transition de phase en $\Delta\mu_c$ déterminée par la construction de Maxwell.*

Un premier comportement classique, dont nous rappelons le résultat, est que la largeur du cycle d'hystérésis est d'autant plus petite pour une température donnée que la taille du système et le nombre de macropas MC sont grands, atteignant rigoureusement zéro pour un système et un nombre de macropas MC infinis, ce qui n'est évidemment pas réalisable concrètement. Un deuxième comportement classique, que nous avons illustré **figure 3.1**, est que la largeur du cycle d'hystérésis est d'autant plus petite que la température est élevée, atteignant rigoureusement zéro en T_c et au-delà. Pour déterminer les limites de solubilité, et plus généralement dans tous les cas présentant un phénomène d'hystérésis, la méthode consiste à utiliser la construction de Maxwell, également dénommée « règle des aires égales ». Elle consiste à diviser le cycle d'hystérésis en deux parties d'aires égales de part et d'autre d'une valeur de $\Delta\mu$, les limites de solubilité étant alors les concentrations relevées sur les isothermes montante et descendante. Si cette construction n'est qu'une approximation pour un cycle d'hystérésis, on remarque cependant que la valeur de $\Delta\mu$ séparant le cycle d'hystérésis en deux parties d'aires égales est indépendante de la taille du système, du nombre de macropas MC et de la température d'une part, et qu'elle correspond exactement à $\Delta\mu_c = E_{coh}^{Ag} - E_{coh}^{Cu} = 0{,}55$ eV d'autre part.

La **figure 3.2** présente les isothermes obtenues par simulations MC **avec relaxations** à trois températures (T = 300, 600 et 900 K) avec des pas en $\Delta\mu$ de 50 meV en dehors des cycles d'hystérésis, ce pas ayant été réduit à 5 meV dans la zone d'hystérésis. Si la largeur du cycle d'hystérésis suit le même comportement que celui décrit précédemment, il en va tout autrement pour la valeur de $\Delta\mu_c$ permettant la détermination des limites de solubilité : $\Delta\mu_c$ se déplace vers les plus faibles valeurs de $\Delta\mu$ au fur et à mesure que la température augmente. Plus précisément, par rapport au comportement observé dans le cadre du modèle d'Ising, on peut remarquer que seule la position de la transition d'une des deux branches du cycle d'hystérésis varie avec la température, celle correspondant à l'isotherme montante, i.e. à la transition de la solution solide riche en Cu vers celle riche en Ag.

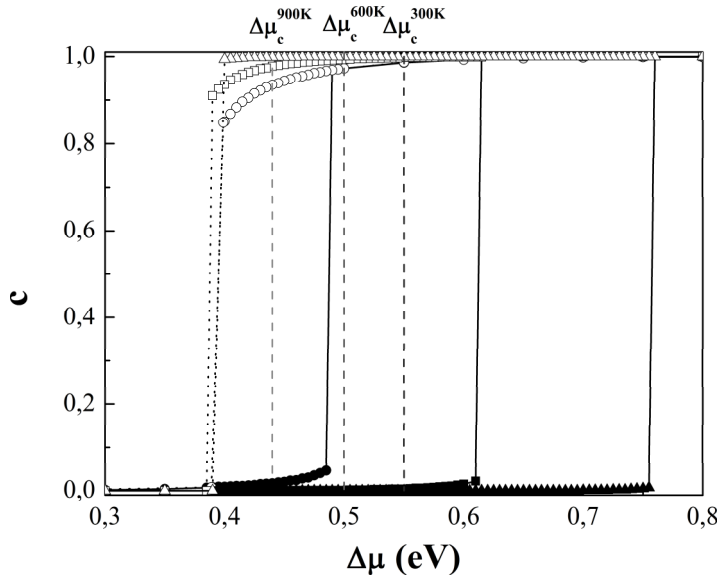


Figure 3.2 *Isothermes c = f(Δμ) obtenues dans l'ensemble p-GC par simulations MC* ***avec relaxations*** *à T = 300 K (Δ), 600 K (□) et 900K (○). La position de la transition de phase en $\Delta\mu_c$ déterminée par la construction de Maxwell est indiquée par des traits pointillés verticaux.*

L'explication la plus probable de ce phénomène est représentée schématiquement **figure 3.3** et peut se décrire de la manière suivante : la prise en compte des relaxations atomiques conduit à l'existence d'un terme d'entropie vibrationnelle dans l'énergie libre du système. Cette contribution est d'autant plus importante que la température est élevée et tend à décaler les isothermes montantes et descendantes vers des valeurs plus faibles en $\Delta\mu$ quand la température augmente. Ceci entraîne donc un décalage de $\Delta\mu_c$ vers des plus faibles valeurs de $\Delta\mu$, contrairement au cas du modèle d'Ising. En plus de cette contribution entropique vient s'ajouter la variation de la largeur du cycle d'hystérésis en fonction de la température. Comme

dans le cadre du modèle d'Ising, celle-ci conduit à un décalage de l'isotherme montante (resp. descendante) vers des valeurs plus faibles (resp. plus fortes) en $\Delta\mu$ (voir **figure 3.1**) et on peut supposer que l'amplitude de ces décalages est identique pour les deux branches. Ainsi, ces deux effets sont en synergie pour l'isotherme montante et sont opposés pour l'isotherme descendante, pouvant même strictement se compenser comme cela semble être le cas ici ! Cependant, des études supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette explication, en particulier via l'estimation directe de la contribution vibrationnelle de l'entropie **[1]**.

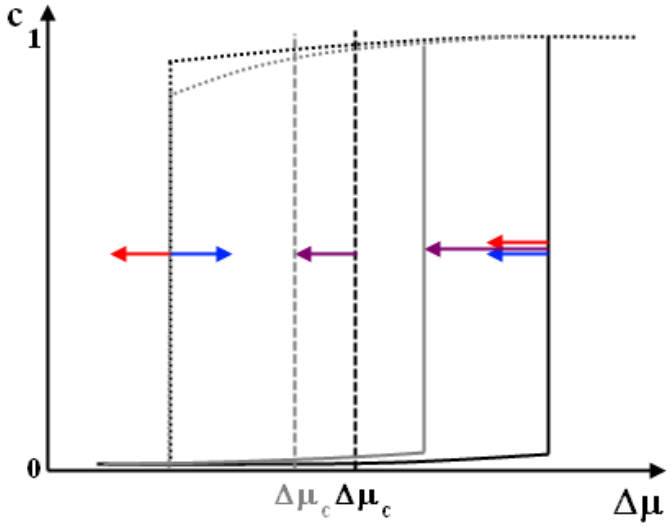


Figure 3.3 *Schéma des rôles respectifs du terme d'entropie vibrationnelle (flèches rouges) et de l'évolution de la largeur du cycle d'hystérésis (flèches bleues) sur les isothermes montante (traits continus) et descendante (tirets) lorsque la température augmente d'une température T_1 (en noir) à une température $T_2 > T_1$ (en gris). La somme des deux effets est indiquée par les flèches en violet.*

3.1.3 Comparaison avec le diagramme de phase expérimental incohérent

Les valeurs de $\Delta\mu_c$ déterminées à différentes températures, ainsi que les limites de solubilité correspondantes, sont rassemblées dans le **tableau 3.1**, celles obtenues à T = 300 K n'ayant pu être obtenues avec précision dans un temps de simulation raisonnable. Le système étant au paramètre de maille d'équilibre de l'élément majoritaire de part et d'autre de $\Delta\mu_c$, les limites de solubilité mesurées dans l'ensemble p-GC sont nécessairement de nature incohérente, comme pour l'alliage Cu-Ag réel.

Tableau 3.1 *Calcul de la différence de potentiels chimiques critique $\Delta\mu_c$ (en eV) et des limites de solubilité incohérentes à différentes températures dans l'ensemble p-GC. Les valeurs expérimentales sont indiquées entre parenthèses* ***[2]****.*

T (en K)	$\Delta\mu_c$	c_α	c_β
900	0.44	0.02 (0.02)	0.935 (0.93)
800	0.44	0.01 (0.01)	0.965 (0.96)
600	0.50	0.001 (0.002)	0.993 (0.991)
300	≈0.55	≈0 (-)	≈1 (-)

Les résultats présentés dans le **tableau 3.1** montrent que la construction de Maxwell conduit à des limites de solubilité en accord avec les données expérimentales ; en particulier, la dissymétrie du diagramme de phase Cu-Ag est bien reproduite par les potentiels interatomiques utilisés.

Se pose alors la question de savoir si une estimation de la température critique de transition démixtion / désordre est envisageable à partir de ces simulations, donnée impossible à obtenir expérimentalement à cause de l'existence d'un palier eutectique à une température inférieure à T_c (cf. **§ 1.2.1**). En effet, dans l'ensemble p-GC, cette température correspond à celle pour laquelle le cycle d'hystérésis disparaît. Dans le cadre du modèle d'Ising, si une détermination de la valeur exacte n'est pas aisée, une bonne estimation peut toutefois en être donnée **[3]**. Avec prise en compte des relaxations, des calculs à des températures élevées peuvent entraîner une transition solide/liquide, ce qui reviendrait à la situation expérimentale mais irait bien au-delà de l'objectif recherché. Néanmoins, même s'il n'existe pas à notre connaissance de relation exacte entre la variation de la largeur du cycle d'hystérésis, L, et la température, nous avons suivi son comportement (**fig. 3.4**).

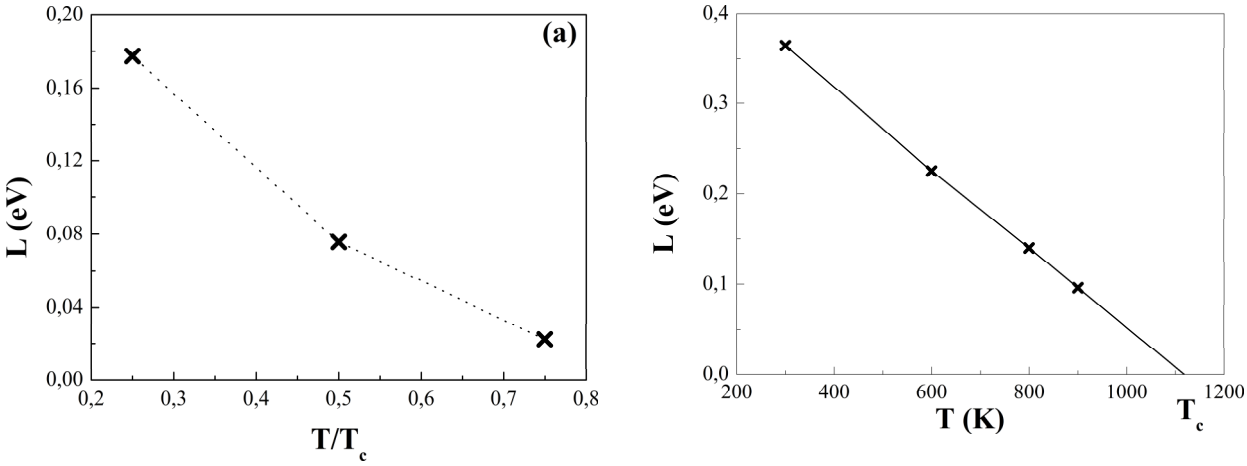


Figure 3.4 *Evolution de la largeur du cycle d'hystérésis L (en eV) en fonction de la température T (en K) dans l'ensemble p-GC dans le cadre du modèle d'Ising (a) et avec prise en compte des relaxations atomiques (b).*

Dans le cadre du modèle d'Ising, nous avons vu que l'apparition du cycle d'hystérésis est principalement due à l'aspect fini des simulations et rien ne peut alors justifier l'éventuelle existence d'une loi pilotant la variation de la largeur du cycle en fonction de la température. Si le même argument semble pouvoir également s'appliquer au cas des simulations MC avec relaxations, rappelons que les sauts en concentration aux deux extrémités du cycle sont couplés à de fortes variations du paramètre de maille du système, couplage entre structure et composition chimique qui pourrait piloter la largeur du cycle d'hystérésis en fonction de la température.

Comme attendu, la **figure 3.4a** semble indiquer qu'il n'existe pas de relation simple entre L et la température dans le cadre du modèle d'Ising. Toutefois, la **figure 3.4b** montre un comportement linéaire de L en fonction de la température dans le cadre des simulations MC avec relaxations, comportement auquel nous sommes encore très loin de pouvoir donner un quelconque sens physique ! Quoi qu'il en soit, en extrapolant la largeur du cycle d'hystérésis à zéro, on obtient T_c = 1120 K, valeur au-dessus de celle du palier eutectique, ce qui semble correct lorsqu'on compare les diagrammes de phase calculé et expérimental (voir **figure 1.1** et **tableau 3.1**). Là-encore, une étude plus systématique serait nécessaire avant de pouvoir tirer une conclusion définitive.

3.2 Diagramme de phase dans l'ensemble canonique

Comme nous l'avons mentionné au **Chapitre 2**, l'ensemble canonique est l'ensemble statistique naturellement adapté pour la détermination des diagrammes de phase en volume. Dans cet ensemble, la concentration nominale c et la température T sont des quantités imposées. Par exemple, on peut introduire comme état initial deux blocs (cohérents ou incohérents), l'un pur en Ag, l'autre pur en Cu et voir vers quelle configuration le système évolue. Selon la concentration nominale (et donc selon le taux de phase relatif de la configuration initiale), le système évoluera soit vers une solution solide monophasée, soit vers un état biphasé où les solutions solides saturées de concentration c_α et c_β coexisteront dans la boîte de simulation, séparées par des interfaces (cohérentes ou incohérentes) c_α / c_β. Cependant, une détermination précise des limites de solubilité par ce type d'approche n'est pas nécessairement aisée et peut dépendre de la géométrie et de la taille du système simulé. Aussi avons-nous préféré déterminer le diagramme de phase par simulations Monte Carlo dans l'ensemble canonique à partir des isothermes $\Delta\mu(c)$, où cette fois-ci c est fixé et $\Delta\mu$ est obtenu par la méthode de Widom **[4]**. Rappelons que dans l'ensemble p-GC $\Delta\mu$ est fixé et la concentration c est obtenue comme résultat des simulations MC. Comme dans le paragraphe précédent, nous discutons tout d'abord les isothermes avant d'en déduire le diagramme de phase correspondant.

3.2.1 Simulations dans l'ensemble canonique

Pour obtenir les isothermes $\Delta\mu(c)$ dans l'ensemble canonique, nous nous sommes inspirés de la démarche adoptée pour les simulations dans l'ensemble p-GC et nous avons imposé la concentration du système, $c = c_{Ag}$ soit par valeurs croissantes, soit par valeurs décroissantes, obtenant ainsi également des isothermes dites respectivement « montantes » et « descendantes ». Dans chaque cas, la configuration initiale pour une valeur de c donné est la dernière configuration obtenue au c précédent, le paramètre de maille s'équilibrant tout au long de la simulation (pour le premier calcul en c, le système est une solution solide désordonnée et le paramètre de maille est initialement donné par une simple loi de Végard). Toutefois, on peut noter qu'une autre manière de procéder aurait pu être de partir systématiquement d'une solution solide désordonnée pour chaque valeur de c afin d'éviter d'éventuels piégeages des configurations dans la région biphasée du diagramme de phase. Dans notre cas il n'a pas été nécessaire de mettre en place cette méthode. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé la même boîte de simulation que celle utilisée dans l'ensemble p-

GC, c'est-à-dire une boîte contenant N = 1000 atomes et construite le long des directions [110], [-110] et [001]. Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus en réalisant des simulations de 2.10^4 macropas MC, un macropas étant constitué de N propositions de déplacement individuel, N propositions d'échange de nature chimique de paire Cu-Ag et d'une proposition de changement de volume, i.e. $n_d = n_e = n_v = 1$ (cf. **Chapitre 2**). Notons que les 10^4 premiers macropas MC ne sont pas pris en compte dans le calcul des moyennes. A la fin de chaque macropas MC, nous calculons la variation d'énergie interne lors de permutations virtuelles pour le calcul de $\Delta\mu$ par la méthode de Widom, tant pour les permutations Cu $\rightarrow$ Ag que pour les permutations Ag $\rightarrow$ Cu, ces calculs étant effectués sur les N_{Cu} atomes de cuivre pour les permutations Cu $\rightarrow$ Ag et sur les N_{Ag} atomes d'argent pour les permutations Ag $\rightarrow$ Cu. L'application de la méthode de Widom pour des systèmes suffisamment grands doit conduire à des valeurs identiques de $\Delta\mu$ quel que soit le sens choisi pour la permutation, pourvu que l'intégration soit effectuée sur la distribution d'équilibre. Nous verrons que cette condition peut s'avérer être un moyen efficace pour tester la convergence des simulations.

3.2.2 Isotherme $\Delta\mu(c)$ à différentes températures

De manière analogue à ce que nous avons fait dans l'ensemble p-GC, nous rappelons dans un premier temps le comportement obtenu dans le cadre du modèle d'Ising, afin de mieux détailler l'influence (ou non) des relaxations sur l'évolution des isothermes $\Delta\mu(c)$ en fonction de la température. Remarquons que nous portons ici $\Delta\mu$ en fonction de c, alors que dans l'ensemble p-GC nous portions c en fonction de $\Delta\mu$. Pour un alliage à tendance à la démixtion et pour une température inférieure à la température critique démixtion/désordre, un palier dans l'isotherme reliant $\Delta\mu(c_\alpha)$ à $\Delta\mu(c_\beta)$ est observé en $\Delta\mu = \Delta\mu_c$ lors de la traversée de la lacune de miscibilité pour un système infiniment grand, le système étant alors séparé en deux phases, l'une riche en Cu de concentration c_α et l'autre riche en Ag de concentration c_β, la proportion des deux phases en coexistence étant donnée par la règle dite « du bras de levier ». Cependant, les systèmes que nous étudions étant de taille finie, la contribution de l'énergie libre d'excès de l'interface c_α / c_β conduit à l'apparition d'une boucle en $\Delta\mu$ plutôt que d'un palier, du moins si l'aire d'interface varie continûment dans l'intervalle de la lacune de miscibilité. Là-encore, la détermination des limites de solubilité se fait à l'aide de la construction de Maxwell, qui n'est plus une approximation dans ce cas mais bien un théorème.

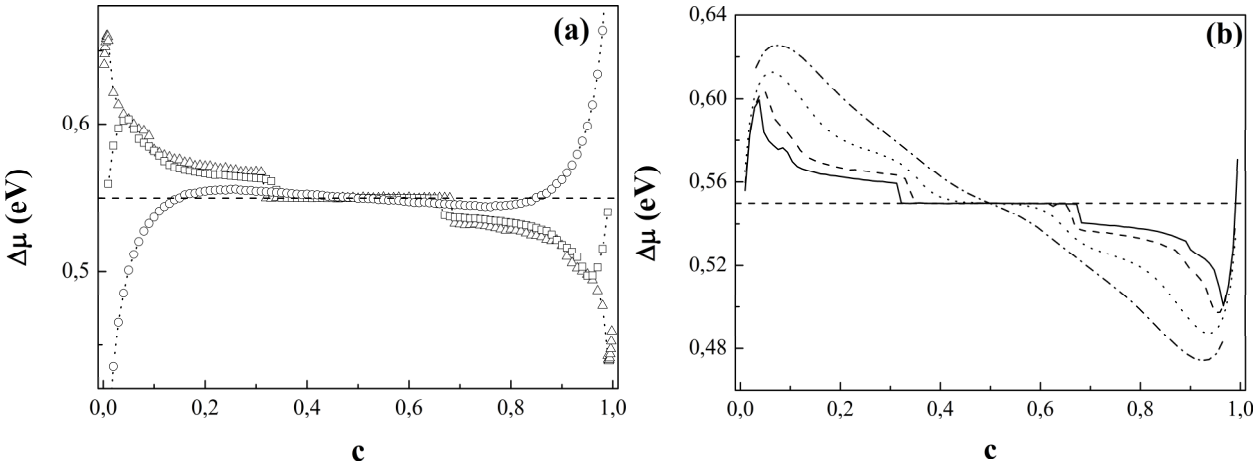


Figure 3.5 *(a) Isothermes $\Delta\mu = f(c)$ obtenues dans l'ensemble canonique à différentes températures dans le cadre du modèle d'Ising à T/T_c = 0,25 (Δ), 0,5 (□) et 0,75 (○). Le trait horizontal indique la position du palier en $\Delta\mu_c$. (b) Influence de la taille du système à T/T_c = 0,5 dans l'ensemble canonique pour des boîtes de simulation construites comme indiquées dans le texte et de taille n×n×n, n étant le nombre de mailles le long de chaque direction : en tirets-pointillés 4×4×4 (64 atomes), en pointillés 8×8×8 (512 atomes), en tirets 12×12×12 (1728 atomes) et en trait continu 20×20×20 (8000 atomes).*

Les isothermes obtenues dans le cadre du modèle d'Ising à différentes températures sont présentées **figure 3.5a**. Notons que les isothermes montantes et descendantes sont confondues et seule l'isotherme montante a été représentée. Si une boucle en $\Delta\mu$ est bien observée à haute température, T/T_c = 0,75, il n'en va pas de même pour les températures plus basses où la présence d'un palier indique que l'aire d'interface entre les deux solutions solides est constante sur un intervalle de concentration. En effet, une analyse des configurations instantanées pour $c < 0,5$ (le raisonnement est identique pour $c > 0,5$) montre que l'évolution du système en fonction de c peut se décomposer en trois étapes : (i) jusqu'au maximum de $\Delta\mu$, le système est une solution solide riche en cuivre puis (ii) un précipité riche en argent quasi-sphérique apparaît et croît (iii) jusqu'à une concentration au-delà de laquelle le système gagne de l'énergie à se séparer sous forme de plaquettes perpendiculairement à la direction [001]. Evidemment, ce scénario dépend du facteur de forme de la boîte de simulation et des directions le long desquelles elle est construite, sans toutefois perdre de son caractère général. A suffisamment haute température ou pour des boîtes de simulation suffisamment petites (voir **figure 3.5b**), l'interface est rugueuse sur toute la gamme de concentration, ce qui explique la disparition du palier en $\Delta\mu$ dans ces deux cas. Notons que c'est à cause de l'apparition de ces configurations biphasées hétérogènes que nous avons préféré éviter l'emploi de la terminologie « boucle de van der Waals » pour décrire les isothermes obtenues

puisque, pour pouvoir employer cette terminologie, les systèmes considérés doivent être homogènes sur toute la gamme de concentration. Dans notre cas, on pourrait alors préférer la terminologie « boucle de germination ».

La **figure 3.5b** montre l'influence de la taille du système sur les isothermes à $T/T_c = 0{,}5$. On peut remarquer que plus le système est grand, plus les concentrations correspondant aux extrema en $\Delta\mu$ se décalent vers les limites de solubilité obtenues par la construction de Maxwell d'une part, et plus la taille du palier en $\Delta\mu = \Delta\mu_c$ est grande. Dans le cadre d'une modélisation thermodynamique continue, Y. Le Bouar a montré que la concentration correspondant à la germination à l'équilibre d'un précipité sphérique de phase β (riche en soluté) dans un volume de phase α (matrice) et de taille finie, concentration que nous appellerons par la suite limite de précipitation, est décalée vers des concentrations plus grandes que la limite de solubilité c_α **[5]**. Toujours dans le cadre de cette approche, Y. Le Bouar a montré que l'écart entre les limites de solubilité et celles de précipitation est proportionnel à V^a, où V est le volume du système et où $1/6 < a < 1/4$, suivant la forme de précipité considérée. Dans le cadre du modèle d'Ising considéré ici, nous obtenons $a \approx 1/5$, en bon accord avec l'approche continue.

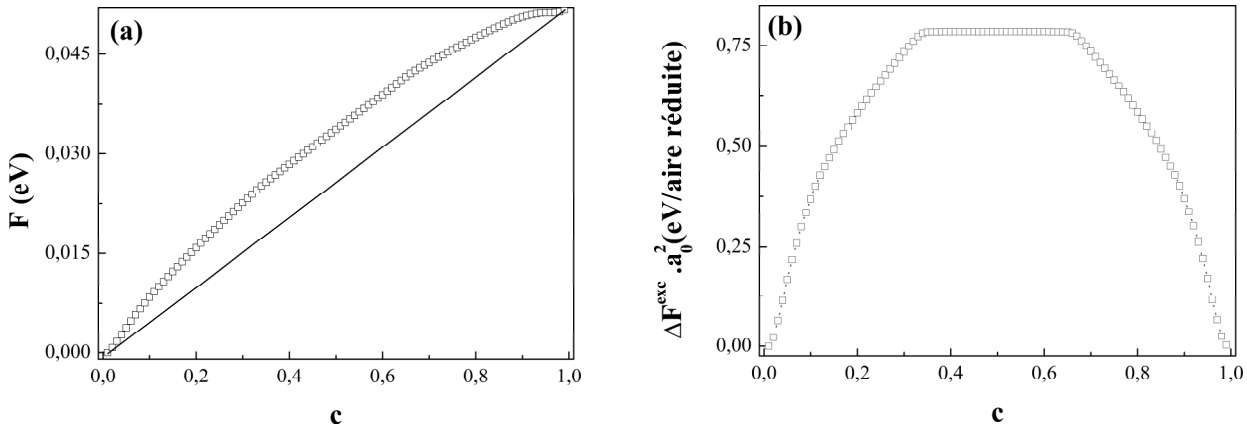


Figure 3.6 *Energie libre (a) et énergie libre d'interface (b) en fonction de c obtenues par simulations MC dans l'ensemble canonique et dans le cadre du modèle d'Ising à T/T_c=0,5.*

En intégrant l'isotherme $\Delta\mu(c)$, nous avons alors accès à l'énergie libre du système (**fig. 3.6a**), de laquelle nous pouvons extraire l'énergie libre d'interface (**fig. 3.6b**) en lui retranchant l'énergie libre de l'état biphasé, c'est-à-dire $cF(c_\beta)+(1-c)F(c_\alpha)$, ou encore l'aire comprise sous la tangente commune aux deux minima de $F(c)$ (qui sont difficilement visibles sur la **figure 3.6a** car très proches de 0 et de 1). Notons que différentes orientations

d'interface peuvent être stabilisées en faisant varier le rapport de forme et la taille de la boîte de simulation ; c'est donc un moyen efficace pour déterminer l'influence de l'orientation cristallographique sur l'énergie libre d'interface. Cependant, si son application au cas des interfaces cohérentes est immédiate, il semble difficile de l'étendre simplement au cas des interfaces incohérentes, pour lesquelles un réseau de dislocations d'interface apparaît, comme c'est le cas pour l'alliage Cu-Ag **[6]**. Cet aspect sortant très nettement du cadre de cette thèse, il n'a pas été développé plus avant.

Contrairement aux calculs réalisés dans l'ensemble p-GC, on peut extraire la valeur de la température critique de transition démixtion/désordre sur un argument thermodynamique robuste. En effet, au-delà de T_c, l'alliage est en solution solide désordonnée :il n'y a plus d'interface et l'énergie libre d'interface s'annule donc exactement à T_c. Par ailleurs, à partir du Hamiltonien d'Ising, on montre que $\Delta H^{exc} = -Z^{\perp}V$ ($= \Delta F^{exc}(T = 0)$) pour une interface parfaitement plane entre les deux solutions solides, $Z^{\perp}$ étant le nombre de liaisons perpendiculaires au plan d'interface. La valeur de T_c étant connue exactement dans le cadre du modèle d'Ising **[3]**, on peut alors tracer l'évolution théorique de ΔF^{exc} en fonction de la température, en négligeant toutefois la variation de la courbure du profil de concentrations à l'interface qui devient de moins en moins raide au fur et à mesure que la température augmente **[5, 7]**. La **figure 3.7** montre ainsi que l'évolution du maximum de ΔF^{exc} issue des simulations MC reproduit raisonnablement l'évolution attendue pour une interface raide orientée perpendiculairement à la direction [001] (pour $Z^{\perp} = 4$).

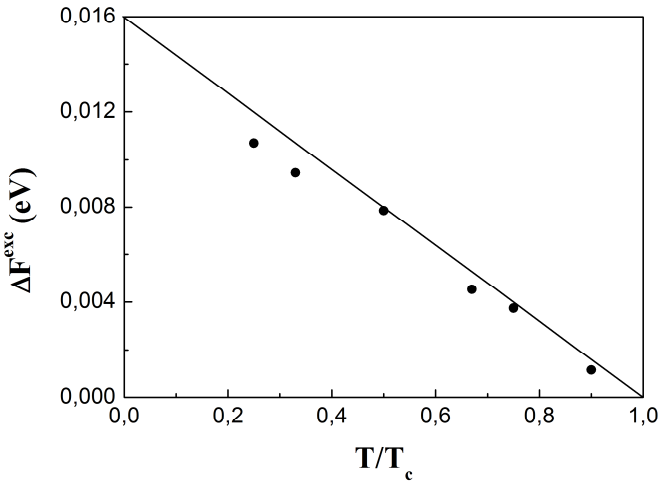


Figure 3.7 *Evolution de l'énergie libre d'interface en fonction de la température (normalisée à T_c) obtenue par interpolation linéaire entre les valeurs exactes à $T/T_c = 0$ et $T/T_c = 1$ (trait plein) et par simulations MC dans l'ensemble canonique (cercles) dans le cadre du modèle d'Ising.*

Avant d'analyser en détail les résultats obtenus par simulations MC **avec relaxations**, revenons sur la condition évoquée à la fin du **§ 3.2.1**, à savoir que l'on doit obtenir une même valeur de $\Delta\mu$ quel que soit le sens choisi pour les permutations virtuelles dans la méthode de Widom (Cu → Ag ou Ag → Cu), du moins pour des tailles de système suffisamment grandes. La **figure 3.8** compare les isothermes pour les deux permutations virtuelles à T = 300 K, obtenues par simulations MC avec relaxations dans l'ensemble canonique avec 2.10^4 et 2.10^5 macropas MC. Notons que les branches pour c proche de 0 et de 1 ne sont pas visibles car elles sont quasiment verticales et nécessitent une taille de boîte de simulation beaucoup plus grande pour les obtenir avec une précision suffisante. L'isotherme obtenue avec 2.10^4 macropas MC est moins régulière que celle obtenue avec 2.10^5 macropas MC, et la condition évoquée ci-dessus sur $\Delta\mu$ est également moins bien vérifiée. En fait, les limites de solubilité étant très faibles à cette température, la taille de boîte que nous avons utilisée conduit le système à être dans un état biphasé dès le premier atome de soluté introduit. Ainsi, pour que la méthode de Widom puisse être appliquée, il faut un nombre de macropas MC suffisamment grand pour pouvoir équilibrer correctement les concentrations dans les deux solutions solides qui coexistent, et ainsi échantillonner une distribution la plus proche possible de celle d'équilibre. En effet, l'égalité stricte entre les deux évaluations de $\Delta\mu$ ne peut se vérifier qu'à la condition d'échantillonner la totalité de la distribution d'équilibre, ce qui n'est jamais rigoureusement le cas dans les simulations numériques.

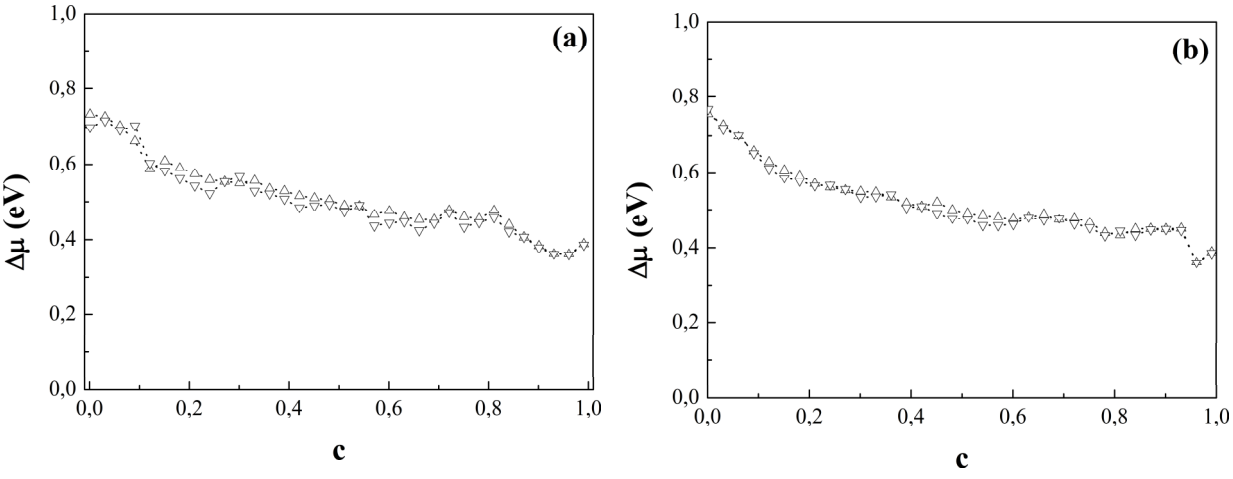


Figure 3.8 *Isothermes $\Delta\mu = f(c)$ obtenues par simulations MC* ***avec relaxations*** *dans l'ensemble canonique à T = 300 K en évaluant $\Delta\mu$ sur les N_{Cu} atomes de cuivre (permutations virtuelles Cu → Ag : Δ) ou sur les N_{Ag} atomes d'argent (permutations virtuelles Ag→ Cu : ∇) avec 2.10^4 macropas MC (a) et 2.10^5 macropas MC (b).*

Nous avons également remarqué que l'isotherme obtenue avec les permutations virtuelles Ag→Cu contient généralement plus de bruit que celle obtenue avec les permutations virtuelles Cu→Ag. Pour tenter d'expliquer cela, il faut se rappeler que la méthode de Widom repose sur une moyenne effectuée à partir de bilans énergétiques pour lesquels seul l'état initial est issu de la distribution d'équilibre, l'état final pouvant ou non en faire partie (cf. **§ 2.3.3**). Or, la dissymétrie tension/compression des potentiels interatomiques utilisés dans cette étude conduit à des bilans énergétiques plus faibles (en valeur absolue) pour des permutations Ag (gros atome) → Cu (petit atome) que pour les permutations inverses. La distribution des poids de Boltzmann associée est donc plus étalée, ce qui pourrait expliquer la convergence plus lente pour ce sens de permutation. Par la suite, nous présentons donc uniquement les isothermes obtenues à partir des permutations virtuelles Cu → Ag.

La **figure 3.9** présente les isothermes obtenues par simulations MC avec relaxations dans l'ensemble canonique à trois températures différentes (300, 600 et 900 K). Contrairement aux isothermes obtenues dans le cadre du modèle d'Ising, la prise en compte des relaxations atomiques conduit à la suppression de la symétrie par rapport à c = 0,5 ainsi qu'à celle du palier en $\Delta\mu = \Delta\mu_c$, ce dernier commentaire semblant indiquer que l'aire des interfaces entre les deux solutions solides varie continûment sur toute la gamme de concentrations, du moins pour les basses températures où la rugosité d'interface est faible.

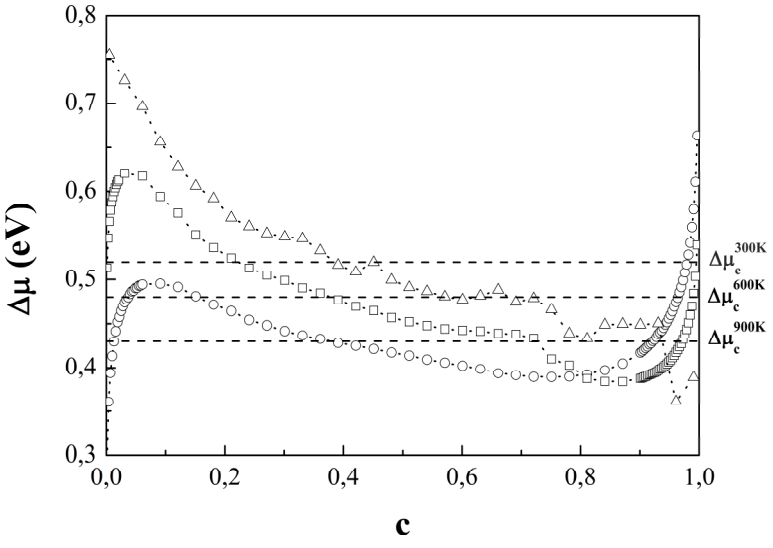


Figure 3.9 *Isothermes $\Delta\mu = f(c)$ obtenues dans l'ensemble canonique obtenues par simulations MC* ***avec relaxations*** *à 300 K (Δ), 600 K (□) et 900 K (○). La position de la transition de phase en $\Delta\mu_c$ déterminée par la construction de Maxwell est indiquée par des traits pointillés horizontaux.*

Une analyse des configurations atomiques montre que cela n'est pas le cas et que de manière analogue aux simulations MC dans le cadre du modèle d'Ising, le système gagne de l'énergie à former deux précipités sous forme de plaquettes qui traversent la boîte de simulation de part en part pour une concentration nominale comprise environ entre 0,6 et 0,8, excepté à $T = 900$ K (**figure 3.10**).

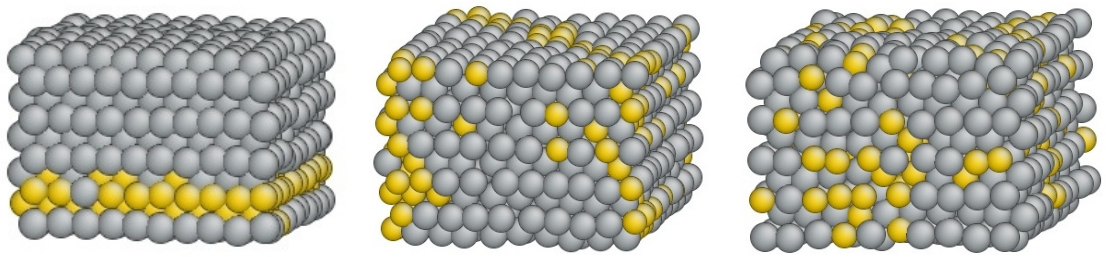


Figure 3.10 *Configurations instantanées obtenues par simulations MC avec relaxations dans l'ensemble canonique à c = 0,7 et à T = 300, 600 et 900 K, de gauche à droite. Les atomes de cuivre sont représentés en jaune et les atomes d'argent en gris.*

L'absence de palier dans les isothermes à basse température peut alors s'expliquer en partie par la manière dont nous menons les simulations. En effet, les variations de volume proposées au système étant homothétiques, les précipités apparaissant sous forme de plaquettes ne peuvent avoir que des interfaces cohérentes. La quantité d'énergie élastique emmagasinée due à la cohérence variant en fonction de la concentration, l'énergie libre d'excès d'interface varie alors également sur toute la gamme de concentrations, entraînant la disparition du palier en $\Delta\mu = \Delta\mu_c$. Par ailleurs, nous avons remarqué que l'orientation des plaquettes se fait perpendiculairement aux directions <100> ([001] à $T = 300$ K et [100] à $T = 600$ K), orientation nécessairement liée au choix des directions le long desquelles la boîte de simulation est construite. En effet, pour un alliage de composition eutectique ($c \approx 0,6$), on observe expérimentalement des interfaces incohérentes avec une relation d'accolement des plans de type {111}, ainsi qu'un réseau de dislocations d'interfaces **[6]**. Nous verrons que cet aspect n'a pas d'incidence sur la détermination du diagramme de phase et nous n'avons donc pas poursuivi plus loin cette partie de l'étude. Enfin, comme pour les isothermes obtenues par simulations MC avec relaxations dans l'ensemble p-GC, la position de la transition en $\Delta\mu = \Delta\mu_c$ dépend de la température, $\Delta\mu_c$ étant d'autant plus grand que la température est basse. Rappelons que ce décalage est au terme d'entropie vibrationnelle dans l'énergie libre du système lorsqu'on tient compte des relaxations atomiques.

3.2.3 Comparaison avec le diagramme de phase expérimental incohérent et avec celui obtenu en p-GC

Les valeurs de $\Delta\mu_c$ déterminées à différentes températures ainsi que les limites de solubilité correspondantes sont rassemblées dans le **tableau 3.2**, celles obtenues à T = 300 K n'ayant pu être précisément obtenues dans un temps de simulation raisonnable (il aurait fallu augmenter considérablement la taille du système).

Tableau 3.2 *Calcul de la différence de potentiels chimiques critique $\Delta\mu_c$ (en eV) et des limites de solubilité incohérentes à différentes températures dans l'ensemble canonique. Les valeurs expérimentales sont indiquées entre parenthèses* ***[2]****.*

T (K)	$\Delta\mu_c$	c_α	c_β
900	0.43	0.013 (0.02)	0.922 (0.93)
800	0.45	0.006 (0.01)	0.953 (0.96)
600	0.48	0.001 (0.002)	0.989 (0.991)
300	0.52	$\approx$ 0 (-)	$\approx$ 1 (-)

Du fait que l'isotherme obtenue explore des états biphasés avec interfaces cohérentes, on pourrait penser que les simulations MC dans l'ensemble canonique conduisent à un diagramme de phase cohérent. En fait, comme la construction de Maxwell permet de montrer que les deux solutions solides de concentrations c_α et c_β ont la même énergie libre en $\Delta\mu = \Delta\mu_c$, chacune à son paramètre d'équilibre, et ce indépendamment du chemin suivi (faisant intervenir des interfaces cohérentes ou incohérentes), les limites de solubilité mesurées dans l'ensemble canonique sont bel et bien de nature incohérente. Le même argument tend à montrer que la forme et l'orientation des précipités de chacune des deux phases n'ont pas d'influence sur la valeur de $\Delta\mu_c$, et donc également sur les limites de solubilité.

Les résultats présentés dans le **tableau 3.2** montrent que la construction de Maxwell conduit à des limites de solubilité en accord avec celles mesurées expérimentalement, comme pour les simulations MC effectuées dans l'ensemble p-GC. On peut toutefois noter que les valeurs de $\Delta\mu_c$ ne sont pas identiques entre les deux ensembles. Or, nous avons vu que la construction de Maxwell n'est qu'une approximation dans le cas d'un cycle d'hystérésis alors qu'elle devient exacte dans le cas d'une boucle en $\Delta\mu$. Ces écarts proviennent donc très probablement de l'incertitude sur la détermination de $\Delta\mu_c$ dans l'ensemble p-GC. Quoi qu'il en soit, malgré le caractère fini de la boîte de simulation que nous avons utilisée, nous venons

de retrouver l'équivalence des ensembles thermodynamiques, vraie en toute rigueur uniquement à la limite thermodynamique !

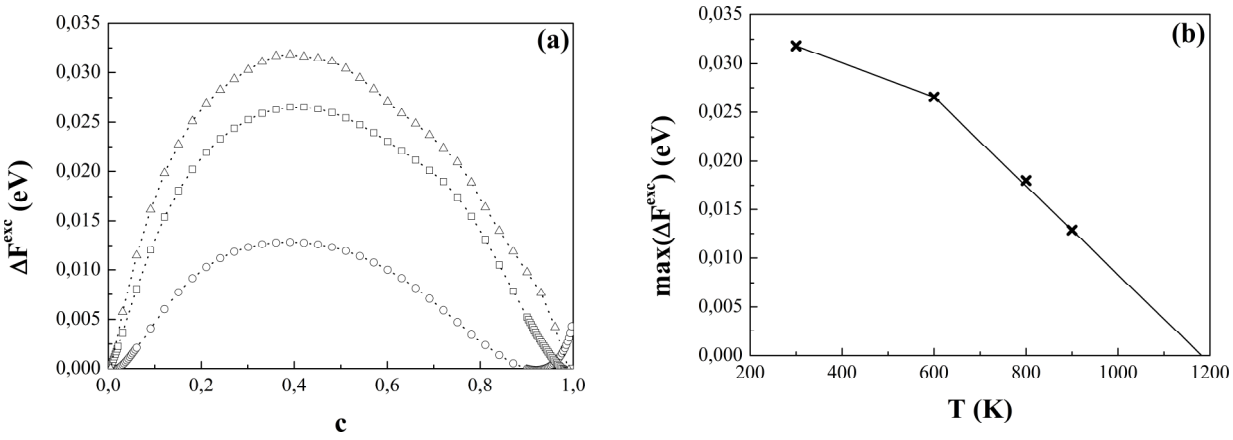


Figure 3.11 *(a) Energie libre d'interface en fonction de c obtenue par simulations MC avec relaxations dans l'ensemble canonique à 300 K (Δ), 600 K (□) et 900 K (○). (b) Variation du maximum de l'énergie libre d'excès d'interface en fonction de la température, l'extrapolation linéaire en 0 donnant une estimation de T_c.*

Concernant la détermination de la température critique de transition démixtion/désordre dans l'ensemble canonique, nous avons vu qu'il existe un argument thermodynamique robuste, fondé sur le fait que l'énergie libre d'interface devient nulle en $T = T_c$. La **figure 3.11a** représente la variation de l'énergie libre d'interface en fonction de la concentration à différentes températures. Comme attendu, nous n'observons pas de palier mais un maximum en énergie libre d'interface, situé à $c = 0{,}38$ quelle que soit la température, (cette particularité n'ayant pas été étudiée plus en détail). En reportant la valeur de ce maximum en fonction de la température (**fig. 3.11b**), on obtient à nouveau un comportement linéaire, du moins pour des températures suffisamment élevées dans le cadre de nos simulations. Ainsi, en extrapolant la variation de l'énergie libre d'interface à zéro, on obtient $T_c = 1180$ K. Cette valeur est très comparable à celle obtenue précédemment dans l'ensemble p-GC et nous insistons à nouveau sur le fait que sa détermination s'appuie cette fois sur un argument thermodynamique robuste. Cependant, la méthode que nous avons employée dans cette étude souffre de deux limitations majeures :

– Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, l'énergie libre d'interface dépend du profil de concentration à l'interface qui, lui, n'a pas une variation linéaire avec la température **[5, 7]**. Cependant, l'énergie libre d'interface étant également

proportionnelle à l'écart entre les limites de solubilité, écart qui tend vers 0 lorsque la température tend vers T_c, cet effet pourrait neutraliser le précédent, conduisant à une variation quasi-linéaire de l'énergie libre d'excès d'interface avec la température **[7]**.

– Les interfaces apparaissant au cours des simulations étant cohérentes, l'énergie libre d'interface que nous déduisons de l'intégration des isothermes contient une contribution élastique, qui dépend de la taille et de la forme de la boîte de simulation **[8]** et dont nous ne devons pas tenir compte en toute rigueur. Relever simplement le maximum de l'énergie libre d'excès d'interface comme nous l'avons fait dans cette étude ne garantit donc pas d'avoir obtenu un comportement réaliste.

Ces deux aspects font partie des perspectives ouvertes par ce travail préliminaire en vue de déterminer de façon rigoureuse un diagramme de phase dans l'ensemble canonique via la détermination de $\Delta\mu$ par la méthode de Widom.

3.3 Une boucle de vdW inattendue …

3.3.1 Motivation et description des calculs dans l'ensemble p-GCB

Nous avons vu **§ 3.1** que les isothermes dans l'ensemble p-GC présentent un cycle d'hystérésis, dû au temps fini des simulations et à la taille finie des systèmes que nous étudions. Pour s'affranchir de ce phénomène, une méthode parfois utilisée dans les simulations sur réseau rigide consiste à introduire comme état initial pour chaque $\Delta\mu$ une solution solide désordonnée (SSD) de concentration égale à 0,5. Avec cette méthode, il a été montré que $\Delta\mu_c$ peut alors être calculé de manière précise **[9]**, en déterminant pour quelle valeur de $\Delta\mu$ l'état SSD bascule vers l'état riche en Cu ou vers l'état riche en Ag (voir le schéma **figure 3.12**).

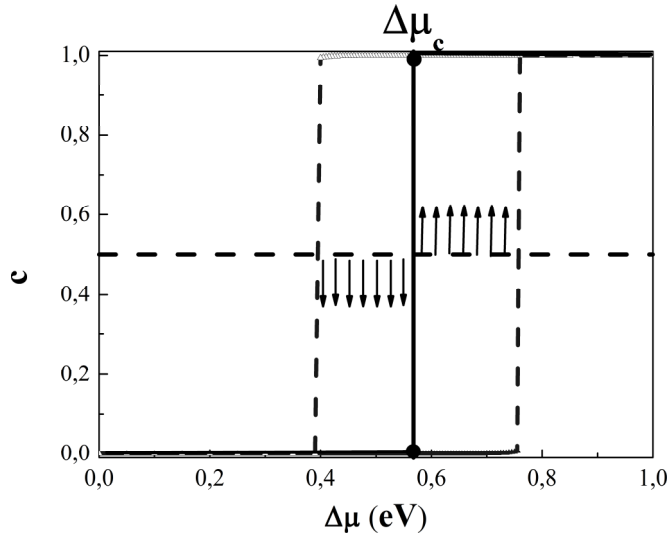


Figure 3.12 *Représentation schématique des simulations dans l'ensemble pseudo-grand canonique de basculement (p-GCB) qui consistent à partir d'une solution solide désordonnée à c = 0,5, par exemple. Les flèches indiquent le sens d'évolution du système de part et d'autre de $\Delta\mu_c$. Le cycle d'hystérésis obtenu entre les isothermes montante et descendante dans l'ensemble p-GC est rappelé.*

Cependant, le choix c = 0,5 est très lié au modèle d'Ising, également utilisé dans **[9]**. En effet, rappelons que dans le cadre du modèle d'Ising, $\Delta\mu_c$ est égal à ΔE_{coh} (= 0,55 eV dans le cas Cu-Ag) et qu'il est indépendant de la température. Par ailleurs, comme le diagramme de phase est symétrique par rapport à c = 0,5, cette concentration correspond au maximum en température de la lacune de miscibilité, soit T_c. Ainsi, cet état correspond bien au point d'équilibre instable de l'énergie libre du système en fonction de la composition. Dans le cas d'un diagramme de phase dissymétrique (par exemple en prenant en compte les relaxations), la valeur initiale c = 0,5 n'est plus justifiée et la concentration de la SSD correspondant à son équivalent n'est généralement pas connue. Sans a priori, l'idée consiste donc à balayer à la fois en concentration initiale de la SSD et en $\Delta\mu$ afin d'obtenir l'évolution du $\Delta\mu$ de basculement, $\Delta\mu_b$, en fonction de la concentration de la SSD de départ, d'où l'appellation par la suite d'ensemble pseudo-grand canonique de basculement (p-GCB). En procédant ainsi, on peut alors s'attendre à l'apparition d'un palier dans l'isotherme $\Delta\mu(c)$ en $\Delta\mu = \Delta\mu_c$ et donc à pouvoir déterminer les limites de solubilité.

Pour réaliser cette étude, nous considérons à nouveau le même système, à savoir une boîte de simulation contenant N = 1000 atomes et construite le long des directions [110], [-110] et [001]. Les simulations MC se déroulent alors de manière identique à celles décrites dans l'ensemble p-GC, excepté que seuls quelques centaines de macropas MC par valeur de $\Delta\mu$ sont nécessaires pour déterminer $\Delta\mu_b$ d'une part, et que l'état initial pour chaque $\Delta\mu$ est

une SSD de concentration donnée d'autre part. Ainsi, dans le cas des simulations avec relaxations, une optimisation préalable des positions atomiques et du paramètre de maille est indispensable, et ce pour chaque concentration et chaque température étudiées. Ceci se fait en réalisant des simulations MC en proposant uniquement des propositions de déplacement individuel et d'homothétie de volume ($n_d = n_v = 1$ et $n_c = 0$) et 10^4 de ces macropas se sont avérés largement suffisants pour nos études.

3.3.2 Isothermes $\Delta\mu(c)$ à différentes températures

Contrairement à ce que nous avons fait jusqu'à présent dans ce chapitre, nous commençons par analyser les résultats obtenus par simulation MC avec relaxations. En effet, ce type de simulation n'étant pas décrit à notre connaissance dans la littérature (excepté pour une concentration de SSD égale à 0,5), le cadre du modèle d'Ising ne peut plus vraiment jouer un rôle de guide, et nous verrons même que les rôles sont plutôt inversés !

Les simulations sont effectuées en balayant par pas de 0,05 en concentration initiale de la SSD et par pas de 1 meV en $\Delta\mu$. Nous rappelons que les positions atomiques et le volume de la SSD initiale sont préalablement optimisés avec 10^4 macropas MC sans proposition de changement de nature chimique. Par ailleurs, nous avons également comparé les isothermes obtenues en faisant varier $\Delta\mu$ par valeurs croissante et décroissante. Nous avons ainsi constaté que si le sens de variation lui-même n'introduit pas de différence entre les isothermes montantes et descendantes, il existe en revanche un intervalle en $\Delta\mu$ sur lequel les basculements fluctuent entre la solution solide riche en Cu et celle riche en Ag. De part et d'autre de cet intervalle, les basculements se font uniquement vers l'une des deux solutions solides. Comme cet intervalle en $\Delta\mu$ est très étroit (d'environ 15 meV à 300 K à environ 5 meV à 900 K), nous avons décidé de ne pas en tenir compte et nous avons choisi d'analyser les résultats à partir des isothermes montantes et de la valeur basse de l'intervalle en $\Delta\mu$.

Les isothermes sont présentées **figure 3.13a** à T = 300, 600 et 900 K alors que la **figure 3.13b** montre une comparaison des isothermes obtenues dans les trois ensembles (p-GCB, p-GC et canonique) à T = 600 K. Les isothermes obtenues dans l'ensemble p-GCB présentent une boucle en $\Delta\mu$ comme les isothermes de l'ensemble canonique ; néanmoins, les isothermes de ces deux ensembles ne sont pas identiques dans l'intervalle compris entre les extrema. Par ailleurs, les extrema en $\Delta\mu_b$ de l'isotherme obtenue dans l'ensemble p-GCB correspondent quasiment aux limites du cycle d'hystérésis obtenu dans l'ensemble p-GC ainsi qu'aux limites de précipitation obtenues dans l'ensemble canonique (**fig. 3.13b**). Ces

correspondances sont cependant fortuites car l'origine physique des extrema est différente d'un ensemble à l'autre **[10]** et les conditions de simulation (taille de boîte, nombre de pas MC, température) peuvent mettre à mal cette coïncidence. Notons une autre coïncidence n'ayant pas fait l'objet d'une étude plus approfondie : les isothermes en p-GCB aux différentes températures semblent en effet concourantes en $c \approx 0{,}75$ (**fig. 3.13a**).

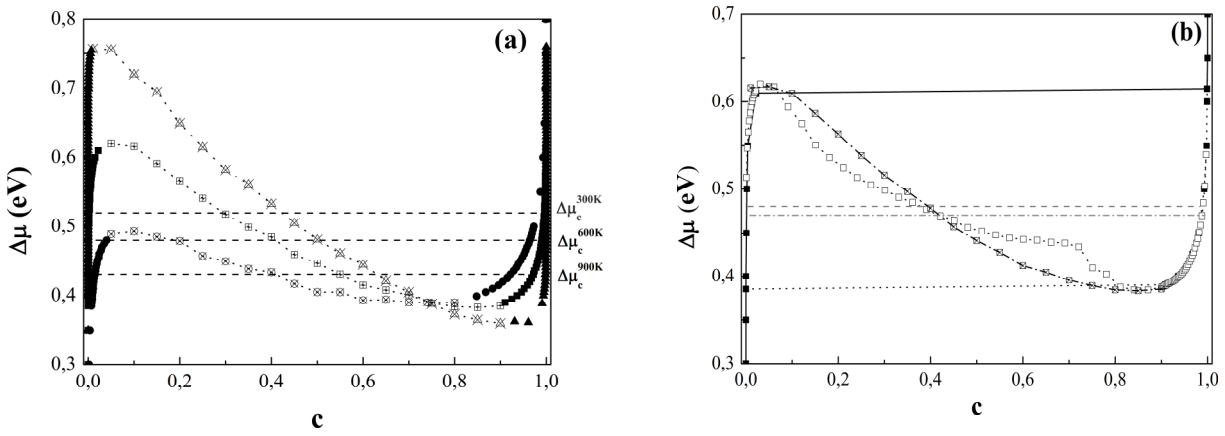


Figure 3.13 *(a) Isothermes $\Delta\mu = f(c)$ obtenues par simulations MC avec relaxations dans les ensembles p-GCB (symboles avec croix) et p-GC (symboles pleins) à différentes températures : 900 K (○), 600 K (□) et 300 K (Δ). (b) Comparaison des isothermes obtenues dans les ensembles p-GC (symboles plein), canonique (symboles vides) et p-GCB (symboles avec croix) à T = 600 K. La position de la transition de phase en $\Delta\mu_c$ déterminée par la construction de Maxwell est indiquée par des traits pointillés horizontaux.*

Nous avons vu au **§ 3.2** que l'existence d'une boucle en $\Delta\mu$ dans l'ensemble canonique est due à la contribution de l'énergie libre des interfaces séparant les deux solutions solides dans l'intervalle en concentration sur lequel le système est biphasé ; cette boucle correspond ainsi à une « boucle de germination ». On peut alors se demander si c'est également le cas dans l'ensemble p-GCB, bien que l'état initial soit désordonné et que les isothermes obtenues dans les deux ensembles diffèrent très nettement. Pour répondre à cette question, nous avons suivi l'évolution de l'ordre local pendant la dynamique du basculement à partir d'un paramètre d'ordre local instantané de type Warren-Cowley **[11**, **12]**, limité aux premiers voisins et de la forme **[13]** :

$$\alpha_1 = \frac{\left\langle \sum_{m \neq n} (2p_n - 1)(2p_m - 1) \right\rangle - \left(2\langle p_n \rangle - 1\right)^2}{1 - \left(2\langle p_n \rangle - 1\right)^2}, \qquad (3.1)$$

les moyennes apparaissant dans l'**expression** (**3.1**) étant effectuées sur l'ensemble des sites après chaque macropas MC. Ainsi, pour un alliage complètement désordonné, l'occupation des sites est totalement non corrélée et $\alpha_1 = 0$, alors que pour un alliage démixté (resp. ordonné), $\alpha_1 = 1$ (resp. -1).

La **figure 3.14b** montre l'évolution de ce paramètre d'ordre local instantané en fonction du nombre de macropas MC pour une SSD de concentration initiale égale à 0,5 et pour deux valeurs de $\Delta\mu$, l'une très légèrement inférieure à $\Delta\mu_b$ et l'autre très légèrement supérieure à $\Delta\mu_b$. Ces calculs sont menés à basse température (T = 300 K), les effets d'ordre local pouvant ainsi être importants. Les résultats montrent clairement que le système ne passe pas par un état biphasé avant de converger vers l'une ou l'autre des solutions solides d'équilibre, même si l'ordre local n'est pas rigoureusement nul. Ceci n'est pas le cas dans le cadre du modèle d'Ising à une température comparable (**fig. 3.14a**), pour lequel on peut constater que l'ordre local est très loin d'être négligeable au moment des basculements. Notons que nous avons réalisé la même étude pour d'autres concentrations initiales de la SSD et à des températures plus élevées sans que cela n'affecte les conclusions que nous pouvons en tirer. Du fait que les basculements vers les solutions solides d'équilibre se font quasiment en l'absence d'ordre local dans les simulations avec prise en compte des relaxations, c'est-à-dire sans que le système passe par un état proche de la démixtion, l'isotherme $\Delta\mu_b(c)$ correspond à celle qui serait obtenue dans l'approximation de champ moyen homogène ; il s'agit donc d'une boucle de van der Waals et non d'une boucle de germination. Les extrema en $\Delta\mu$ correspondant alors aux limites de décomposition spinodale du système. Tout comme dans l'ensemble canonique, on peut appliquer la construction de Maxwell pour déterminer les valeurs de $\Delta\mu_c$ aux différentes températures et ainsi en déduire les limites de solubilité. Il est intéressant de noter que le point d'intersection entre les isothermes et les différentes valeurs de $\Delta\mu_c$ ainsi déterminées est pratiquement indépendant de la température et qu'il se situe à une concentration proche de 0,38 (**fig. 3.13a**), comme le maximum d'enthalpie libre d'interface dans l'ensemble canonique (**fig. 3.11a**).

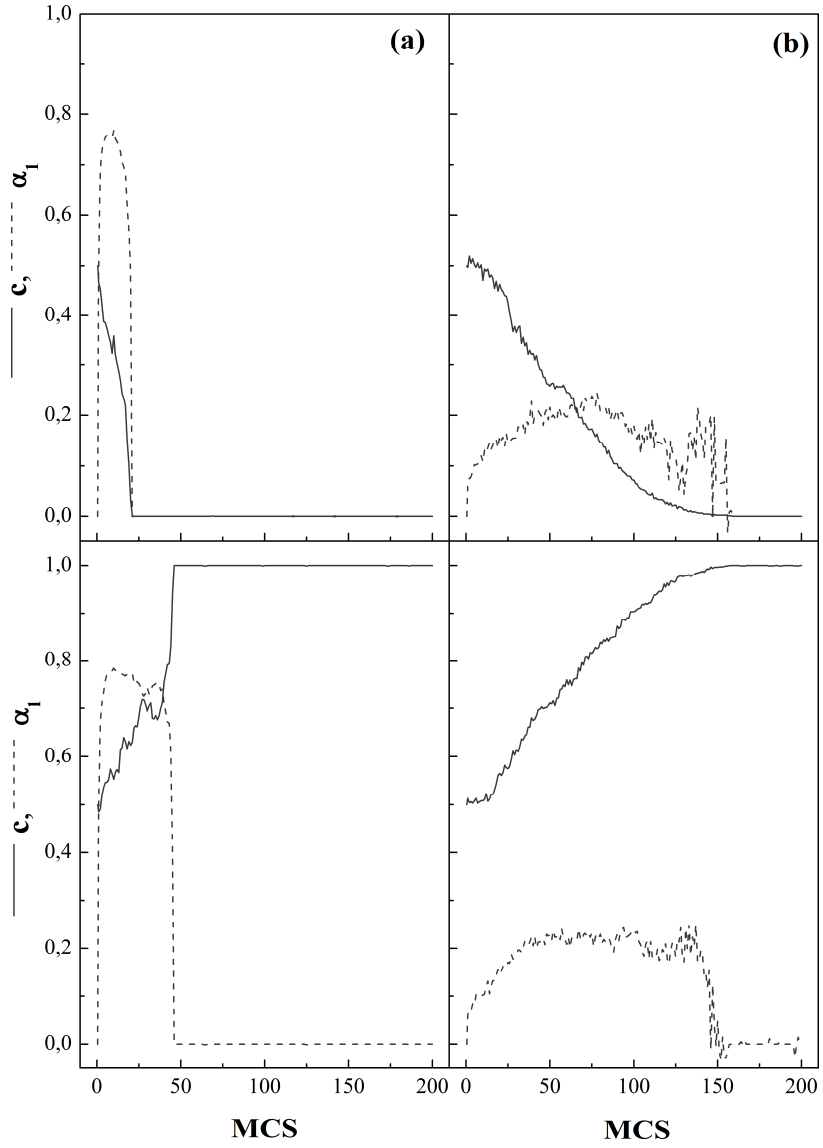


Figure 3.14 *Variation du paramètre d'ordre local de type Warren-Cowley limité aux premiers voisins α_1 et de la concentration nominale c en fonction du nombre de macropas MC pour une solution solide désordonnée de concentration initiale c = 0,5 pour $\Delta\mu < \Delta\mu_b$ (en haut) et $\Delta\mu > \Delta\mu_b$ (en bas). Les résultats sont obtenus dans le cadre du modèle d'Ising à $T/T_c = 0,25$ (a) et avec prise en compte des relaxations à T = 300 K (b).*

Dans le cadre du modèle d'Ising, même si le système ne passe pas strictement par un état biphasé, l'ordre local est néanmoins très marqué lors des basculements et les valeurs de $\Delta\mu_b$ ne correspondent plus à celles obtenues dans l'approximation de champ moyen, sans pour autant que les isothermes obtenues dans les ensembles canonique et p-GCB soient identiques, comme le montre la **figure 3.15**.

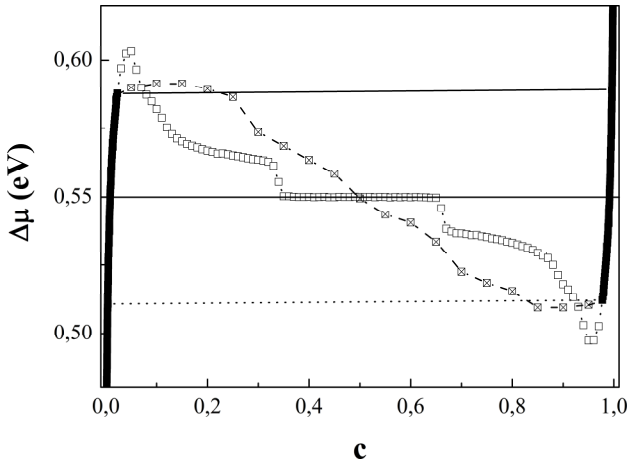


Figure 3.15 *Comparaisons des isothermes obtenues dans le cadre du modèle d'Ising dans les ensembles p-GC (traits plein et pointillé), canonique (symboles vides) et p-GCB (symboles avec croix) à T/T_c = 0,5. La position de la transition de phase en $\Delta\mu_c$ est indiquée par une ligne horizontale.*

3.3.3 Comparaison avec le diagramme de phase expérimental incohérent et avec ceux obtenus en p-GC et en canonique

Les valeurs de $\Delta\mu_c$ déterminées à différentes températures ainsi que les limites de solubilité correspondantes sont rassemblées dans le **tableau 3.3**, celles obtenues à T = 300 K n'ayant pu être précisément obtenues dans un temps de simulation raisonnable (il aurait fallu à nouveau augmenter considérablement la taille du système). Les solutions solides atteintes à partir des SSD de part et d'autre de $\Delta\mu_b$ étant chacune à leur paramètre de maille d'équilibre, les limites de solubilité déterminées dans l'ensemble p-GCB sont donc également de nature incohérente.

Tableau 3.3 *Calcul de la différence de potentiels chimiques critique $\Delta\mu_c$ (en eV) et des limites de solubilité incohérentes à différentes températures dans l'ensemble p-GCB. Les valeurs expérimentales sont indiquées entre parenthèses* ***[2]****.*

T (K)	$\Delta\mu_c$	c_α	c_β
900	0.43	0.014 (0.02)	0.925 (0.93)
600	0.49	0.002 (0.002)	0.993 (0.991)
300	0.52	≈ 0 (-)	≈ 1 (-)

Les résultats présentés dans le **tableau 3.3** montrent que la construction de Maxwell conduit à des limites de solubilité en accord avec celles mesurées expérimentalement, tout comme ce que nous avons déjà observé pour les simulations MC effectuées dans les ensembles p-GC et canonique. De plus, on peut noter que les valeurs de $\Delta\mu_c$ coïncident avec

celles obtenues dans l'ensemble canonique, ce qui renforce la conclusion que les écarts observés avec l'ensemble p-GC proviennent très probablement de l'incertitude sur la détermination de $\Delta\mu_c$ dans cet ensemble. Concernant la détermination de la température critique de transition démixtion/désordre dans l'ensemble p-GCB, nous ne pourrons avoir accès au mieux qu'à une température critique de type champ moyen, et donc à une surestimation de la température critique de transition démixtion/désordre, puisque nous avons vu que les isothermes obtenues dans l'ensemble p-GCB correspondent pratiquement à celles qui seraient obtenues dans l'approximation de champ moyen. Dans le cadre du modèle d'Ising et dans l'approximation de champ moyen (cf. **§ 2.4**), on peut montrer que la différence de concentrations entre les deux limites spinodales est **[14]** :

$$\Delta c^s_{\beta/\alpha} = c^s_\beta - c^s_\alpha = \sqrt{1-\frac{T}{T_c}}\,, \qquad (3.2)$$

où c^s_α (resp. c^s_β) représente la limite spinodale de la solution solide riche en Cu (resp. riche en Ag). Nous présentons **figure 3.16** une comparaison des résultats issus des simulations avec ceux donnés par l'expression (**3.2**).

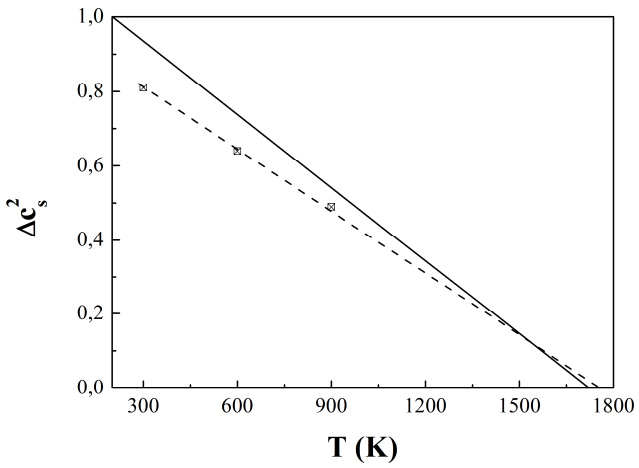


Figure 3.16 *Variation de l'écart quadratique entre les limites spinodales en fonction de la température à partir de l'expression (3.2) (trait plein) et déterminées dans l'ensemble p-GCB en tenant compte des relaxations atomiques (carrés avec croix).*

Si $\Delta c^s_{\beta/\alpha}$ semble bien suivre une loi en puissance 1/2, il existe en revanche un écart significatif entre simulation et approximation de champ moyen. Cependant, l'**expression** (**3.2**) est obtenue dans le cadre d'un modèle très simple et nous verrons à la fin de ce chapitre

comment réconcilier ces deux approches, du moins numériquement. A ce stade de l'étude, en extrapolant à 0 les données issues des simulations, nous obtenons $T_c^{CM} \approx 1750$ K, valeur très nettement supérieure à celle obtenue à partir des estimations précédentes, même en tenant compte du facteur correctif entre calcul exact et approximation de champ moyen : $T_c^{CM} = T_c / 0{,}82 = 1440$ K.

3.4 … et aux multiples avantages !

Nous avons vu dans les paragraphes précédents comment obtenir le diagramme de phase du système Cu-Ag, représentatif des alliages à forte tendance à la démixtion et présentant une forte différence entre les rayons atomiques de ses constituants. Ainsi, nous avons montré que les simulations Monte Carlo avec prise en compte des relaxations atomiques permettent d'une part de reproduire correctement le comportement de tels alliages, en particulier la dissymétrie des limites de solubilité incohérentes par rapport à c = 0,5, et ce quel que soit l'ensemble thermodynamique choisi. Par ailleurs, nous avons vu au **chapitre 2** qu'il est possible d'extraire les grandeurs énergétiques qui pilotent les caractéristiques du diagramme de phase à partir d'une analyse des résultats issus des simulations MC via un Hamiltonien d'Ising effectif traité dans l'approximation de champ moyen. De plus, nous avons également rappelé comment il est possible de séparer les aspects liés à la différence de taille entre les constituants de ceux liés à la chimie de l'alliage, du moins dans les limites infiniment diluées. Cependant, si cette approche dite « duale » a été appliquée avec succès au cas des ségrégations superficielles et intergranulaires **[15-19]**, elle n'avait encore jamais été testée sur le cas apparemment plus simple d'un alliage volumique. Pour terminer ce chapitre et afin de pouvoir discuter les effets de taille finie lorsque nous traiterons le cas des nanoparticules, nous présentons l'analyse des forces motrices de la tendance à la démixtion en volume de l'alliage Cu-Ag. L'analyse est menée tout d'abord dans les limites infiniment diluées, puis sur toute la gamme en concentration d'argent, cette dernière étude ayant été rendue possible du fait que les états explorés lors des simulations MC dans l'ensemble p-GCB sont des solutions solides désordonnées, y compris au moment des basculements (cf. **§ 3.3**). Nous verrons alors que cette approche duale permet d'obtenir un diagramme de phase en champ moyen sur réseau effectif qui tient compte à la fois des relaxations atomiques, de la contribution vibrationnelle de l'entropie de permutation, du couplage entre les différentes forces motrices et de la dépendance en concentration des différentes grandeurs intervenant dans l'expression en champ moyen de $\Delta\mu$.

3.4.1 Détermination des forces motrices pilotant le diagramme de phase dans les limites diluées

L'étude dans les limites diluées d'un alliage A_cB_{1-c} permet d'accéder aux grandeurs thermodynamiques qui pilotent la tendance à la démixtion et d'en identifier les forces motrices. Plus précisément, dans l'approximation de champ moyen, il est possible d'exploiter les parties monophasées des isothermes calculées par simulations MC avec relaxations afin d'obtenir les enthalpies libres de permutation et donc les enthalpies et entropies vibrationnelles de permutation ΔH^{perm} et $\Delta S^{perm,vib}$ (cf. **Eq. 2.48**). Rappelons que ces quantités correspondent aux bilans énergétique et entropique lors de la permutation d'un atome de la matrice en un atome de soluté. Par souci d'homogénéité avec le sens choisi pour les permutations dans le calcul de $\Delta\mu$ par la méthode de Widom, l'ensemble des résultats est présenté par la suite pour des permutations d'un atome de Cu en un atome d'Ag. La **figure 3.17** présente l'évolution de l'enthalpie libre de permutation en fonction de la concentration volumique de l'alliage Ag_cCu_{1-c} dans les domaines monophasés des isothermes obtenues dans les ensembles p-GC(B) et canonique (les isothermes sont identiques dans les ensembles p-GC et p-GCB sur ces intervalles de concentration) pour trois températures : 900, 800 et 600 K.

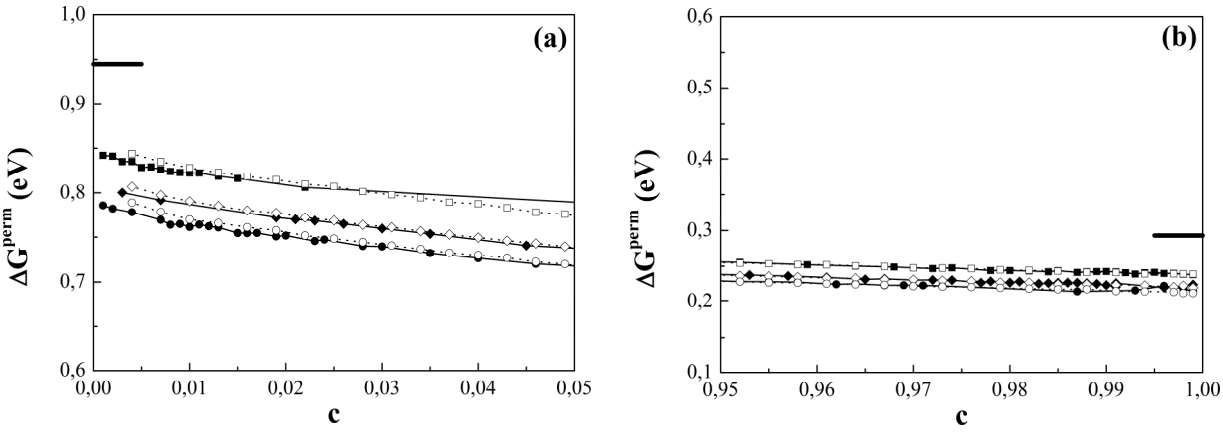


Figure 3.17 *Enthalpies libres de permutation (en eV) dans les solutions solides (a) Cu(Ag) et (b) Ag(Cu) obtenues à différentes températures (900 K (○), 800 K (◊) et 600 K (□)) dans l'ensemble canonique (pointillés et symboles vides) et p-GC (traits pleins et symboles pleins). On peut noter que les intervalles de concentration accessibles de part et d'autre de la lacune de miscibilité sont très étroits. L'enthalpie de permutation évaluée dans les deux limites infiniment diluées à T = 0 K est indiquée par les segments horizontaux.*

Notons qu'il n'a pas été possible d'extraire ΔG^{perm} à plus basse température (T = 300 K) pour des raisons numériques, les concentrations étant alors trop proches de 0 ou de 1. En première analyse, on peut remarquer que ΔG^{perm} est identique dans les deux ensembles thermodynamiques. De plus la variation de ΔG^{perm} avec c est quasi linéaire et elle est plus importante dans la solution solide riche en Cu que dans celle riche en Ag quelle que soit la température. En comparant ces résultats extrapolés à c = 0 et c = 1 avec les valeurs obtenues dans les limites infiniment diluées à T = 0 K, on obtient comme attendu une variation linéaire de ΔG^{perm} en fonction de la température (**figure 3.18**), ce qui permet d'en déduire les valeurs de $\Delta S^{perm,vib}$ dans les deux solutions solides diluées : de l'ordre de $2k_B$ dans la solution solide riche en Cu et de $1k_B$ dans la solution solide riche en Ag. Faute de temps et du fait que ce n'était pas un objectif prioritaire, une confrontation de ces valeurs avec un calcul direct d'entropie vibrationnelle n'a pas été entreprise. Cependant, des études très préliminaires montrent que la convergence de $\Delta S^{perm,vib}$ en fonction des conditions de calculs n'est pas simple à obtenir et qu'une détermination directe de cette grandeur demandera une étude approfondie. Pour la suite de l'étude, nous nous contenterons donc de cette évaluation indirecte via l'approche duale.

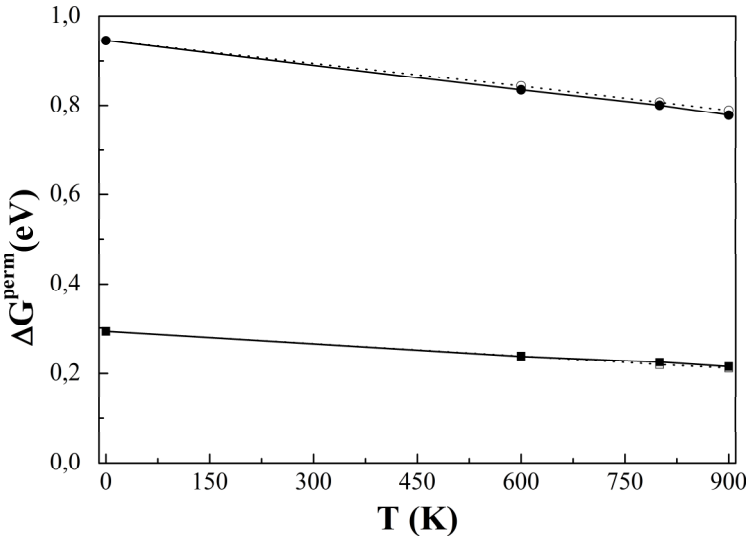


Figure 3.18 *Enthalpies libres de permutation (en eV) en fonction de la température (en K) dans les deux limites diluées : Cu (Ag) (○) et Ag(Cu) (□) dans l'ensemble canonique (pointillés et cercles) et p-GC (traits pleins et disques).*

On peut également noter que l'enthalpie de permutation, ΔH^{perm}, est beaucoup plus faible dans la limite diluée en Cu que dans celle diluée en Ag (**figure 3.18**), la première étant environ trois fois plus petite que la seconde. Ce comportement s'explique très bien à partir de

la décomposition en trois effets (effet de cohésion : $\Delta H^{perm,coh}$, effet d'alliage : $\Delta H^{perm,alliage}$ et effet de taille : $\Delta H^{perm,taille}$) de l'enthalpie de permutation dans les limites infiniment diluées, $\Delta H^{perm,imp}$ (**§ 2.4.2**) **[20]**. Les résultats de cette décomposition sont rassemblés dans le **tableau 3.4**.

Tableau 3.4 *Enthalpie de permutation (en meV) et sa décomposition en trois effets pour le volume infini dans les limites infiniment diluées en Ag, Cu(Ag) et en Cu, Ag(Cu).*

	ΔH^{perm} (0 K)	$\Delta H^{perm,3effets}$	$\Delta H^{perm,coh}$	$\Delta H^{perm,alliage}$	$\Delta H^{perm,taille}$
Cu(Ag)	945	970	550	230	190
Ag(Cu)	295	330	550	-70	-150

Rappelons que nous avons adopté la même convention de sens de permutation dans les deux limites infiniment diluées. Ceci permet de mettre clairement en évidence que la variation observée dans $\Delta H^{perm,imp}$ entre les deux limites diluées est due uniquement aux variations des effets d'alliage et de taille, l'effet de cohésion étant invariant dans ces conditions. Ainsi, si les effets d'alliage et de taille ont sensiblement la même importance dans la limite infiniment diluée en Ag, avec cependant une légère prédominance de l'effet d'alliage, l'effet de taille l'emporte nettement sur l'effet d'alliage dans la limite infiniment diluée en Cu, même si l'effet de cohésion demeure la contribution dominante à $\Delta H^{perm,imp}$ dans les deux limites infiniment diluées. Cette inversion de hiérarchie entre effets d'alliage et de taille est due à la forte diminution des interactions de paire effectives d'alliage, V_R, dans la limite infiniment diluée en Cu (**tableau 3.5**), qui conduit à une baisse plus importante pour l'effet d'alliage que l'effet de taille dans cette limite diluée.

Tableau 3.5 *Interactions de paire effectives d'alliage (en meV) limitées aux deuxièmes voisins, V_1 et V_2, en volume dans la limite infiniment diluée en Ag, Cu(Ag) et en Cu, Ag(Cu). Les valeurs sont données avant (NR) et après relaxation des positions atomiques à T = 0 K (R).*

V	V_1 (NR)	V_1 (R)	V_2 (NR)	V_2(R)
Cu(Ag)	+43	-12	+3	-15
Ag(Cu)	+12	-5	0	-2

Rappelons que nous présentons uniquement les valeurs de V_R limitées aux deuxièmes voisins, V_1 et V_2, car des études antérieures ont montré que les interactions entre atomes de soluté plus éloignés sont pilotées par la différence de taille entre les constituants (**§ 2.4.1**) **[21, 22]** ; les contributions de ces interactions sont dès lors intégrées dans l'effet de taille. Les résultats présentés dans le **tableau 3.5** montrent également que la prise en compte des relaxations atomiques est cruciale pour décrire correctement les interactions de paire effectives d'alliage pour les systèmes à fort effet de taille, comme cela a déjà été remarqué auparavant **[15, 17, 21, 23]**. En effet, dans le cadre des Liaisons Fortes, il a été montré que les interactions de paire effectives d'alliage sont négligeables au-delà des premiers voisins pour un réseau rigide cfc **[24, 25]**, comportement que nous retrouvons également au second moment des Liaisons Fortes. La prise en compte des relaxations atomiques, et donc de l'influence de la différence de taille entre les constituants, conduit alors à deux conséquences importantes :

- une portée plus lointaine des interactions de paire effectives, jusqu'aux deuxièmes voisins comme nous l'avons déjà dit plus haut, pouvant même conduire à V_2 plus grand que V_1 en valeur absolue, comme dans la limite infiniment diluée en Ag (**tableau 3.5**) ;

- un fort abaissement des interactions de paire effectives, conduisant même à une inversion entre tendance à l'ordre avant relaxation et tendance à la démixtion après relaxation !

Enfin, revenons sur le comportement quasiment linéaire de ΔG^{perm} en fonction de la concentration dans les deux limites diluées. D'après l'**expression (2.41)** obtenues dans un formalisme de champ moyen, la pente devrait être égale à $2\sum_{R=1,2} Z_R V_R$. En tenant compte de la variation des V_R d'une limite infiniment diluée à l'autre, les valeurs déterminées à partir des résultats issus des simulations MC ne sont pas en accord avec ce que prévoit l'expression **(2.41)** puisque nous obtenons -1240 meV au lieu de -460 meV pour la limite diluée en Ag, et -360 meV au lieu de -150 meV pour la limite diluée en Cu. Cependant, rappelons que la décomposition de l'enthalpie de permutation telle qu'elle a été présentée au **§ 2.4** ne tient pas compte d'une éventuelle dépendance en concentration des différentes contributions,

approximation clairement trop grossière au vu des résultats obtenus. Nous allons voir dans le paragraphe suivant comment lever progressivement cette limitation.

3.4.2 Vers un diagramme de phase en champ moyen sur réseau avec couplage entre les forces motrices

Afin de pouvoir rendre compte de l'évolution de ΔG^{perm} entre les deux limites diluées, il apparaît donc nécessaire de tenir compte de la dépendance en concentration des différentes forces motrices et de reformuler les équations de champ moyen dans ce sens. Cette dépendance en concentration introduite, il a été tout naturel de mener l'étude sur toute la gamme de concentration. Par ailleurs, nous avions une motivation supplémentaire du fait que les simulations effectuées dans l'ensemble p-GCB explorent uniquement des états désordonnés, y compris au moment des basculements, conduisant ainsi à des isothermes MC directement comparables à celles dérivées dans un formalisme de champ moyen. Cependant, une étude détaillée du diagramme de phase de volume n'étant pas l'objectif principal de cette thèse, nous avons procédé dans un premier temps de façon purement phénoménologique, une étude plus approfondie afin d'obtenir une modélisation plus complète étant une des perspectives ouvertes par ces travaux.

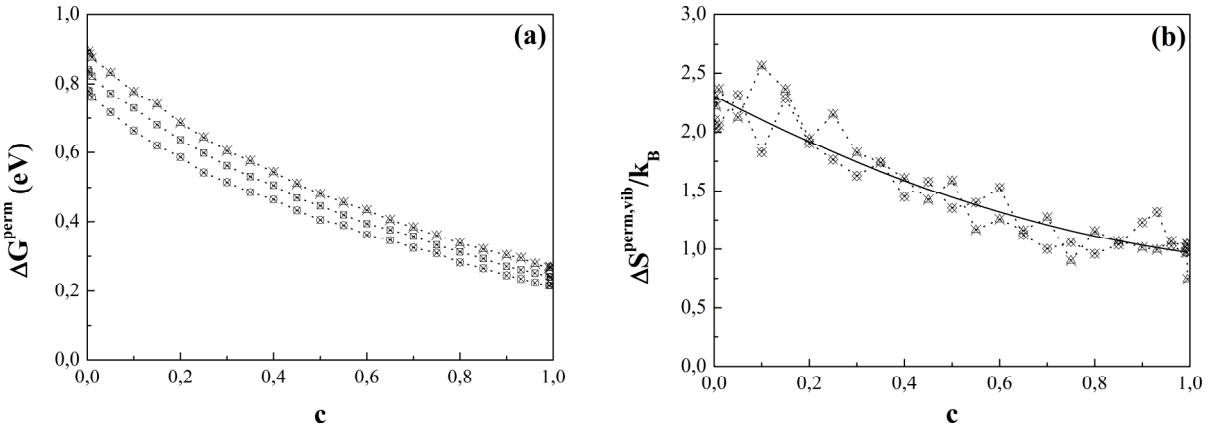


Figure 3.19 *(a) Enthalpies libres de permutation (en eV) en fonction de la concentration c issues des isothermes obtenues dans l'ensemble p-GCB à T = 300 K (Δ), 600 K (□) et 900 K (○). (b) Entropie vibrationnelle de permutation (en k_B) en fonction de la concentration obtenues à partir de l'**expression (3.3)** pour les couples de températures suivant : losanges, (300 K, 600 K) et triangles, (600 K, 900 K). L'interpolation par un polynôme d'ordre 2 entre les valeurs déterminées dans les limites infiniment diluées est indiquée en trait plein.*

Avant de décrire plus en détail cette approche phénoménologique, il est tout d'abord nécessaire de rationaliser les résultats issus des simulations MC obtenus pour différentes

températures afin d'obtenir l'évolution de ΔH^{perm} sur toute la gamme de concentration. La **figure 3.19a** présente la variation de ΔG^{perm} sur toute la gamme de concentration à différentes températures (300, 600 et 900 K). De manière analogue à ce que nous avons observé dans les limites diluées, il est nécessaire de tenir compte de la contribution vibrationnelle de l'entropie de permutation. Pour suivre l'évolution de $\Delta S^{perm,vib}$ en fonction de la concentration, il suffit de procéder par différence finie :

$$\Delta S^{perm,vib}(c) = -\frac{\Delta G_2^{perm}(c,T_2) - \Delta G_1^{perm}(c,T_1)}{T_2 - T_1}, \qquad (3.3)$$

les variations de ΔH^{perm} et de $\Delta S^{perm,vib}$ en fonction de la température pouvant être négligées. La **figure 3.19b** montre que $\Delta S^{perm,vib}$ varie de manière pratiquement linéaire entre deux limites infiniment diluées, à savoir environ $2{,}3k_B$ pour la limite riche en Cu et environ $1k_B$ dans la limite riche en Ag. De plus, une interpolation quadratique entre les deux limites diluées donne accès à la variation de ΔH^{perm} en fonction de c sur toute la gamme de concentration, indépendamment de la température (**figure 3.20**).

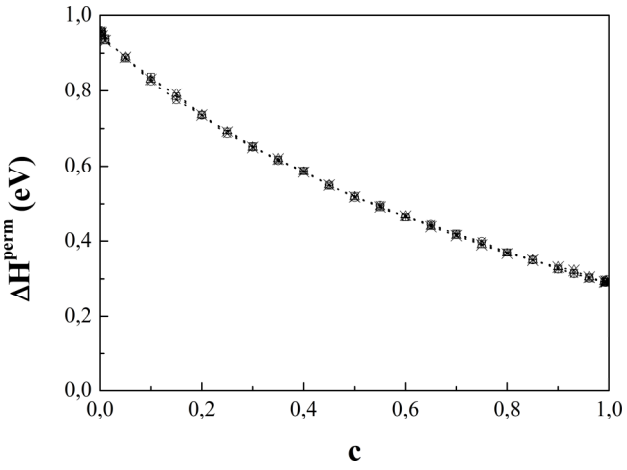


Figure 3.20 *Enthalpie de permutation (en eV) en fonction de la concentration c issue des isothermes obtenues dans l'ensemble p-GCB à T = 300 K (Δ), 600 K (□) et 900 K (○).*

Des simulations effectuées dans l'ensemble p-GCB, il est également possible d'extraire la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration de la solution solide désordonnée et de la comparer à celle que prévoit une simple loi de Végard : $a_{végard} = ca_{Ag} + (1-c)a_{Cu}$. Les résultats sont rassemblés **figure 3.21a** où nous avons représenté l'écart à la loi de Végard $\Delta a(c) = a_{SSD}(c) - a_{végard}(c)$ aux trois températures

précédentes. Cet écart est positif sur toute la gamme de concentration quelle que soit la température. La variation de $\Delta a(c)$ suit globalement une loi parabolique de la forme

$$\Delta a(c) = c(1-c)\delta\,, \qquad (3.4)$$

où la valeur de la courbure $\delta = 0{,}14$ Å a été fixée à celle évaluée à T = 600 K. En effet, excepté à T = 900 K où l'écart est légèrement plus important, il ne nous a pas semblé nécessaire de raffiner cette interpolation, l'écart à loi de Végard étant faible sur toute la gamme de concentration d'une part, et le maximum entre l'interpolation choisie et les valeurs obtenues à T = 900 K n'étant que d'environ 0,3% à c = 0,5 d'autre part. Expérimentalement, il existe des données pour un certain nombre de phases métastables obtenues à partir de trempes rapides **[26]**, dont une d'entre elles, la phase γ', possède sans doute des configurations proches de nos conditions de simulation. L'écart expérimental à la loi de Végard est positif sur toute la gamme de concentration et suit également une loi parabolique. La **figure 3.21b** montre que l'interpolation donnée par l'expression (**3.4**) permet de reproduire de façon fidèle les données expérimentales.

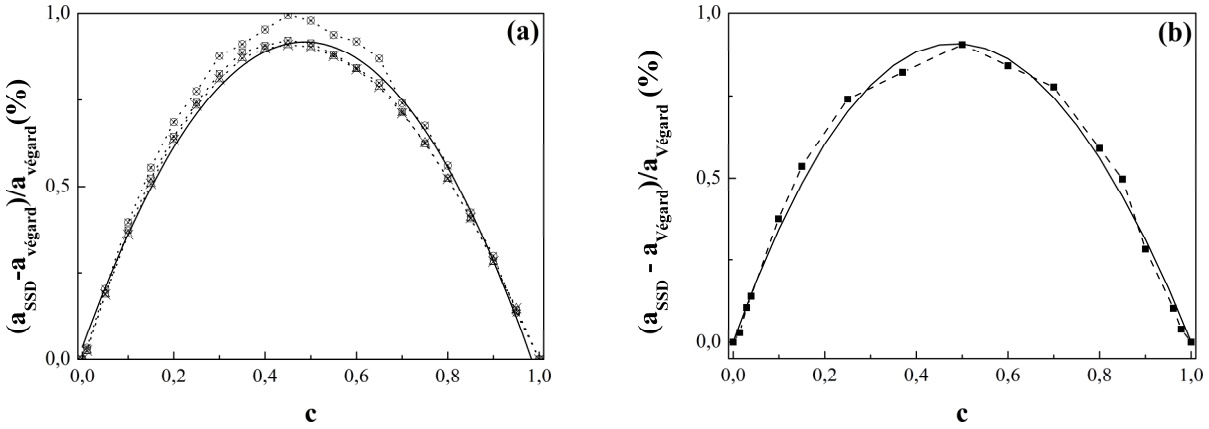


Figure 3.21 *(a) Ecart à la loi de Végard* $\Delta a = a_{SSD} - a_{végard}$ *en fonction de la concentration c à différentes températures (T = 900 K (○), 600 K (□) et 300 K (Δ)) obtenu après optimisation préalable du paramètre de maille des solutions solides désordonnées utilisées comme état initial des simulations dans l'ensemble p-GCB. L'interpolation parabolique (**Eq. 3.4**) obtenue à partir des valeurs calculées à T = 600 K est représentée en trait plein. (b) Comparaison de l'écart relatif à la loi de Végard obtenu à partir des données expérimentales relatives à la phase métastable γ' **[26]** et à partir de l'expression (**3.4**).*

Ce résultat est d'autant plus intéressant que les données expérimentales sont très dépendantes des conditions de trempe et sont difficiles à obtenir avec une grande précision sur des phases instables **[26]**, même si notre propos peut être nuancé au regard des faibles écarts dont nous discutons ici.

On peut alors comparer les résultats précédents à ceux obtenus par une méthode plus robuste qui consiste à obtenir ΔH^{perm} par dérivation de l'enthalpie de mélange déterminée à $T = 0$ K après relaxation (**figure 3.22a**), donnée par :

$$\Delta H^{mix}(c) = E^{CuAg}(c) - cE^{Ag}_{Coh} - (1-c)E^{Cu}_{Coh}, \qquad (3.5)$$

où $E^{CuAg}(c)$ est l'énergie de la solution solide désordonnée de concentration c au paramètre de maille donné par l'**expression** (**3.4**). Notons que la prise en compte ou non de la déviation à la loi de Végard dans le paramètre de maille introduit initialement ne modifie pas les résultats obtenus. La **figure 3.22a** montre que l''évolution de ΔH^{mix} avec la concentration est caractéristique d'un alliage à tendance à la démixtion ($\Delta H^{mix} > 0$) dont les constituants ont des rayons atomiques différents (dissymétrie par rapport à c = 0,5) **[27]**. Nous pouvons également remarquer que les résultats sont en accord très satisfaisant avec les données expérimentales **[2]**.

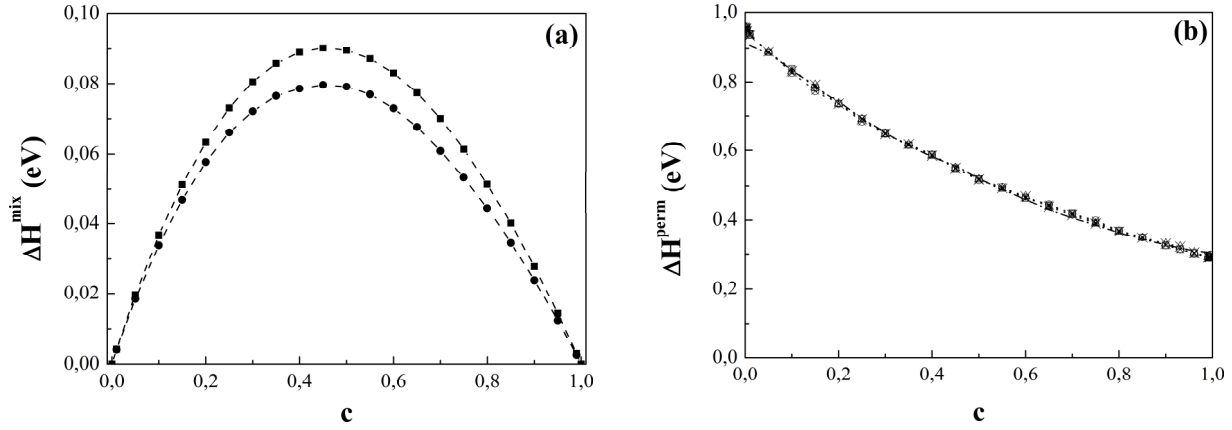


Figure 3.22 *(a) Enthalpie de mélange (en eV) en fonction de la concentration c d'une solution solide désordonnée obtenue à partir des données expérimentales* ***[2]*** *(carrés) et après relaxation à T = 0 K (disques). (b) Enthalpie de permutation (en eV) en fonction de la concentration c obtenue à partir de la dérivation de l'enthalpie de mélange évaluée à T = 0 K (tirets) comparée à celles issues des isothermes obtenues dans l'ensemble p-GCB à T = 300, 600 et 900 K (cercles avec croix). Plus la température est élevée, plus le niveau de gris est clair.*

La **figure 3.22b** montre que la variation de ΔH^{perm} en fonction de la concentration obtenue à $T = 0$ K à partir de la dérivation de l'enthalpie de mélange de solutions solides désordonnées se superpose parfaitement à ce que nous avions obtenu précédemment. Ceci justifie à nouveau pleinement l'emploi d'un formalisme de champ moyen pour analyser les simulations MC dans l'ensemble p-GCB sur toute la gamme de concentration, pourvu qu'on tienne compte de la variation en concentration des quantités énergétiques intervenant dans le formalisme, comme décrit ci-dessous.

Pour tenir compte de la dissymétrie entre les deux limites diluées Cu(Ag) et Ag(Cu) sur l'effet d'alliage ainsi que sur l'effet de taille dans l'expression de ΔH^{perm}, nous reformulons l'enthalpie de mélange en champ moyen de la manière suivante :

$$\Delta H^{mix} = c(1-c)[\Delta H^{taille}(c) + \Delta H^{alliage}(c)], \qquad (3.6)$$

avec, au premier ordre en c,

$$\Delta H^{taille}(c) = \Delta H^{taille}(c \to 0) + c\frac{\partial}{\partial c}\Delta H^{taille}(c) \qquad (3.7)$$

et

$$\Delta H^{alliage}(c) = -[1+\alpha(c \to 0)]\sum_{R=1,2} Z_R V_R(c \to 0) + c\frac{\partial}{\partial c}\Delta H^{alliage}(c)\,. \qquad (3.8)$$

Les dérivées doivent remplir les conditions suivantes :

$\frac{\partial}{\partial c}\Delta H^{taille}(c)$ doit être tel que $\lim_{c\to 1}[\Delta H^{taille}(c)] = \Delta H^{taille}(c \to 1)$

et

$\frac{\partial}{\partial c}\Delta H^{alliage}(c)$ doit être tel que $\lim_{c\to 1}[\Delta H^{alliage}(c)] = -[1+\alpha(c \to 1)]\sum_{R=1,2} Z_R V_R(c \to 1)$.

Ainsi, en dérivant l'**expression** (**3.6**), nous obtenons une expression de ΔH^{perm} avec prise en compte de la variation des forces motrices sur toute la gamme de concentration et de leur couplage (cf. **§ 2.4**),

$$\begin{aligned}\Delta H^{perm}(c) = (1-2c)\left[\Delta H^{taille}(c \to 0) - [1+\alpha(c \to 0)]\sum_{R=1,2} Z_R V_R(c \to 0)\right] \\ + c(2-3c)\left[\frac{\partial}{\partial c}\Delta H^{taille}(c) + \frac{\partial}{\partial c}\Delta H^{alliage}(c)\right]\end{aligned}. \qquad (3.9)$$

On notera que nous n'avons pas tenu compte de l'effet de cohésion puisque celui-ci est invariant d'une limite diluée à l'autre, pourvu qu'on ait pris soin de choisir un unique sens pour définir les permutations, i.e. Cu $\rightarrow$ Ag. La pente de $\Delta H^{perm}(c)$ dans les limites diluées n'est donc plus donnée par un terme simple du type $2\sum_{R=1,2} Z_R V_R$ comme pour une solution régulière. En prenant $\alpha(c \rightarrow 0) = -0{,}2$, $\alpha(c \rightarrow 1) = 0{,}4$ **[21]** et en interpolant linéairement entre les valeurs des deux limites infiniment diluées, nous obtenons désormais pour la pente de $\Delta H^{perm}(c)$ -990 meV dans la limite diluée Cu(Ag) et -270 meV dans la limite diluée Ag(Cu), valeurs en accord raisonnable avec les estimations déduites des simulations MC dans l'ensemble p-GCB. La **figure 3.23** montre également que l'**expression** (**3.9**), obtenue dans un formalisme de champ moyen, reproduit parfaitement sur toute la gamme de concentration les valeurs de ΔH^{perm} issues des simulations MC dans l'ensemble p-GCB, pourvu que le couplage entre forces motrices soit pris en compte.

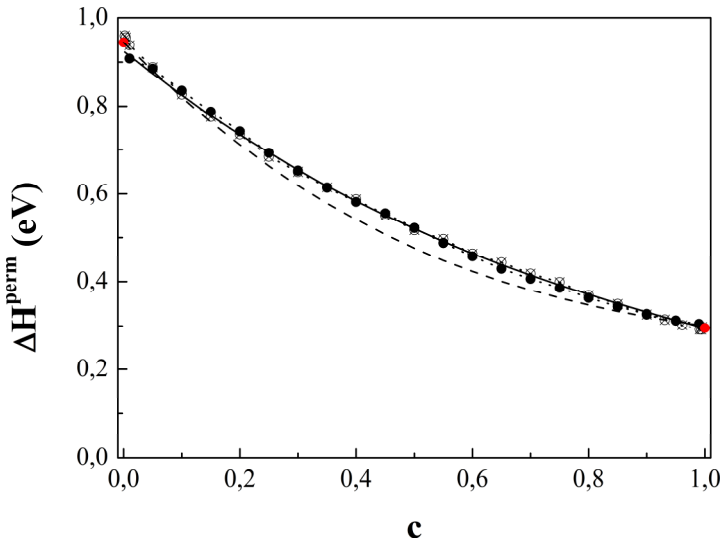


Figure 3.23 *Superposition des variations de ΔH^{perm} en fonction de c calculées par simulations MC avec relaxations dans l'ensemble p-GCB à T = 900 K (cercles avec croix), obtenue par le formalisme de champ moyen sans prise en compte du couplage entre les forces motrices (tirets) et avec (trait plein) et obtenue par dérivation de l'enthalpie de mélange (disques noirs). Les valeurs de ΔH^{perm} obtenues à T = 0 K dans les deux limites infiniment diluées sont indiquées par des disques rouges.*

Il ne reste alors plus qu'à ajouter les termes entropiques à l'**expression** (**3.9**) pour obtenir une expression analytique simple de $\Delta\mu$ qui tient compte de la dépendance des termes énergétiques du Hamiltonien d'Ising effectif avec la concentration *c* :

$$\Delta\mu(c) = E_{coh}^{Ag} - E_{coh}^{Cu} + (1-2c)\left[\Delta H^{taille}(c\to 0) - \left[1+\alpha(c\to 0)\right]\sum_{R=1,2} Z_R V_R(c\to 0)\right] + c(2-3c)\left[\frac{\partial}{\partial c}\Delta H^{taille}(c) + \frac{\partial}{\partial c}\Delta H^{alliage}(c)\right] - T\Delta S^{perm,vib}(c) + k_B T \ln\left(\frac{c}{1-c}\right) \quad (3.10)$$

Cette expression permet alors d'obtenir un diagramme de phase en champ moyen sur réseau incluant les effets de relaxation dus à la différence de taille des constituants ainsi que le couplage entre les forces motrices dans les limites infiniment diluées (**fig. 3.24**). La comparaison avec celui obtenu par simulation MC dans l'ensemble p-GCB conduit à un accord remarquable et montre qu'un formalisme de champ moyen peut se révéler suffisant, pour les systèmes où l'ordre local est négligeable lors des basculements des solutions solides désordonnées dans les simulations MC.

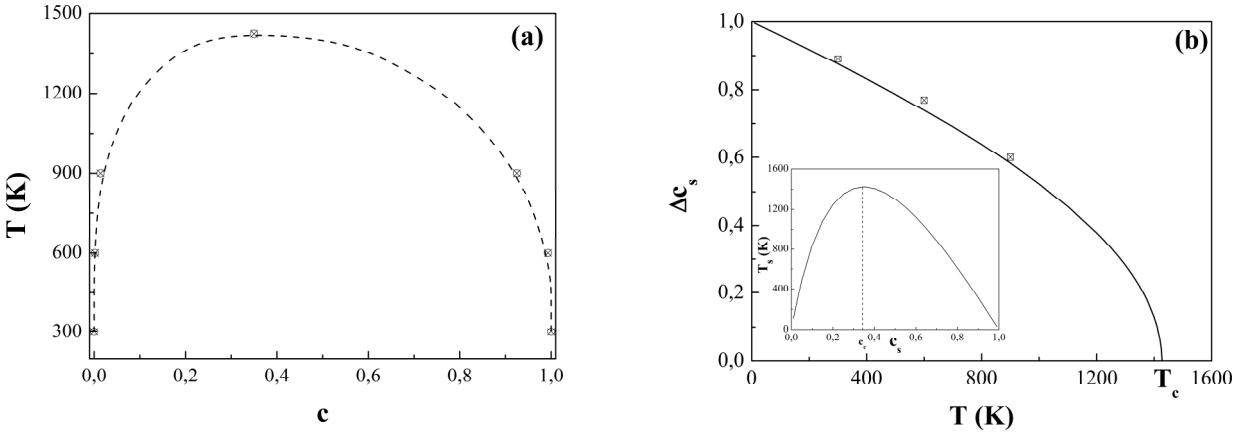


Figure 3.24 *(a) Diagramme de phase obtenu à partir du Hamiltonien d'Ising effecif traité dans l'approximation de champ moyen conduisant à l'**expression** (3.10) (tirets) et limites de solubilité déterminées à partir de simulations MC dans l'ensemble p-GCB à T = 300, 600 et 900 K (cercles avec croix). (b) Variation de l'écart entre les limites spinodales en fonction de la température à partir de l'**expression** (3.10) et déterminées dans l'ensemble p-GCB en tenant compte des relaxations atomiques (carrés pleins). L'insert représente le diagramme spinodal ainsi que la position en concentration du maximum de T_s, et donc de T_c.*

Du point de vue de la température critique de transition démixtion/désordre, nous avons vu au **§ 3.3.3** que la différence de concentration entre les deux limites spinodales (données par $d\Delta\mu(c)/dc = 0$), en s'annulant strictement à T_c permet d'accéder à cette quantité dans le cadre d'un modèle d'Ising traité dans l'approximation de champ moyen. A partir de l'**expression** (**3.10**) et en négligeant l'écart à la loi de Végard, qui ne modifie pratiquement

pas les résultats, il est encore possible d'obtenir les limites spinodales par la détermination analytique des racines d'un polynôme d'ordre 3. Les solutions auxquelles cela conduit ne permettant pas d'en déduire une relation simple avec la température, nous ne présentons les résultats que sous leur forme graphique (**fig. 3.24b**). Contrairement à ce que nous avons obtenu au **§ 3.3**, l'accord entre les valeurs obtenues analytiquement et celles issues des simulations MC dans l'ensemble p-GCB est remarquable et nous obtenons finalement T_c = 1430 K. De manière analogue, il est possible d'obtenir une expression de la température spinodale en fonction de c (voir l'insert de la **fig. 3.24b**), à partir de laquelle il est possible de déterminer la concentration à l'aplomb de T_c. Nous obtenons ainsi c_c = 0,35, valeur très proche de celle obtenue par la construction de Maxwell (c_c = 0,38). Le point sans doute le plus remarquable dans tout cela est le fait que nous retrouvons le résultat théorique pour un réseau cfc dans un simple modèle d'Ising, $T_c^{exact} = 0{,}82 T_c^{CM}$, bien que le modèle développé prenne en compte des facteurs énergétiques beaucoup plus complexes que de simples interactions d'alliage indépendantes de al concentration !

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons vu comment obtenir via des simulations numériques à l'échelle atomique un diagramme de phase d'alliage bimétallique, en l'occurrence celui du système Cu-Ag, caractérisé par une différence de rayons atomiques importante entre les constituants et par l'existence d'une large lacune de miscibilité, en notant toutefois que nous avons restreint notre étude à l'état solide. Nous avons ainsi déterminé les limites de solubilité incohérentes à différentes températures dans les ensembles pseudo-grand canonique et canonique à partir des isothermes reliant la différence de potentiels chimiques $\Delta\mu = \mu_{Ag} - \mu_{Cu}$, respectivement imposée et calculée par la méthode de Widom, à la concentration en Ag, ainsi que dans un ensemble que nous avons appelé « pseudo-grand canonique de basculement » construit à partir de l'ensemble pseudo-grand canonique afin de s'affranchir du phénomène d'hystérésis existant dans ce dernier. Ces derniers résultats ont conduit à développer plus avant le modèle issu du traitement en champ moyen d'un Hamiltonien d'Ising effectif en tenant compte à la fois de la variation des paramètres énergétiques avec la concentration en Ag et de la contribution vibrationnelle de l'entropie de permutation, tout en permettant de discuter du rôle des différentes forces motrices responsables de la démixtion dans ce système (essentiellement les effets d'alliage et de taille).

Un récapitulatif de tous ces résultats est présenté **figure 3.25** en comparaison du diagramme de phase expérimental **[26]**. La cohérence obtenue entre les limites de solubilité déterminées par simulations numériques et dans l'approximation de champ moyen avec celles déterminées expérimentalement est remarquable, même si un certain nombre de points que nous avons soulevés restent à éclaircir, les principaux étant :

- dans l'ensemble pseudo-grand canonique, la variation linéaire de la largeur du cycle d'hystérésis en fonction de la température, observée pour les simulations avec prise en compte des relaxations ;
- dans l'ensemble canonique, la caractérisation fine de l'interface entre les deux solutions solides, tant du point de vue de l'évolution du profil de concentration à travers cette interface en fonction de la température que du « degré » de cohérence, du moins pour les simulations avec prise en compte des relaxations.

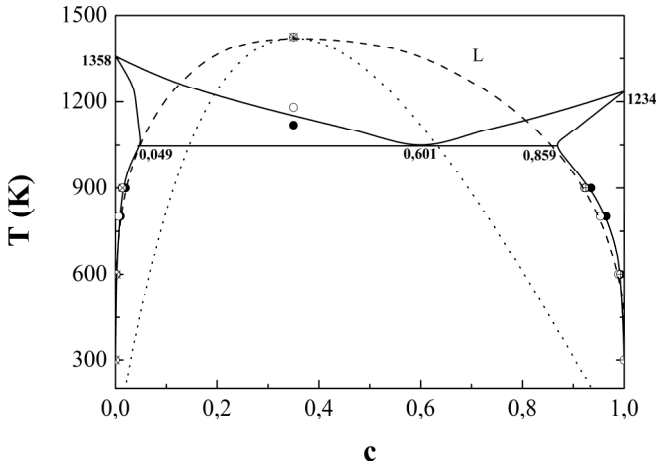


Figure 3.25 *Comparaison des limites de solubilité obtenues dans les ensembles p-GC (cercles pleins), canonique (cercles vides), p-GCB (cercles gris) et dans l'approximation de champ moyen via l'équation **3.10** (tirets). Le diagramme de phase expérimental est également rappelé **[26]**. Les températures critiques de transition démixtion/désordre sont indiquées, ainsi que les limites spinodales obtenues dans le cadre de l'approximation de champ moyen (pointillés).*

Pour terminer ce chapitre, nous revenons sur le modèle d'Ising effectif traité dans l'approximation de champ moyen. Partant de l'**équation** (**3.10**) et en considérant que la dépendance en température de la différence de potentiels chimiques correspondant à la transition de phase est donnée par $\Delta\mu_c(T) = E_{coh}^{Ag} - E_{coh}^{Cu} - T\Delta S^{perm,vib}(c_c = 0.35)$ (ce qui se vérifie plutôt bien avec les valeurs obtenues par simulations MC), il est possible d'obtenir une relation pour chacune des limites de solubilité en fonction de la température, analogue à celle

obtenue sans tenir compte de la dépendance en concentration des différents termes énergétiques du Hamiltonien **[28]** :

$$\frac{c_{\alpha/\beta}}{1-c_{\alpha/\beta}} = \exp\left[-\frac{(1-2c_{\alpha/\beta})Q_{\alpha/\beta}}{k_B T}\right] \qquad (3.11)$$

où $Q_{\alpha/\beta} = \Delta H^{taille}(c \to 0/c \to 1) - [1+\alpha(c \to 0/c \to 1)]\sum_{R=1,2} Z_R V_R(c \to 0/c \to 1)$, qui peut être vue comme l'énergie d'activation de la démixtion. Notons que nous avons négligé les termes quadratiques en concentration pour obtenir l'**expression** (**3.11**), ce qui se justifie vu les faibles solubilités dans les deux limites du diagramme de phase.

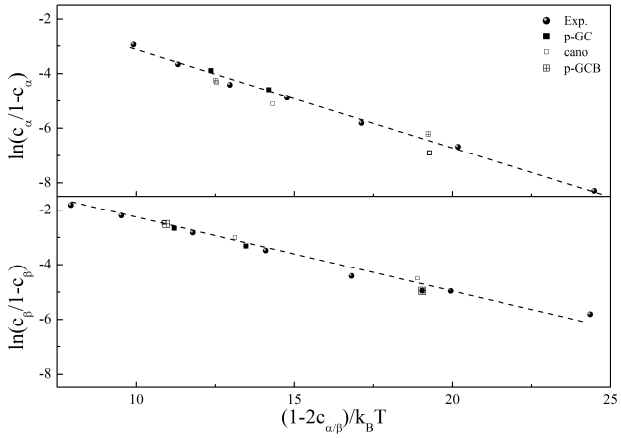


Figure 3.26 *Détermination de l'énergie d'activation* $Q_{\alpha/\beta}$ *à partir de l'équation (3.11) et des données issues des simulations MC dans les différents ensembles et des données expérimentales. On en déduit* $Q_\alpha = -0{,}36$ *eV pour la limite diluée en Ag et* $Q_\beta = -0{,}25$ *eV pour la limite diluée en Cu.*

La **figure 3.26** montre ainsi que l'**expression** (**3.11**) donne une représentation fidèle des limites de solubilité dans les deux limites quel que soit l'ensemble thermodynamique choisi. On peut alors comparer les valeurs de $Q_{\alpha/\beta}$ déduites des simulations MC et du diagramme de phase expérimental, $Q_\alpha = -0{,}36$ eV et $Q_\beta = -0{,}25$ eV, à celles obtenues à partir des calculs effectués à $T = 0$ K, $Q_\alpha = -0{,}375$ eV et $Q_\beta = -0{,}255$ eV. L'accord est de nouveau remarquable et permet finalement de déduire que la démixtion dans le système Cu-Ag est due pour moitié à l'effet de taille et pour moitié à l'effet d'alliage corrigé du terme de couplage, dans les deux limites du diagramme de phase.

Bibliographie

[1] J. Creuze, Def. Dif. For. **203-205**, 3 (2002).

[2] R. Hultgren, R. D. Desai, D. T. Hawkins, H. G. Gleiser et K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (ASM, Cleveland, 1973).

[3] M. E. Fisher, Rep. Prog. Phys. **30**, 615 (1967).

[4] B. Widom, J. Chem. Phys. **39**, 2808 (1963).

[5] Y. Le Bouar, HDR, Université Paris-Sud (2011).

[6] J. B. Liu, Y. W. Zeng et L. Meng, J. All. Comp. **464**, 168 (2008).

[7] J. W. Cahn et J. E. Hilliard, J. Phys. Chem. **28**, 258 (1958).

[8] L. Thuinet et R. Besson, Intermet. **20**, 24 (2012).

[9] M. C. Giménez, M. G. Del Popolo et E. P. M. Leiva, Electrochim. Acta **45**, 699 (1999).

[10] K. Binder, Phil. Mag. Lett. **87**, 799 (2007).

[11] J. M. Cowley, Phys. Rev. **77**, 669 (1950).

[12] B. E. Warren, B. L. Averbach et B. W. Roberts, J. Appl. Phys. **22**, 1493 (1951).

[13] C. Wolverton, V. Ozoliņš et A. Zunger, Phys. Rev. B **57**, 4332 (1998).

[14] F. Lequien, Thèse, Université. Paris-Sud (2008).

[15] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Saúl, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet et A. Senhaji, Comput. Mat. Sci. **15**, 196 (1999).

[16] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, Phys. Rev. B **62**, 2813 (2000).

[17] J. Creuze, Thèse, Université Paris-Sud (2000).

[18] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, Surf. Sci. **491**, 1 (2001).

[19] I. Braems, F. Berthier, J. Creuze, R. Tétot et B. Legrand, Phys. Rev. B **74**, 113406 (2006).

[20] F. Berthier, B. Legrand et G. Tréglia, Acta Mater. **47**, 2705 (1999).

[21] J. Creuze, I. Braems, F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand, Phys. Rev. B **78**, 075413 (2008).

[22] C. Varvenne, Thèse, Université Paris VI (2010).

[23] I. Meunier, Thèse, Université Aix-Marseille (2001).

[24] A. Bieber, F. Gautier, G. Tréglia et F. Ducastelle, Sol. St. Commun. **39**, 149 (1981).

[25] V. Drchal, J. Kudrnovsky, L. Udvardi, P. Weinberger et A. Pasturel, Phys. Rev. B **45**, 14328 (1992).

[26] P. R. Subramanian et J. H. Perepezko, J. Ph. Eq. **14**, 62 (1993).

[27] C. Mottet, HDR, Université Aix-Marseille II (2009).

[28] G. Tréglia, B. Legrand et P. Maugain, Surf. Sci. **225**, 319 (1990).

Chapitre 4 : Etude du polyèdre de Wulff de 405 atomes dans l'ensemble canonique

L'étude que nous avons menée dans le chapitre précédent quant à la détermination du diagramme de phase de l'alliage Cu-Ag massif par simulations Monte Carlo a permis de montrer que l'ensemble pseudo-grand canonique (p-GC) reste l'ensemble le plus approprié pour une détermination simple et rapide des limites de solubilité incohérentes. Rappelons néanmoins que la manière de localiser la transition de phase en appliquant la construction de Maxwell aux cycles d'hystérésis est totalement empirique dans ce cas. Inversement, dans l'ensemble canonique, la construction de Maxwell appliquée aux boucles en potentiel chimique relève d'un théorème, mais pour obtenir une précision suffisante les simulations correspondantes sont très coûteuses en temps de calcul, en particulier en raison de la présence d'interfaces. Cependant, lorsqu'il s'agit d'étudier un alliage massif, le choix de l'ensemble thermodynamique relève plutôt de considérations techniques même si on a coutume d'énoncer que la métallurgie est canonique par essence, la concentration nominale des alliages étant généralement fixée lors de leur élaboration. En revanche, comme nous l'avons vu au **chapitre 1**, les conditions d'obtention des nanoparticules (bimétalliques ou non) et l'effet de leur taille finie couplé à leur hétérogénéité due à des sites cristallographiquement inéquivalents rendent le choix de l'ensemble thermodynamique beaucoup plus complexe pour les raisons suivantes :

- la difficulté de pouvoir définir l'ensemble thermodynamique correspondant au mode d'élaboration choisi ;
- l'élaboration de populations de nanoparticules, avec la difficulté expérimentale de les obtenir avec de faibles dispersions en taille et en composition d'une part, et de contrôler les échanges de matière intra- et inter-particules d'autre part.

Ainsi, même du point de vue de la simulation, il est difficile de choisir un ensemble thermodynamique plutôt qu'un autre a priori. Dans ce chapitre, nous avons choisi de conserver la vision du métallurgiste, à savoir celle de l'ensemble canonique, en considérant une nanoparticule isolée de composition fixée, afin d'avoir une description assez générale des phénomènes qui y ont lieu et qui seront détaillés dans les chapitres suivants. Dans ce contexte, nous présentons tout d'abord la structure de la nanoparticule étudiée, ainsi que la manière de réaliser les simulations (**§ 4.1**). Nous décrivons ensuite le comportement de cette nanoparticule lorsque la concentration en argent varie de 0 à 1 (**§ 4.2**), avant de détailler les

forces motrices pilotant la répartition des atomes de cuivre et d'argent dans les deux limites infiniment diluées (§ 4.3).

4.1 Cristallographie du polyèdre de Wulff de 405 atomes

Les nanoparticules de métaux purs adoptent des structures cristallographiques bien spécifiques qui dépendent de leur taille, i.e. du nombre total d'atome N [1]. Dans le cas des nanoparticules bimétalliques, on peut de plus s'attendre à ce que la composition devienne un paramètre supplémentaire pour déterminer leur structure cristallographique [2-4]. Un des objectifs de cette étude étant de pouvoir analyser le comportement des nanoparticules en le comparant à celui des milieux semi-infinis et massifs, nous avons choisi d'étudier le polyèdre de Wulff de 405 atomes (PW_{405}), dont la structure s'appuie sur le réseau cfc [5, 6]. Pourquoi avoir choisi d'étudier cette structure ? Rappelons que pour cette taille, le polyèdre de Wulff est plus stable que l'icosaèdre pour l'argent, alors que les stabilités relatives sont inversées pour le cuivre. Par ailleurs, la valeur de $N = 405$ atomes correspond à un « nombre magique » pour le polyèdre de Wulff, i.e. cette valeur est telle que toutes les couches de la nanoparticule sont complètes, contrairement au cas des autres structures pouvant entrer en compétition à ces faibles tailles (icosaèdre ou décaèdre, le cuboctaèdre n'étant généralement que métastable) [7]. De plus, il est raisonnable de penser que la taille critique correspondant à l'inversion de stabilité entre polyèdre de Wulff et icosaèdre pour la nanoparticule bimétallique est comprise entre celle du cuivre et celle de l'argent [3]. Ces considérations sont à l'origine du choix du PW_{405} comme nanoparticule d'étude.

Le polyèdre de Wulff est généré par un empilement de couches successives conduisant à la formation d'un octaèdre dont les sommets sont tronqués, afin d'optimiser la morphologie de la nanoparticule en relation avec le théorème de Wulff [5, 6]. Une fois la structure ainsi obtenue, il est possible de rassembler les sites par couche concentrique, comme indiqué figure 4.1, les deux couches les plus internes ayant été rassemblées en une couche unique (couche 3). Ce regroupement par couche concentrique a pour but de distinguer le comportement de la surface de la nanoparticule, i.e. la coquille, de celui des couches internes, i.e. le cœur, comme ce qui est fait habituellement dans les études de ségrégation superficielle [8].

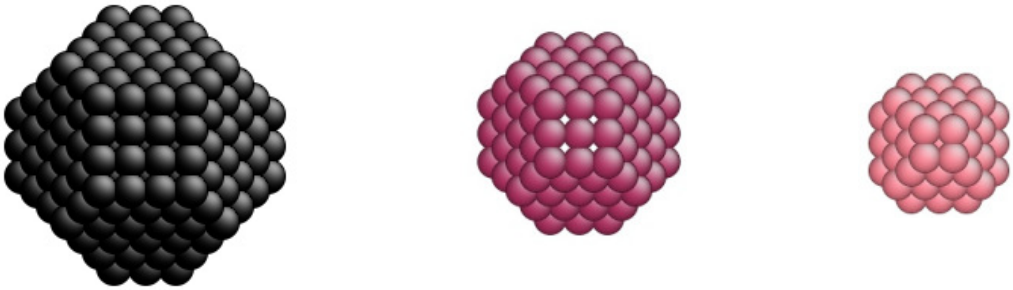


Figure 4.1 *Structure des couches de la nanoparticule PW_{405} : couche 1 (en noir), couche 2 (en violet) et couche 3 (en rose).*

Chaque couche peut alors être décomposée en quatre classes de sites : les sommets (S), les arêtes (A), les facettes de type (100) (F(100)) et les facettes de type (111) (F(111)). Pour la coquille, on décompte plus précisément (**figure 4.2**) :

- 24 sommets de coordinence $Z = 6$;

- 36 arêtes séparant soit des facettes (111) entre elles (12 arêtes ayant chacune un site de coordinence $Z = 7$), soit des facettes (100) et (111) (24 arêtes de deux sites de coordinence $Z = 7$ également), c'est-à-dire 60 atomes au total ;

- 6 facettes carrées de type (100), composées chacune de quatre sites de coordinence $Z = 8$, c'est-à-dire 24 atomes au total ;

- 8 facettes hexagonales de type (111), composées chacune de 12 sites de coordinence $Z = 9$, c'est-à-dire 96 atomes au total.

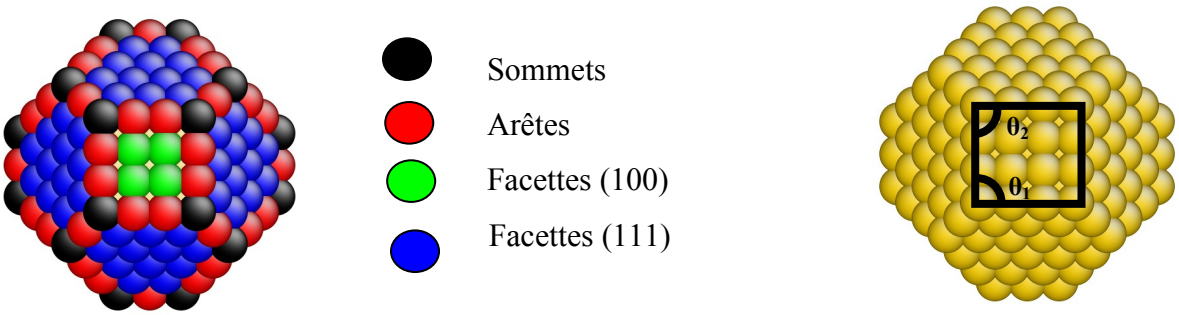


Figure 4.2 *Structure de la coquille de la nanoparticule PW_{405} et couple d'angles (θ_1, θ_2) pour le suivi de l'évolution structurale de la coquille.*

Le détail de la répartition par type de site pour les couches sous-jacentes à la coquille est donné dans le **tableau 4.1** Par la suite, nous appelons « couche 1 », la couche de surface, « couche 2 », la première couche sous-jacente et ainsi de suite en progressant de la surface vers le cœur de la nanoparticule (**figure 4.1**). Notons que la spécificité des nanoparticules ne repose pas uniquement sur leur taille finie, mais également sur le fait que chaque couche est « multi-objet », c'est-à-dire constituée de divers ensembles d'éléments cristallographiquement équivalents, par exemple l'ensemble des facettes (111) ou l'ensemble des facettes (100). Si cette remarque peut sembler triviale, nous verrons qu'elle prendra toute son importance dans les chapitres suivants.

Tableau 4.1 *Répartition des atomes par type de site pour chaque couche de la nanoparticule PW_{405}, le nombre total d'atomes par couche étant également indiqué. Rappelons que les deux couches les plus internes ont été rassemblées dans la couche 3.*

Couche	***S***	***A***	***F (100)***	***F (111)***	***Total***
1	24	60	24	96	204
2	24	36	6	56	122
3	31	24	0	24	79

Enfin, les simulations MC ont été effectuées en proposant successivement N propositions de déplacement individuel et N propositions d'échange de nature chimique de paire Cu-Ag, les variations de volume n'étant pas nécessaires pour optimiser d'éventuels changements structuraux en présence de surfaces libres, i.e. $n_d = n_e = 1$ et $n_v = 0$ (cf. **chapitre 2**). L'ensemble de ces N ($n_d + n_e$) évènements représente un macropas MC et les résultats présentés par la suite ont été obtenus avec 10^6 macropas MC, les moyennes ayant été évaluées sur les 5.10^5 derniers.

4.2 Couplage entre structure et chimie dans le PW_{405} à 300 K dans l'ensemble canonique

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus par simulations Monte Carlo avec relaxations dans l'ensemble canonique à $T = 300$ K pour le PW_{405} décrit précédemment. Nous avons fait varier la teneur en Ag sur toute la gamme de concentration. Dans un premier temps, nous nous intéressons à la répartition des atomes d'argent et de cuivre sur les différentes couches de la nanoparticule. Cette répartition peut se caractériser par des

isothermes représentant la concentration sur la couche p, c_p, en fonction du nombre d'atomes d'Ag, N_{Ag}. Nous détaillons ensuite le comportement de la coquille en distinguant les isothermes par classe de site (S, A, F(100) et F(111)), avant de décrire le comportement des couches de cœur.

4.2.1 Isothermes des différentes couches

La **figure 4.3** présente les isothermes obtenues pour l'ensemble des couches du PW_{405} à $T = 300$ K. Ces isothermes sont calculées soit en partant d'une nanoparticule pure en cuivre et en augmentant progressivement le nombre d'atomes d'argent par pas de 10, isotherme dite « montante », soit en partant d'une nanoparticule pure en argent et en diminuant progressivement le nombre d'atomes d'argent par pas de -10, isotherme dite « descendante ». La **figure 4.3** montre clairement que le comportement de la nanoparticule peut être séparé en deux régimes :

- $0 < N_{Ag} \leq 204$: ce premier régime, dit de « ségrégation », correspond à une coquille riche en argent tandis que les couches internes (couches 2 et 3) sont quasi-pures en cuivre, conduisant à la configuration dite « cœur-coquille » en $N_{Ag} = 204$;
- $204 < N_{Ag} < 405$: dans ce second régime où la coquille est pure en argent, les couches internes de la nanoparticule s'enrichissent progressivement en argent.

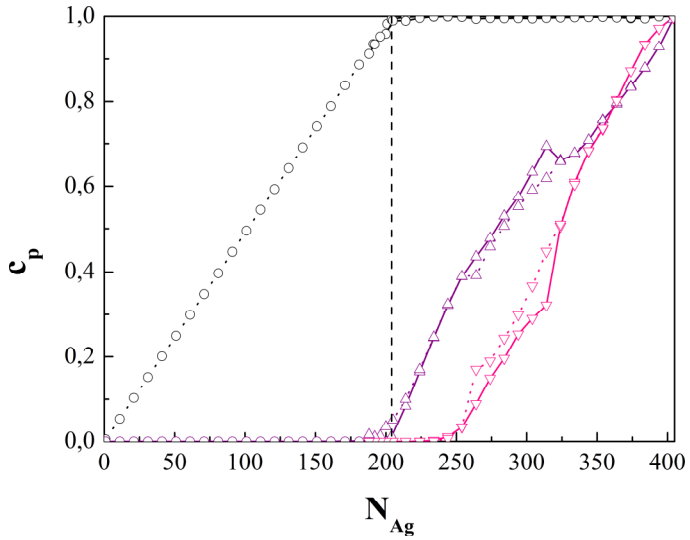


Figure 4.3 *Isothermes à $T = 300$ K pour les différentes couches de la nanoparticule PW_{405} (C_1, C_2 et C_3) obtenues à $T = 300$ K en augmentant (traits continus) ou en diminuant (pointillés) N_{Ag} avec 10^6 macropas MC pour chaque valeur de N_{Ag} (pas en N_{Ag} de 10). La ligne verticale en tiretés sépare les deux régimes indiqués dans le texte et correspond à la configuration dite « cœur-coquille ».*

On peut de plus faire les remarques suivantes, qui trouveront leur explication dans les chapitres suivants :

- si les isothermes montante et descendante de la coquille se superposent parfaitement, il n'en va pas de même pour celles des couches de cœur, du moins dans un intervalle en N_{Ag} compris entre 250 et 325 ;
- la concentration de la coquille dans le régime de ségrégation est pratiquement linéaire en fonction de N_{Ag} ;
- les isothermes des couches C_2 et C_3 se croisent en un point correspondant à $N_{Ag} = 360$.

4.2.2 Isothermes par type de site pour la surface

La coquille du PW_{405} possédant des sites de coordinences différentes, il est intéressant de détailler le comportement global présenté précédemment suivant les types de site, en vue d'une première comparaison avec les surfaces d'alliages semi-infinis. La **figure 4.4** présente ainsi les isothermes montantes et descendantes pour les sommets, arêtes et les facettes (100) et (111). Là-encore, les isothermes montantes et descendantes se superposent parfaitement et nous ne considèrerons plus par la suite que les isothermes montantes, ce qui nous conduira à décrire le comportement en termes d'enrichissement en argent.

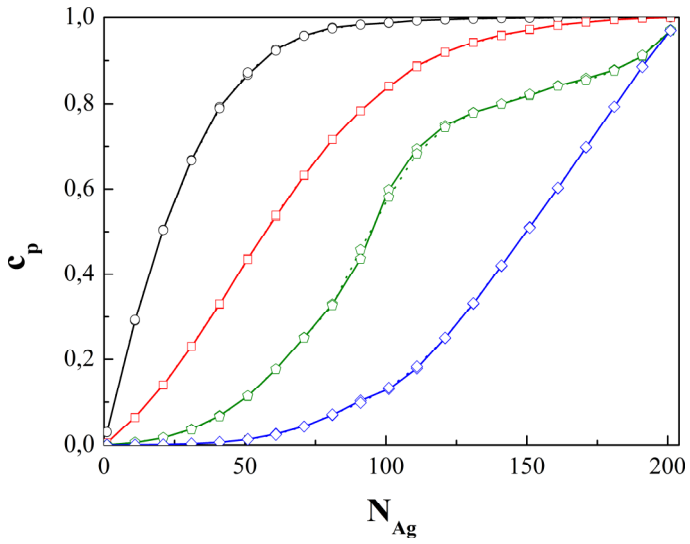


Figure 4.4 *Isothermes montantes (traits pleins) et descendantes (pointillés) pour chaque type de site de la couche 1 obtenues à T = 300 K avec 10^6 macropas MC pour chaque valeur de N_{Ag} (pas en N_{Ag} de 10). Sommets (S, ○), arêtes (A, □), facettes (100) (F(100), ⬠) et facettes (111) (F(111), ◊).*

Les différents sites de la coquille s'enrichissent en Ag en suivant une hiérarchie prévue par un simple modèle de liaisons coupées, à savoir un enrichissement en l'élément le moins cohésif (Ag) préférentiellement sur les sites de plus faible coordinence. Ainsi, pour une valeur de N_{Ag} donnée, cela conduit à une concentration en Ag plus élevée sur les sommets que sur les arêtes, elle-même plus grande que celle des facettes (100) qui est elle-même plus importante que celle des facettes (111).

On peut également noter une corrélation entre les pentes des isothermes des facettes (100) et (111). Ainsi, quand celle de l'isotherme des facettes (111) augmente (pour $N_{Ag} \approx 120$), celle de l'isotherme des facettes (100) diminue. Cela vient de la conservation du nombre d'atomes d'Ag (et de Cu), qui conduit à l'équation suivante :

$$N_{Ag} = \sum_p N_p c_p \,, \qquad (4.1)$$

où N_p est le nombre de sites de type p (p = S, A, F(100) et F(111), et couches de cœur si celles-ci contiennent des atomes d'argent). En dérivant par rapport à N_{Ag} cela conduit à :

$$\sum_p N_p \frac{dc_p}{dN_{Ag}} = 1 \,. \qquad (4.2)$$

Ainsi, quand $dc_{F(111)} / dN_{Ag}$ augmente vers $N_{Ag} \approx 120$ et en considérant que la pente des isothermes des sommets et des arêtes ne varie pas de façon significative, la pente $dc_{F(100)} / dN_{Ag}$ doit diminuer, et ce d'autant plus que le rapport N_{F100} / N_{F111} est petit (pour le PW_{405}, $N_{F100} / N_{F111} = 0{,}25$, cf. **tableau 4.1**).

Nous n'avons caractérisé jusqu'ici que l'évolution **chimique** de la surface de la nanoparticule en fonction de la quantité d'Ag dans le système. Ainsi, la forte ségrégation superficielle en Ag conduit à obtenir une coquille quasi-pure en argent, alors que les couches sous-jacentes restent pures en cuivre. L'argent ayant un rayon atomique nettement plus grand que celui du cuivre ($r_{Ag} / r_{Cu} \approx 1{,}13$), la question se pose alors de la structure produite par l'accolement de gros atomes (Ag) sur des petits (Cu), de façon très analogue aux questions posées par l'hétéro-épitaxie en présence d'une différence de taille entre les atomes déposés et ceux du substrat. Ceci constitue l'objet du paragraphe suivant.

4.2.3 Evolution structurale de la coquille

Nous avons vu au **chapitre 1** qu'une monocouche d'Ag déposée sur un substrat de Cu adopte une surstructure quelle que soit l'orientation de la surface, i.e. (100) ou (111), due à la différence de taille entre le cuivre et l'argent.

En s'inspirant de ces résultats, nous avons suivi l'évolution de la structure de la coquille du PW_{405} lorsque celle-ci s'enrichit en atomes d'argent. Pour cela, nous présentons **figure 4.5** les configurations instantanées correspondant à quelques valeurs particulières de N_{Ag} (ou de la concentration de la coquille notée c_{coq}) :

- $N_{Ag} = 0$, $c_{coq} = 0$: la nanoparticule est pure en Cu (**fig. 4.5a**),
- $N_{Ag} = 80$, $c_{coq} = 0{,}39$: les sommets et les arêtes sont quasi-purs en Ag (**fig. 4.5b**),
- $N_{Ag} = 120$, $c_{coq} = 0{,}59$: les sommets, les arêtes et les facettes (100) sont quasi-purs en Ag et les facettes (111) commencent à s'enrichir en Ag (**fig. 4.5c**),
- $N_{Ag} = 204$, $c_{coq}=1$: la nanoparticule est dans la structure cœur-coquille avec un cœur pur en Cu et une coquille pure en Ag (**fig. 4.5d**).

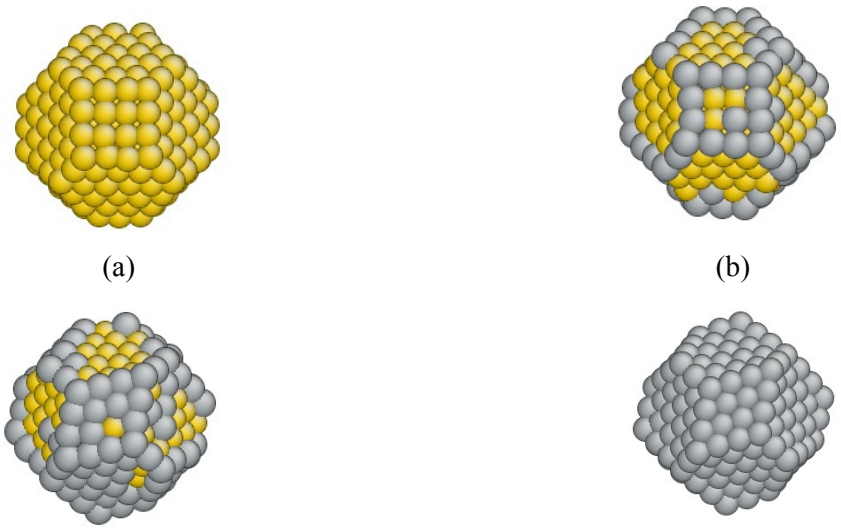


Figure 4.5 *Configurations instantanées de la nanoparticule PW_{405} obtenues à T = 300 K par simulations MC avec relaxations dans l'ensemble canonique pour N_{Ag} = 0 (a), N_{Ag} = 80 (b), N_{Ag} = 120 (c) et pour la structure cœur-coquille N_{Ag} = 204 (d). Les atomes de cuivre sont représentés en jaune et ceux d'argent en gris.*

Partant de la structure initiale pure en cuivre (**figure 4.5a**) et en augmentant progressivement N_{Ag}, les sommets et les arêtes sont décorés par les atomes d'argent alors que les facettes (100) et (111) restent quasi-pures en cuivre. La structure ne subit pas de modification majeure (**figure 4.5b**)**.** Lorsque les facettes (100) deviennent suffisamment

riches en argent, les facettes (111) demeurant riches en cuivre, se produit alors un changement global de la structure de la coquille, et plus particulièrement des facettes (100). Ces dernières adoptent collectivement une structure en losange, caractérisée par un environnement intra-facette de type hexagonal (**figure 4.5c**), ce comportement étant à rapprocher de celui de la surface (100) infinie que nous avons rappelé précédemment (**§ 1.2.2**). Cette structure perdure lorsque la coquille devient pure en argent, les couches sous-jacentes restant pures en cuivre (structure cœur-coquille) (**figure 4.5d**). On n'observe donc pas de surstructure sur les facettes (111) pouvant rappeler celles observées sur les surfaces (111) des alliages semi-infinis (cf. **§ 1.2.2**). A ce stade, on peut proposer deux explications à cette absence de reconstruction ou de surstructure des facettes (111) :

- La première repose sur le fait que l'aire d'une facette (111) est environ trois à quatre fois plus petite que celle de la maille élémentaire de la surstructure de la surface infinie. La surstructure Moiré, dont la périodicité est fixée par le rapport des rayons atomiques du cuivre et de l'argent, serait fortement contrainte par la taille restreinte des facettes et serait donc moins favorable que la structure non reconstruite. Il en va de même pour la structure de surface haute température (avec boucle triangulaire de dislocation), qui est une variante de la structure Moiré permettant d'éviter la position « on top » d'un atome d'argent.
- La seconde est reliée au fait que le passage des facettes (111) d'un état riche en cuivre à un état riche en argent ne se fait qu'après le passage équivalent des facettes (100). Or nous venons de voir que l'enrichissement en Ag des facettes (100) s'accompagnait d'un changement structural de ces facettes. Cette évolution structurale est susceptible d'affecter également les facettes (111), par exemple en les dilatant via les arêtes communes aux facettes (100) et (111). Or la compression de surface, liée à l'accolement d'un plan de gros atomes sur un substrat de petits atomes, est la force motrice de la reconstruction de surface. La possible dilatation des facettes (111) consécutive au changement structural des facettes (100) est donc susceptible de réduire fortement cette force motrice de reconstruction pour les facettes (111).

Afin de quantifier l'évolution structurale des facettes (100), nous avons suivi l'évolution en fonction de N_{Ag} des angles de ces facettes, définis **figure 4.1**, ainsi que celle de la longueur des arêtes et du nombre de coordination intra-facette (entre premiers et seconds voisins) (**figure 4.6**). En pratique, les angles se calculent à partir du produit scalaire de deux vecteurs ayant pour origine un même sommet et orientés le long des deux arêtes issues de

cette origine commune. Il y a donc quatre produits scalaires à effectuer par facette (100), qui sont regroupés deux à deux, la moyenne des deux angles opposés donnant les valeurs des angles θ_1 et θ_2 (**figure 4.1**). Ceux-ci sont ensuite triés suivant qu'ils sont aigus ou obtus, puis moyennés sur l'ensemble des facettes (100).

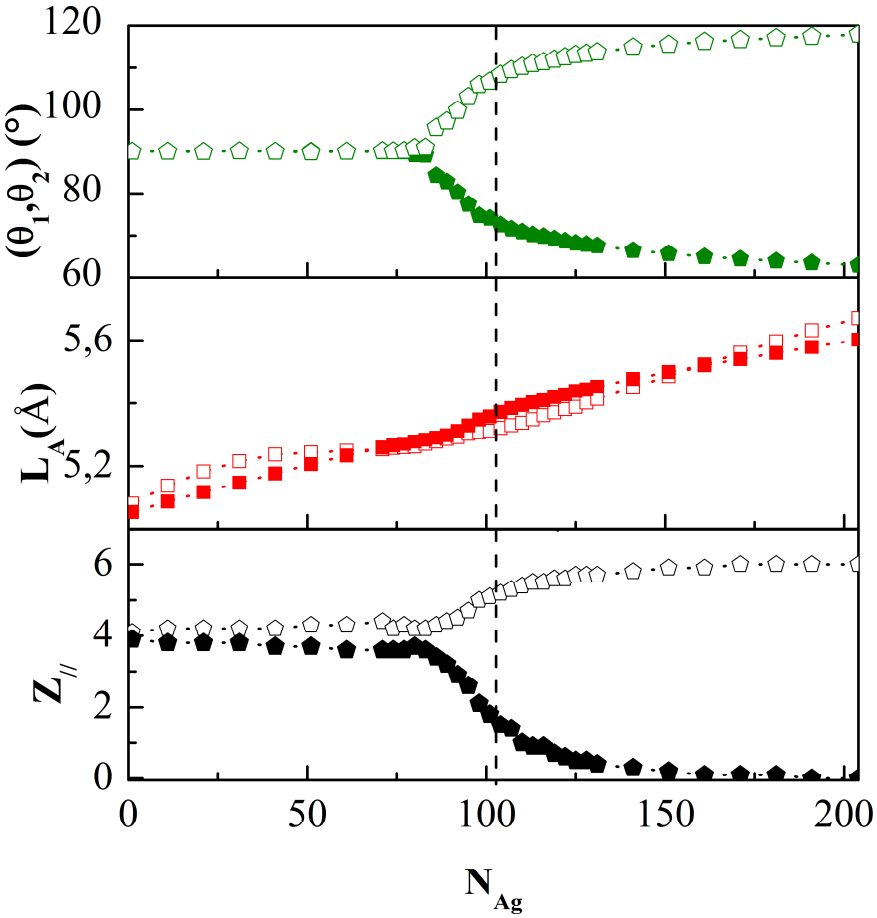


Figure 4.6 *Evolution des angles aigus (symboles pleins) et obtus (symboles vides) (a), de la longueur des arêtes L_A (symboles pleins pour les arêtes à 2 sites et symboles vides pour les arêtes à 1 site) (b) et de la coordinence intra-coquille $Z_{//}$ (symboles vides pour les premiers voisins et symboles pleins pour les seconds voisins) (c) en fonction de N_{Ag} pour l'ensemble des facettes (100) obtenues à T = 300 K par simulations MC avec relaxations dans l'ensemble canonique avec 10^6 macropas MC et une moyenne effectuée sur les 5.10^5 derniers. Pour la longueur des arêtes à 2 sites, un rapport égal à 2/3 a été appliqué pour pouvoir la comparer directement à celle des arêtes à 1 site.*

La **figure 4.6a** montre que le début de la transition structurale des facettes (100) de leur forme carrée (angles égaux à 90°) vers leur forme losange (apparition des angles aigus et obtus) se situe à une valeur de N_{Ag} proche de 85. Par la suite, les angles évoluent progressivement vers les valeurs asymptotiques égales à 60° et 120°. L'évolution de la

longueur des arêtes présente un comportement assez compliqué et montre des différences entre les arêtes à 1 site ne bordant que des facettes (111) et celles à 2 sites bordant les facettes (100) (**fig. 4.6b**). , Outre la morphologie des facettes (100) donnée par leurs angles et la longueur de leurs arêtes, nous avons étudié l'environnement des atomes de ces facettes en suivant le nombre de premiers et deuxièmes voisins intra-coquille. La **figure 4.6c** montre ainsi l'évolution en fonction de N_{Ag} du nombre de premiers voisins intra-coquille $Z_{//}^{1}$ passant d'une valeur proche de 4 dans le cas d'une structure carrée des facettes (100) à une valeur proche de 6 dans le cas d'une structure losange. Une évolution similaire est observée pour les deuxièmes voisins intra-coquille $Z_{//}^{2}$, ceux-ci passant d'une valeur proche de 4 à une valeur proche de 0.

(a) (b)

Figure 4.7 *Configurations instantanées de la nanoparticule PW_{405} obtenues à T = 300 K par simulations MC avec relaxations dans l'ensemble canonique pour N_{Ag} = 86 (a) et N_{Ag} = 92 (b), montrant le mécanisme de formation de la structure losange des facettes (100). Les atomes de cuivre sont représentés en jaune et ceux d'argent en gris.*

La **figure 4.7** permet de visualiser le mécanisme responsable de cette transition structurale continue : lors de l'enrichissement en Ag, une première rangée dense <011> d'une facette (100) se décale d'une demi-distance interatomique ($d_0/2$) dans la direction <011> de manière très similaire au déplacement observé pour la reconstruction de la surface (100) infinie. Ainsi, dans la **figure 4.7b** (N_{Ag} = 92), toute la rangée du bas s'est décalée vers la droite de la distance $d_0/2$. Dans la **figure 4.7a** (N_{Ag} = 86), on voit l'amorce de ce décalage apparaître dans la rangée du haut … ou dans la rangée de gauche, illustrant les différents variants possibles pour une facette. Par la suite, les rangées suivantes se décalent également de $d_0/2$ par rapport à la rangée précédente. Ainsi, les angles vont varier progressivement de 90° à 120°/60° quand toutes les rangées se seront décalées de $d_0/2$ les unes par rapport aux autres. Par ailleurs, on peut remarquer sur la **figure 4.6a** que la somme des angles aigus et

obtus ne donne pas strictement 180°: cela indique simplement que les facettes (100) ne restent pas strictement planes dans la structure losange (**figure 4.8**).

Pour parfaire la comparaison avec la reconstruction de la surface infinie, il faut noter que si le déplacement des rangées <011> de $d_0/2$ les unes par rapport aux autres est totalement similaire entre facettes (100) et surface infinie, il n'en va pas de même quant à l'expulsion d'un atome d'argent sur dix le long de ces rangées. Cette expulsion est en effet observée pour la surface infinie et non pour les facettes. Une raison évidente en est que les rangées <011> ne comportent que quatre atomes dans le PW_{405} : ces rangées sont donc trop courtes pour conduire à l'expulsion d'un atome d'argent sur dix ! Une raison plus subtile vient du fait que les rangées sont finies et ont donc la possibilité de se dilater sans expulser d'atome, ce qui n'est pas le cas d'une rangée infinie contrainte par un substrat. Ajoutons de plus que le rapport surface/volume dans le PW_{405} est tel que le « volume » n'impose plus son propre paramètre, contrairement au cas d'une monocouche d'argent sur un substrat infini de cuivre.

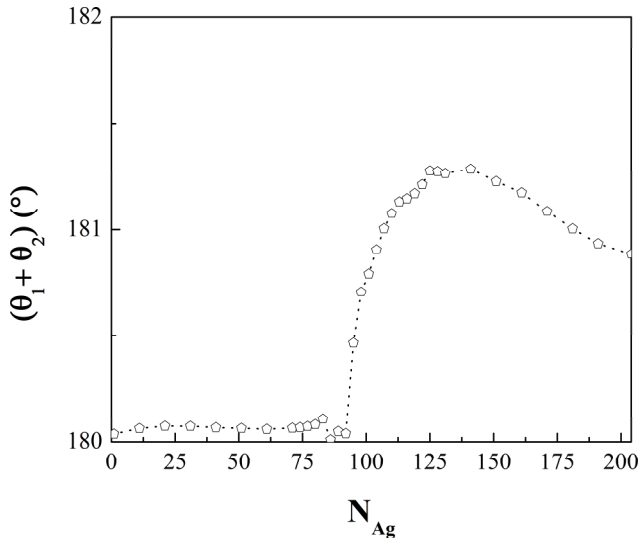


Figure 4.8 *Evolution de la somme des angles aigus et obtus en fonction de N_{Ag} pour l'ensemble des facettes (100) obtenue à T = 300 K par simulations MC avec relaxations dans l'ensemble canonique avec 10^6 macropas MC et une moyenne sur les 5.10^5 derniers.*

Nous pouvons résumer la description de la transition structurale continue des facettes (100) en fonction du nombre d'atomes d'argent N_{Ag} par les caractéristiques essentielles suivantes :

– les rangées <011> se décalent les unes par rapport aux autres de $d_0/2$, le nombre de rangées décalées augmentant avec N_{Ag} ;

– du fait de ce décalage des rangées <011>, les angles des facettes (100) évoluent progressivement de 90° (structure carrée) à 60° pour les angles aigus et 120° pour les angles obtus (structure losange) et le nombre de coordination intra-facette passe de 4 (environnement carré) à 6 (environnement hexagonal) ;
– parallèlement à ce changement de symétrie, la longueur moyenne des arêtes augmente, aussi bien celle des arêtes à 2 sites joignant des facettes (100) et (111) que celles à 1 site joignant des facettes (111).

Remarquons que ce décalage de $d_0/2$ entre rangées <011> a également été observé très récemment au niveau des arêtes des icosaèdres de quelques centaines d'atomes dans la configuration cœur (Cu) – coquille (Ag), donnant alors lieu à des nanoparticules chirales **[3]**.

4.2.4 Couches de cœur : ségrégation et démixtion

Dans le paragraphe précédent, l'étude de la coquille du PW_{405} a mis en évidence un couplage entre un changement structural et la composition en Ag des facettes (100), conduisant à une configuration cœur-coquille où ces facettes ont une forme losange. Si l'on augmente encore la quantité d'argent, on peut se demander quelle sera la répartition entre atomes de cuivre et d'argent au sein des couches de cœur. Par rapport au diagramme de phase du volume infini, on s'attend à voir apparaître une séparation de phase entre une phase riche en argent et une autre riche en cuivre, sachant que la notion de phase dans un système aussi petit qu'une particule de quelques centaines d'atomes peut prêter à discussion. Nous verrons dans le **chapitre 8** comment clarifier ce point. Quant à la structure de biphasage dans une nanoparticule, deux géométries sont généralement proposées (voir schéma, **figure 4.9**) :

– la configuration « cœur-coquille » (**figs. 4.9a et 4.9c**), où une phase se trouve dans les couches externes de la nanoparticule et forme ainsi la « coquille », l'autre occupant les couches internes (le « cœur ») ;
– la configuration dite « Janus » ou hémisphérique (**fig. 4.9b**), une phase occupant un hémisphère au sein de la nanoparticule, l'autre occupant le reste de la nanoparticule.

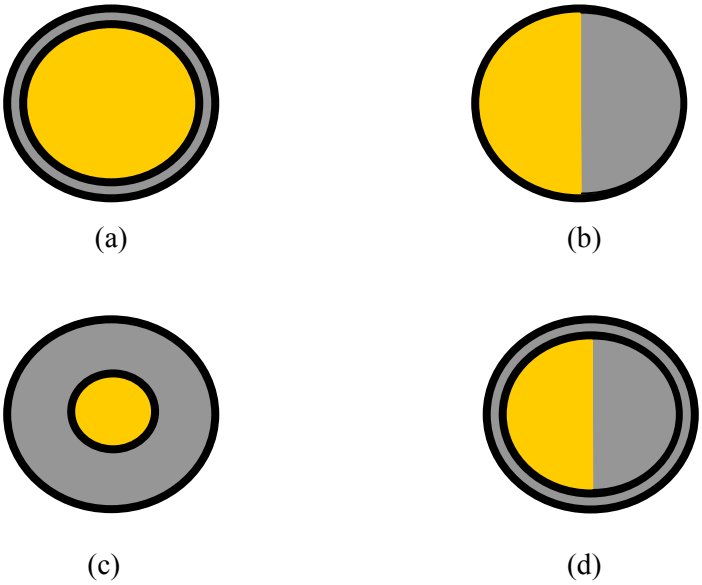


Figure 4.9 *Représentation schématique des configurations d'une nanoparticule bimétallique : cœur-coquille (a), Janus (b), noyau de cerise (c) et Janus + ségrégation superficielle d'argent (d). L'argent est représenté en gris et le cuivre en jaune.*

Remarquons qu'en présence d'une forte ségrégation superficielle d'un des éléments (comme c'est le cas de l'argent dans le système Cu-Ag), l'appellation « cœur-coquille » a déjà été employée quand la surface devient pure en Ag, alors que le cœur reste pur en Cu. Le fait d'employer le même terme pour désigner une structure ségrégée (**fig. 4.9a**) et une structure biphasée (**fig. 4.9c**) est le signe de l'ambiguïté entourant ces deux notions dans le cas d'une nanoparticule. Rappelons que pour un solide semi-infini, la ségrégation superficielle est définie comme l'enrichissement en l'un des composants dans une partie monophasée du diagramme de phase volumique, alors que l'occupation préférentielle de la surface par une des phases dans un régime biphasé du diagramme de phase de volume relève de la démixtion. Très généralement, la phase occupant la surface est alors la phase riche en l'élément ségrégeant à la surface dans le régime monophasé. Le phénomène de mouillage, qui apparaît dans certains cas, conduit à un épaississement de la zone ségrégée tout en restant dans le domaine monophasé de volume **[8]**. Le mouillage peut ainsi être vu comme un phénomène précurseur du biphasage lors d'une variation de température ou de concentration. A ce stade de l'étude et avant de détailler toutes ces notions dans le **chapitre 8**, nous réserverons l'appellation « cœur-coquille » (**figure 4.9a**) au cas où la « coquille » est restreinte à la seule surface (phénomène de ségrégation superficielle) en adoptant l'appellation « noyau de cerise » (**figure 4.9c**) pour la démixtion, c'est-à-dire, en première approximation, pour le cas où l'enrichissement en argent affecte plusieurs couches et où le cœur de cuivre peut être vu

comme le noyau de la cerise, la chair de la cerise occupant alors une partie conséquente de l'ensemble, condition sine qua non pour en avoir … pour son argent !

Quant à la configuration « Janus », le schéma de la **figure 4.9b** n'en donne qu'une version simplifiée, car la ségrégation superficielle d'un des éléments (ici, l'argent) n'est pas prise en compte. Une version plus réaliste de ce schéma est ainsi proposée, **figure 4.9d**, qui concilie la ségrégation superficielle de l'argent et un biphasage avec une phase de forme hémisphérique.

La **figure 4.10** donne un aperçu de l'évolution de la nanoparticule lorsque les couches de cœur se remplissent en argent. Nous montrons différentes configurations instantanées observées pour quelques valeurs caractéristiques de N_{Ag}, tout en rappelant les isothermes des deux couches de cœur (C_2 et C_3) en fonction de N_{Ag}. Rappelons que ces isothermes sont obtenues en faisant la moyenne sur l'ensemble des sites de la couche *p* et qu'elles ne sont pas totalement réversibles (cf. **§ 4.2.1**). Sur ce dernier point, par cohérence avec le choix fait pour l'étude de la coquille, nous ne considèrerons que les isothermes montantes dans ce paragraphe.

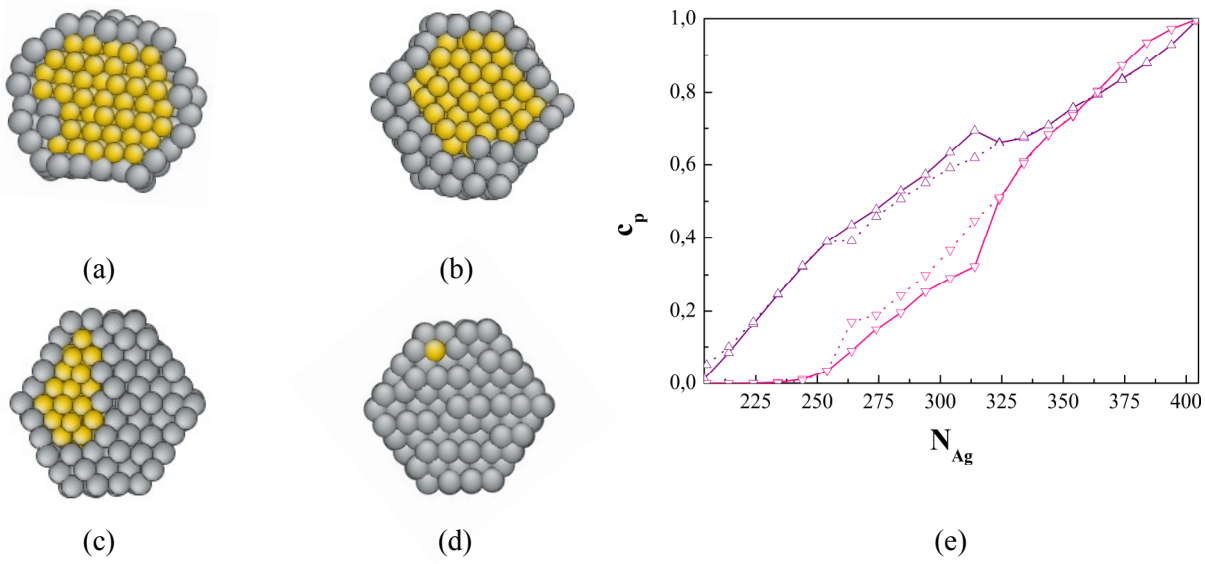


Figure 4.10 *Coupes transversales de configurations instantanées du PW_{405} à T = 300 K pour N_{Ag} = 230 (a), 275 (b), 330 (c) et 404 (d). Les atomes d'argent sont représentés en gris, ceux de cuivre en jaune. (e) :rappel des isothermes des couches de cœur C_2 (violet) et C_3 (rose) en fonction de N_{Ag} obtenues à T = 300 K par simulations MC avec relaxations dans l'ensemble canonique (montée : trait plein, descente : trait pointillé)*

Le couplage entre configurations instantanées et isothermes permet de faire les commentaires suivants :

- Pour $N_{Ag} \leq 230$, la couche C_2 se remplit progressivement en argent, la couche C_3 restant pure en cuivre. Dans ce régime où la coquille d'argent s'épaissit légèrement, il est difficile à ce niveau de distinguer une configuration cœur-coquille (ségrégation) de celle de type noyau de cerise (démixtion). En revanche, on peut exclure une configuration de type Janus.
- Pour $230 < N_{Ag} \leq 390$, les configurations sont de type Janus (démixtion), la phase de cuivre devenant de plus en plus minoritaire. Cette phase occupe ainsi un hémisphère de plus en plus restreint dans la nanoparticule et reste toujours recouverte par un film d'argent, comme dans la configuration schématisée **fig. 4.9d**. Dans ce régime, la notion de concentration par couche perd de sa pertinence, car les couches sont fortement inhomogènes en raison de la présence des phases précipitées d'argent et de cuivre. Une conséquence de cette perte de pertinence est l'inversion observée entre C_2 et C_3 pour $N_{Ag} \approx 360$, qui ne fait que refléter l'accrochage du précipité de cuivre juste sous la surface. Du coup, quand sa taille se réduit, i.e. quand N_{Ag} augmente, la concentration de cuivre est plus grande sur la couche C_2 que sur la couche C_3 ou, en d'autres termes, la concentration d'argent sur la couche C_2 devient inférieure à celle de la couche C_3 (**figure 4.10**).
- Pour $N_{Ag} > 390$, les atomes de cuivre décorent principalement les sites situés sous les sommets (sites dits de « sous-sommet ») et ne forment donc plus un précipité. Cela indique que le système n'est plus dans un régime de démixtion (biphasage) et qu'il est rentré dans un régime de ségrégation (monophasé) subsuperficielle des atomes minoritaires, i.e. ceux de cuivre. Notons que cet enrichissement subsuperficiel de cuivre est en accord avec les calculs de Baletto *et al.* **[9]** et les observations récentes de Langlois *et al.* **[10]**.

Outre la répartition chimique des constituants, se pose la question de l'évolution de la structure de la nanoparticule quand N_{Ag} augmente. Rappelons en effet que les facettes (100) sont sous leur forme carrée dans Cu pur et ont une structure losange dans la configuration cœur-coquille, i.e. quand la coquille est pure Ag et que le cœur est pur Cu (pour $N_{Ag} = 204$). Or, dans la nanoparticule pure en argent ($N_{Ag} = 405$), ces facettes doivent être de nouveau de forme carrée (comme pour une nanoparticule pure en Cu). Il y a donc nécessairement un

changement structural : facettes (100) sous forme losange → facettes (100) sous forme carrée quand N_{Ag} passe de 204 (configuration cœur-coquille) à 405 (nanoparticule pur Ag).

Le suivi des angles des facettes (100) (θ_1, θ_2), de la longueur des arêtes (à 1 site et à 2 sites) ainsi que de l'environnement des atomes ($Z_{//}$) en fonction de N_{Ag} permet effectivement de localiser cette transition structurale. La **figure 4.11a** montre que les losanges se transforment progressivement en carrés pour N_{Ag} compris entre 225 et 325. Le mécanisme de cette transition est le même que celui observé pour la transition inverse, à savoir le décalage successif de $d_0/2$ des rangées <011> les unes par rapport aux autres. On peut de plus remarquer l'existence de deux régimes pour la longueur des arêtes à 2 sites avec une partie qui ne varie pas avec N_{Ag} (N_{Ag} compris entre 204 et 325) et l'autre qui augmente progressivement (N_{Ag} > 325). Cependant, la longueur des arêtes à 1 site reste relativement constante (cf. **figure 4.11b**). Tout cela indique que les distances entre atomes d'Ag situées à la coquille sont proches des distances optimales du PW_{405} pur Ag. Enfin, la **figure 4.11c** montre que l'environnement des atomes de ces facettes, caractérisé par les nombres de premiers et seconds voisins intra-coquille $Z_{//}$, présente un comportement similaire à celui des angles, la coordinence en premiers voisins retombant de 6 à 4. Une évolution analogue est observée pour les seconds voisins intra-coquille, dont la coordinence passe de 0 à 4. Cependant, on peut observer que la transformation losange → carré est beaucoup plus étalée en N_{Ag} ($225 < N_{Ag} < 325$) que la transformation inverse : carré → losange ($85 < N_{Ag} < 110$), cf. **figure 4.11a**.

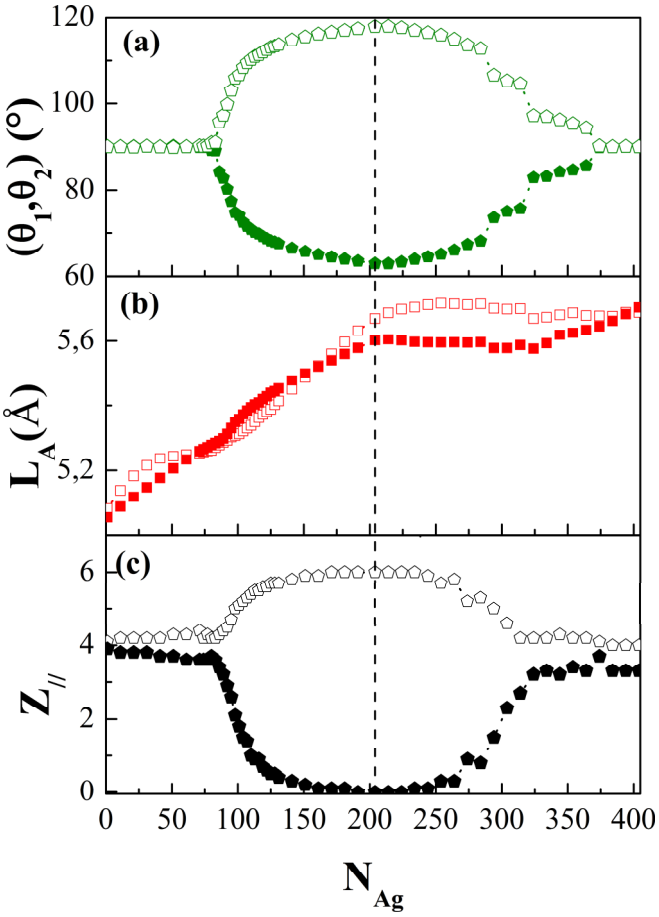


Figure 4.11 (*a) Evolutions des angles aigus (symboles pleins) et obtus (symboles vides), (b) de la longueur des arêtes L_A (symboles pleins pour les arêtes à 2 sites et symboles vides pour les arêtes à 1 site) et (c) de la coordinence intra-coquille $Z_{//}$ (symboles vides pour les premiers voisins, symboles pleins pour les seconds voisins) en fonction de N_{Ag} à T = 300 K pour l'ensemble des facettes (100) pour N_{Ag} allant de 1 à 404. La séparation entre la coquille et le cœur de la nanoparticule est montrée par des tirets verticaux. Les simulations MC avec relaxations dans l'ensemble canonique sont effectuées avec 10^6 macropas MC et une moyenne sur les 5.10^5 derniers. Pour la longueur des arêtes à 2 sites, un rapport égal à 2/3 a été appliqué pour pouvoir la comparer directement à celle des arêtes à 1 site.*

Une autre différence importante entre la transition losange → carré et la transformation inverse est son caractère plus ou moins collectif. Ainsi, pour la transition losange → carré, nous avons observé des configurations où coexistent des facettes (100) dans la structure carrée et d'autres dans la structure losange au sein d'une même nanoparticule (**figs. 4.12a** et **4.12c**).

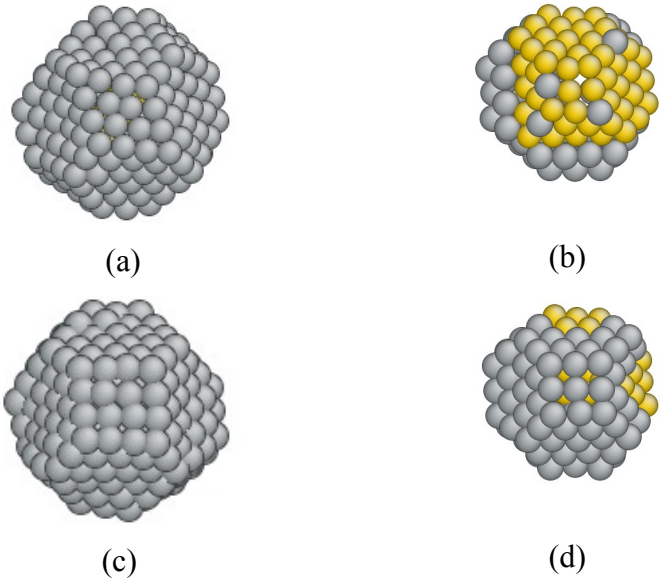


Figure 4.12 *Configuration instantanée du PW_{405} obtenue à T = 300 K pour N_{Ag} = 300 correspondant à une situation où les deux formes de facettes (100) coexistent au sein du même agrégat : (a) facette (100) losange et (b) structure de la première couche sous-jacente, (c) facette (100) carrée et (d) structure de la première couche sous-jacente (d).*

Nous n'avons jamais observé une telle coexistence lors de la transition carré → losange, les facettes (100) évoluant alors de manière beaucoup plus collective. Ces différences seront analysées de façon plus détaillée dans les **chapitres 5** et **8**. Nous pouvons cependant pointer dès à présent la différence suivante :

- pour la transition carré → losange ($85 < N_{Ag} < 110$) : la surface s'enrichit en Ag, alors que le cœur reste pur en Cu, signifiant que le changement structural de surface est corrélé avec son évolution chimique, i.e. sa concentration ;
- pour la transition losange → carré ($225 < N_{Ag} < 325$) : la surface reste pure en Ag, alors que le cœur s'enrichit en Ag, signifiant donc que le changement structural de surface n'est plus couplé à son évolution chimique (sa concentration reste constante) mais à celle du volume sous-jacent.

Ainsi, dans le premier cas (carré → losange), il s'agit d'un couplage direct entre chimie et structure de surface, alors que dans le second (losange → carré), le couplage a lieu entre structure de surface et chimie de volume. Or la chimie du volume est hétérogène dans la plage d'apparition de la configuration Janus, qui correspond peu ou prou à celle du changement structural. Du coup, il est raisonnable de penser que les facettes superficielles se trouvant à l'aplomb de la phase riche en Cu restent en losange, alors que celles situées à l'aplomb de la

phase riche en Ag deviennent carrées. C'est effectivement ce qui est observé (**figures 4.12b** et **4.12d**). En retour, ce couplage entre phase hémisphérique de cuivre et facettes superficielles sous forme de losange a probablement pour effet de favoriser la configuration Janus par rapport à celle en noyau de cerise. Notons cependant que la configuration Janus a déjà été observée dans le cadre d'un modèle sur réseau, indiquant ainsi qu'elle n'est pas nécessairement reliée à un changement structural **[11]**.

4.3 Forces motrices de ségrégation dans les deux limites infiniment diluées

Les isothermes de ségrégation montrées **figure 4.3** indiquent une forte propension de l'argent à ségréger à la surface de la nanoparticule. De plus, la ségrégation est d'autant plus forte que le site est moins coordonné, comme l'indique la position relative des isothermes des sites de sommet, arête et facettes (100) et (111) de la **figure 4.4**. Pour corroborer ces observations et caractériser les forces motrices de la ségrégation de l'argent dans le PW_{405}, nous allons calculer directement les enthalpies de ségrégation sur les différents sites de la nanoparticule dans les deux limites diluées. Par la suite, nous les analyserons à l'aide de la décomposition en trois effets présentée dans le **§ 2.4.2**. Notons cependant que nous n'avons pas tenu compte du couplage entre les effets de taille et d'alliage, contrairement à ce que nous avons fait pour le volume (cf. **§ 3.4.2**). Les études antérieures portant sur les forces motrices de la ségrégation superficielle ont en effet montré que la décomposition classique, plus simple à mettre en œuvre, conduisait déjà à d'excellents résultats **[12, 13]**.

4.3.1 Calcul direct de l'enthalpie de ségrégation et sa décomposition en trois effets

Nous avons tout d'abord calculé les enthalpies de permutation sur tous les sites de surface et des couches internes en considérant le bilan énergétique après relaxation des positions atomiques lors des permutations Cu → Ag dans la limite infiniment diluée en Ag, Cu(Ag). Dans la limite infiniment diluée en Cu, i.e. Ag(Cu), nous avons considéré les permutations Ag → Cu. Néanmoins, rappelons que pour garder une cohérence dans les notations, nous donnons toujours les enthalpies de permutation dans le sens Cu → Ag, ce qui revient à changer le signe de la quantité obtenue lors de la permutation Ag → Cu (cf. **§ 3.4.1**).

Pour faciliter la discussion, nous présentons les enthalpies de ségrégation sur les sites p, ΔH_p^{seg}, qui ne sont rien d'autres que les différences entre les enthalpies de permutation sur ces sites, ΔH_p^{perm}, et une enthalpie de permutation de référence, prise ici comme celle du site central de la nanoparticule, inclus dans la couche de cœur telle que nous l'avons définie **§ 4.1**.

Remarquons que cette enthalpie de permutation de référence est très proche de celle de volume comme l'indique le **tableau 4.2**. L'écart est de l'ordre de 5% et ne dépasse pas 30 meV. La décomposition selon les trois effets (cf. **§ 2.4.2**) montre que cet écart provient exclusivement de la contribution de l'effet de taille et indique que la permutation : « petit atome : Cu* → gros atome : Ag* » est toujours plus défavorable (ou moins favorable) dans le cœur de la nanoparticule qu'en volume. Ceci est cohérent avec l'existence d'une pression positive (compression) au cœur de la nanoparticule, pression qui diminue lorsque la taille de la nanoparticule augmente.

Tableau 4.2 *Comparaison des enthalpies de permutation (Cu → Ag) et de leur décomposition en trois effets pour le cœur de la nanoparticule (couche de référence) et pour le volume infini dans les limites infiniment diluées en Ag, Cu(Ag) et en Cu, Ag(Cu). Les enthalpies sont exprimées en meV.*

Cu(Ag)	ΔH^{perm}	$\Delta H^{perm,\,3\,effets}$	$\Delta H^{perm,coh}$	$\Delta H^{perm,alliage}$	$\Delta H^{perm,taille}$
Coeur	975	1000	550	230	220
Volume	945	970	550	230	190

Ag(Cu)	ΔH^{perm}	$\Delta H^{perm,\,3\,effets}$	$\Delta H^{perm,coh}$	$\Delta H^{perm,alliage}$	$\Delta H^{perm,taille}$
Coeur	315	355	550	-70	-125
Volume	295	330	550	-70	-150

Le **tableau 4.3** donnent les enthalpies de ségrégation sur les différents sites de la nanoparticule dans les deux limites infiniment diluées, un signe négatif de ΔH_p^{seg} indiquant une tendance à la ségrégation de l'argent sur le site p relativement au site central du PW_{405} servant de référence. Notons que c'est pour cette raison que ΔH_p^{seg} n'est pas nulle sur la couche 3.

Tableau 4.3 *Enthalpie de ségrégation* ΔH_p^{seg} *(en meV)* ($Ag_{coeur} + Cu_p \rightarrow Ag_p + Cu_{coeur}$) *pour le* PW_{405} *dans Cu(Ag) (premier tableau) et dans Ag(Cu) (second tableau), ainsi que sa décomposition en 3 effets. Pour chaque colonne, l'enthalpie de permutation de référence pour obtenir l'enthalpie de ségrégation est celle de la couche de cœur.*

Cu(Ag)	ΔH_p^{seg}	$\Delta H_p^{seg,3\,effets}$	$\Delta H_p^{seg,coh}$	$\Delta H_p^{seg,alliage}$	$\Delta H_p^{seg,taille}$
S_C_1	-645	-650	-250	-130	-270
A_C_1	-600	-570	-200	-100	-270
F100_C_1	-525	-485	-130	-60	-295
F111_C_1	-435	-405	-125	-80	-200
C_2	50	25	-25	-5	55
C_3	40	35	0	0	35

Ag(Cu)	ΔH_p^{seg}	$\Delta H_p^{seg,3\,effets}$	$\Delta H_p^{seg,coh}$	$\Delta H_p^{seg,alliage}$	$\Delta H_p^{seg,taille}$
S_C_1	-165	-160	-250	35	55
A_C_1	-150	-145	-200	30	25
F100_C_1	-125	-110	-130	20	0
F111_C_1	-105	-105	-125	20	0
C_2	35	20	-25	0	45
C_3	15	25	0	0	25

Ces résultats conduisent aux commentaires suivants :

- Il y a une forte tendance à la ségrégation de l'argent sur les sites de surface, les enthalpies de ségrégation sur ces sites étant environ 4 fois plus fortes (en valeur absolue) dans la limite diluée en argent que dans celle diluée en cuivre.
- La reconstitution du calcul direct de ΔH_p^{seg} par la somme des 3 effets, $\Delta H_p^{seg,3\,effets}$, est très satisfaisante, l'écart ne dépassant pas 40 meV. Cela nous permet donc de détailler les forces motrices de la ségrégation de l'argent.
- Dans Cu(Ag), les trois effets (cohésion, alliage et taille) ont même signe et favorisent la ségrégation de l'argent sur les sites de surface, l'effet de taille étant dominant suivi par les effets de cohésion puis d'alliage.
- Dans Ag(Cu), l'effet de cohésion (identique, par définition, à celui existant dans Cu(Ag) et favorisant donc la ségrégation de Ag) est très largement dominant et l'emporte donc sur les deux autres effets qui favorisent la ségrégation du cuivre.

- Dans un modèle d'Ising où les interactions ne dépendraient pas de la concentration, l'effet d'alliage devrait être de signe opposé et égal en valeur absolue entre les deux limites diluées. Le fait qu'il soit 3 à 4 fois plus faible (en valeur absolue) pour Ag(Cu) que pour Cu(Ag) provient des valeurs plus faibles des interactions effectives d'alliage dans Ag(Cu) que dans Cu(Ag), toujours en valeur absolue (cf. **tableau 3.5** du **§ 3.4.1**).
- Pour les couches C_2 et C_3, on observe une tendance à la ségrégation du cuivre ($\Delta H_p^{seg} > 0$), principalement pilotée par l'effet de taille. Ceci indique que ces couches sont probablement en compression et donc favorables à la ségrégation du petit atome, à savoir le cuivre. Nous détaillerons plus amplement ce point par la suite. Notons cependant dès à présent que cette tendance à la ségrégation du cuivre dans les couches sub-superficielles dans Ag(Cu) est en bon accord avec les résultats des simulations Monte Carlo exposés dans la partie précédente, qui conduisaient à une ségrégation du cuivre sur les sommets de la couche C_2 (**figure 4.10d**). Cette observation nous a conduits à calculer les enthalpies de ségrégation sur les différents sites de la couche C_2 dans la limite infiniment diluée Ag(Cu). Les sites de sommet de cette couche sont bien les plus favorables à la présence de cuivre ($\Delta H_{S,C_2}^{seg} = 65$ meV), suivis par les sites d'arêtes ($\Delta H_{A,C_2}^{seg} = 45$ meV) puis par ceux des facettes (100) et (111) ($\Delta H_{F(100),C_2}^{seg} = \Delta H_{F(111),C_2}^{seg} = 25$ meV). Ces résultats sont également en accord avec ceux obtenus récemment par C. Langlois *et al.* **[10]**.

Revenons à la hiérarchie observée dans les simulations Monte Carlo quant à la ségrégation sur les sites de surface : celle-ci est plus forte sur les sites de sommet (S), puis d'arête (A) et enfin sur les sites des facettes (100) puis (111) (**figure 4.4**). Cette hiérarchie qui suit le nombre de liaisons coupées en premiers voisins (respectivement 6, 5, 4 et 3) est très bien reproduite par le calcul des enthalpies de ségrégation sur ces sites (**tableau 4.3**). Cette hiérarchie peut sembler évidente, du fait qu'un simple modèle de liaisons coupées permet de la reproduire **[13-15]**. Néanmoins, l'analyse des forces motrices montre que ce résultat simple cache une complexité beaucoup plus grande ! Ainsi, la **figure 4.13** montre l'évolution de ΔH_p^{seg}, ainsi que celle de ses composantes, en fonction du nombre de liaisons coupées ΔZ dans les deux limites infiniment diluées. Le résultat le plus frappant est obtenu pour Cu(Ag). L'effet de taille, qui est pourtant le moteur dominant, est très loin d'être proportionnel à ΔZ ! Il est en particulier plus fort (en valeur absolue) pour les facettes (100) ($\Delta Z = 4$) que pour les

arêtes (ΔZ = 5) et les sommets (ΔZ = 6). C'est donc l'influence des deux autres effets (cohésion et alliage) qui permet d'obtenir in fine la hiérarchie simple prédite par un modèle de liaisons coupées. Celle-ci peut donc être considérée comme quasiment fortuite, nos résultats montrant qu'un système où les effets de cohésion et d'alliage seraient faibles et l'effet de taille fort devrait conduire à la hiérarchie F(100) / S ≈ A / F(111) au lieu de la hiérarchie usuelle S / A / F(100) / F(111). Des systèmes candidats pour mettre ce résultat en évidence seraient Ti(Zr) et Ti(Hf) sur réseau hexagonal ou V(Nb) sur réseau cubique centré, même si le changement de structure rend l'extrapolation délicate. Ajoutons que des résultats très similaires à ceux obtenus ici sur le PW_{405} dans le système Cu-Ag ont été décrits par V. Moreno sur des cuboctaèdres de 3871 atomes dans le même système **[16]**.

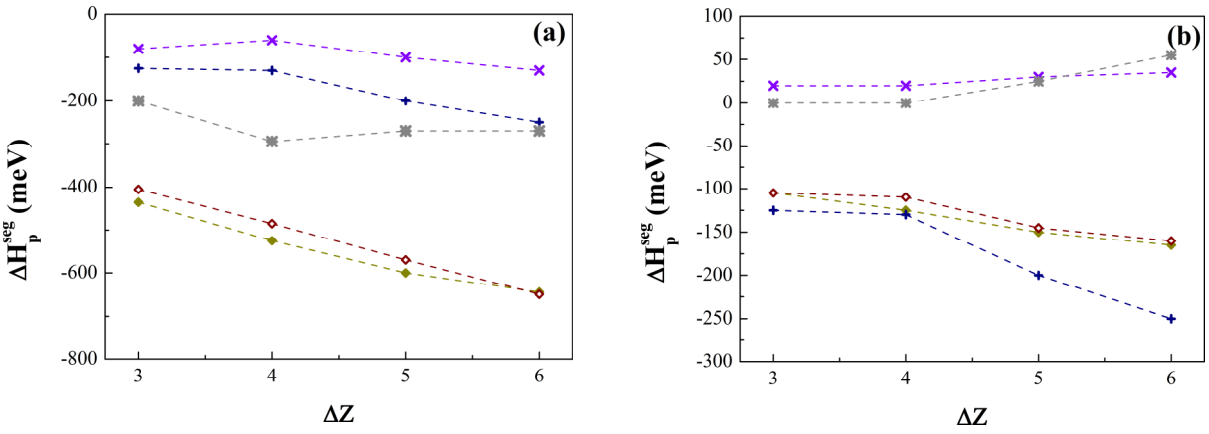


Figure 4.13 ΔH_p^{seg} *(en meV) et ses trois composantes en fonction du nombre de liaisons coupées en premiers voisins, ΔZ, pour la limite infiniment diluée en Ag (a) et en Cu (b). Calcul direct (jaune foncé) et reconstitution à l'aide des trois effets élémentaires (marron, ◊) : effet de cohésion (bleu marine, +), d'alliage (violet, ×) et de taille (gris, ∗).*

4.3.2 Effet de taille et pression locale

Dans ce paragraphe, nous revenons sur le comportement non monotone de l'effet de taille en fonction du nombre de liaisons coupées en premiers voisins pour les différents sites de la coquille dans la limite infiniment diluée en Ag, ainsi que sur la ségrégation sub-superficielle du cuivre dans la limite infiniment diluée en Cu.

Ces résultats peuvent être explicités à partir du calcul de la pression locale. Celle-ci est définie sur un site *p* par la relation :

$$P_p = \frac{-dE_p}{d\Omega}, \qquad (4.3)$$

où E_p est l'énergie du site p et Ω est le volume atomique du métal. Une pression négative indique que le site est en tension et sera donc favorable à la ségrégation de l'atome le plus gros (ici Ag), alors qu'une pression positive indique un site en compression favorable à la ségrégation de l'atome le plus petit (ici Cu). Naturellement, ceci ne concerne que la contribution de l'effet de taille à l'enthalpie de ségrégation, les deux autres contributions (cohésion et alliage) n'étant pas a priori corrélées avec la pression locale.

On aurait pu naïvement penser que les sites les moins coordonnés tels que les sommets et les arêtes avaient plus de place pour accueillir les atomes les plus gros. Cela devrait alors conduire à une contribution de l'effet de taille plus importante (en valeur absolue) sur ces sites que sur les facettes. Or le **tableau 4.3** montre qu'il n'en est rien, du moins vis-à-vis des facettes (100). L'explication repose sur l'analyse suivante : pour les nanoparticules de métaux purs, la pression locale est d'autant plus négative (tension) **avant relaxation** que la coordinence est faible. Dû au caractère à N-corps des potentiels interatomiques, plus un site a de liaisons coupées, plus les liaisons avec ses voisins sont renforcées, ce qui entraîne leur contraction. Cette contraction des liaisons, qui est d'autant plus grande que la coordinence du site est faible, conduit donc à diminuer l'intensité de la tension des sites les moins coordonnés (cf. **figs. 4.14a** et **4.14b**).

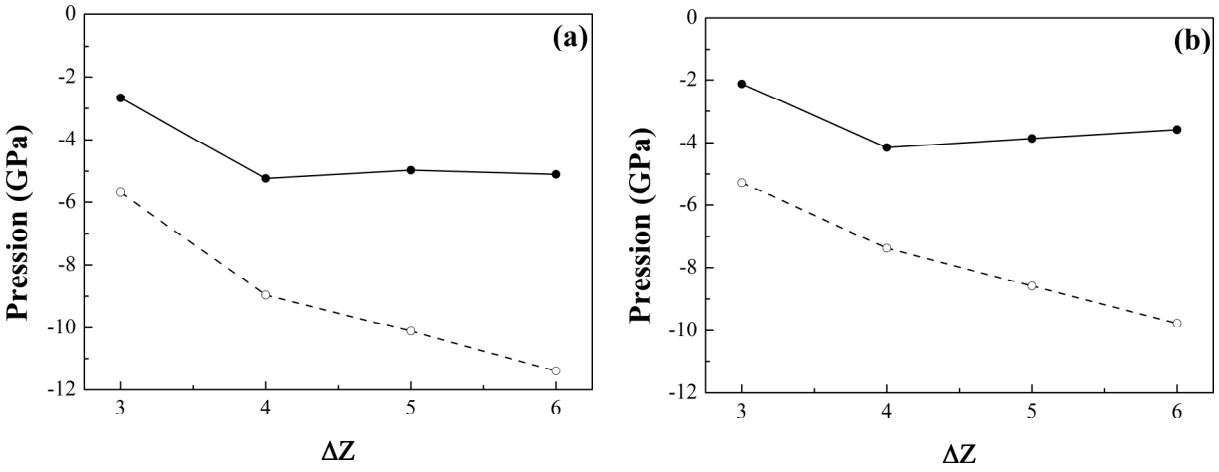


Figure 4.14 *Pression locale (en GPa) en fonction de ΔZ pour les différents types de site de la coquille dans le cas non relaxé (pointillés et cercles vides) et relaxé (trait continu et cercles pleins) pour le cuivre pur (a) et l'argent pur (b).*

La pression locale sur ces sites résulte donc d'une compétition entre l'effet direct des liaisons coupées et l'effet induit dû aux relaxations atomiques. Le résultat en est que la tension atteint son maximum (en valeur absolue) pour les facettes (100) dans le cas du PW_{405},

résultat identique à celui obtenu dans le cuboctaèdre de 3871 atomes **[16]**. Pour la surface (111), c'est l'effet direct du (faible) nombre de liaisons coupées et non l'effet induit des relaxations qui l'emporte et qui est responsable de la plus faible tension (en valeur absolue) observée sur ces sites (voir **figure 4.14**).

Après avoir établi la dépendance de la pression locale avec la coordination, il reste à étudier comment varie la contribution de l'effet de taille avec la pression locale. La **figure 4.15a** met en évidence un comportement quasiment linéaire entre la pression locale et $\Delta H_p^{perm,taille}$ (et donc également $\Delta H_p^{seg,taille}$) dans la limite infiniment diluée en Ag. C'est donc bien le comportement non monotone de la pression locale en fonction du nombre de liaisons coupées, lui-même dû à la compétition entre l'effet direct de la rupture de liaisons et l'effet induit dû aux relaxations, qui explique celui de $\Delta H_p^{seg,taille}$. Un tel comportement avait déjà été obtenu par V. Moreno *et al*. dans la même limite infiniment diluée de cet alliage, tant dans l'icosaèdre que le cuboctaèdre **[16]**.

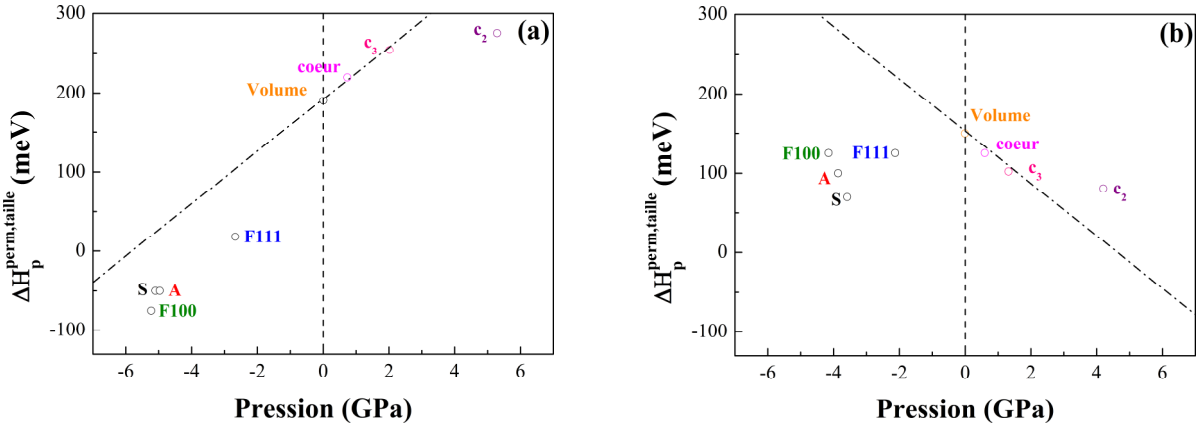


Figure 4.15 $\Delta H_p^{perm,taille}$ *(en meV) en fonction de la pression locale (en GPa) dans Cu(Ag) (a) et Ag(Cu) (b) pour les différents sites de la coquille : sommets (S), arêtes (A), facettes (100) et facettes (111), ainsi que pour les couches de cœur : couche 2 (C_2) et couche 3 (C_3), le site central de la nanoparticule (cœur) et un site de volume. Pour cette figure, nous avons représenté comme habituellement le bilan de la permutation Cu → Ag pour Cu(Ag) dans (a) mais exceptionnellement celui de la permutation Ag → Cu pour Ag(Cu) dans (b), pour pouvoir faire le lien avec la formule d'une inclusion élastique (**Eq. 4.5**) représentée par les traits tiretés-pointillés.*

Ainsi, dans la limite diluée en Ag, la **figure 4.15a** indique une pente d'environ 33 meV/GPa, similaire à celle obtenue par V. Moreno *et al*. dans les deux structures précitées. Par ailleurs, la valeur obtenue pour $\Delta H_p^{perm,taille}$ en volume (donc à pression nulle), qui est proche de 190 meV, est en très bon accord avec la formule d'inclusion élastique donnée par **[17, 18]** :

$$\Delta H_{volume}^{perm,élast} = \frac{24\pi BGr_A r_B (r_A - r_B)^2}{3Br_A + 4Gr_B}, \qquad (4.4)$$

B étant le module de compressibilité du soluté (ici Ag) et *G* le module de cisaillement de la matrice (ici Cu), qui conduit à une valeur égale à 190 meV. En présence d'une pression locale non nulle, on peut raisonnablement estimer $\Delta H_p^{perm,taille}$ par une expression du type :

$$\Delta H_p^{perm,taille} = \Delta H_{volume}^{perm,élast}(P=0) + P_p\ \Delta\Omega, \qquad (4.5)$$

où $\Delta\Omega$ est la différence de volume atomique entre soluté et solvant, ici $\Delta\Omega = \Omega_{Ag} - \Omega_{Cu} > 0$. La **figure 4.15a** montre que cette expression rend compte de manière raisonnable des résultats obtenus dans la limite infiniment diluée en Ag. On remarque cependant que la couche C_2 s'éloigne notablement de la relation linéaire donnée par l'**équation** (**4.5**). Il est probable que cet écart provienne d'un mode de relaxation anisotrope quand le soluté est introduit à proximité de la surface et qui n'est pas pris en compte dans l'**équation** (**4.5**).

Pour l'autre limite infiniment diluée, i.e. Ag(Cu), la **figure 4.15b** représente le bilan de la permutation Ag → Cu, et non le bilan Cu → Ag, pour pouvoir faire le lien avec la formule de l'inclusion élastique donnée par l'**équation** (**4.4**). Ainsi, en volume, le calcul direct donne une enthalpie de permutation égale à 160 meV, en bon accord avec la valeur donnée par la **formule** (**4.4**) (155 meV). Le rôle de la pression locale est nettement plus complexe que dans le cas inverse. Pour les environnements proches de celui de volume (cœur et couche C_3), on observe bien une relation linéaire avec une pente d'environ -33 meV/GPa en bon accord avec la **formule** (**4.5**) et avec la pente précédemment trouvée dans l'autre limite infiniment diluée (+33 meV/GPa), le changement de signe étant dû au changement de signe de $\Delta\Omega$ qui est défini dans cette limite par $\Delta\Omega = \Omega_{Cu} - \Omega_{Ag} < 0$. Quand on se rapproche de la surface (couche C_2), on retrouve un comportement similaire à celui observé dans l'autre limite diluée, à savoir une influence de la pression locale bien moindre que celle décrite par la loi linéaire de l'**équation** (**4.5**). Le comportement le plus surprenant est cependant celui observé à la surface

elle-même, où la corrélation entre pression locale et $\Delta H_p^{perm,taille}$ disparaît. Une telle observation avait déjà été relevée par J. Creuze *et al*. pour les surfaces infinies **[12]**, montrant que la pression locale joue un rôle négligeable dans la limite infiniment diluée « petit dans gros », donc ici Ag(Cu), alors que son influence peut être correctement décrite par l'**équation** (**4.5**) dans la limite « gros dans petit », donc ici Cu(Ag). Nous n'avons cependant pas approfondi l'analyse de ce point, du fait que l'effet de taille joue un rôle négligeable dans la ségrégation superficielle de l'argent dans Ag(Cu) (cf. **tableau 4.3**).

Résumons les résultats essentiels obtenus dans l'ensemble canonique :

- Les simulations Monte Carlo montrent un couplage entre chimie et structure avec une transition structurale carré → losange des facettes (100) lors de l'enrichissement de la surface de la nanoparticule, alors qu'une transition inverse losange → carré a lieu quand le cœur s'enrichit en Ag.

- L'étude de l'enrichissement en argent de la nanoparticule a montré une ségrégation de celui-ci dans Cu(Ag), puis une démixtion de type Janus et enfin une ségrégation sub-superficielle de cuivre dans Ag(Cu).

- L'analyse des forces motrices a permis de montrer la pertinence de la décomposition de l'enthalpie de permutation en trois effets dans les deux limites diluées.

- L'effet de taille est dominant pour la ségrégation superficielle de Ag dans Cu (Ag), suivi de l'effet de cohésion.

- L'effet de cohésion est dominant pour la ségrégation superficielle de Ag dans Ag(Cu) mais l'effet de taille est dominant pour la ségrégation sub-superficielle (sous-sommet) de Cu dans Ag(Cu).

- La hiérarchie standard de ségrégation S / A / F100 et F111 est effectivement observée dans Cu(Ag) … mais elle est presque accidentelle du fait que le moteur dominant (effet de taille) suit une autre hiérarchie (F100 / S ≈ A/ F111).

Bibliographie

[1] F. Baletto et R. Ferrando, Rev. Mod. Phys. **77**, 375 (2005).

[2] R. Ferrando, J. Jellinek et R. L. Johnson, Chem. Rev. **108**, 845 (2008).

[3] D. Bochicchio et R. Ferrando, Nano Lett. **10**, 4211 (2010).

[4] voir *Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties*, Eds D. Alloyeau, C. Mottet et C. Ricolleau (Springer Verlag, London 2012).

[5] M. J. K. MacKenzie, A. J. W. Moore et J. F. Nicholas, J. Phys. Chem. Sol. **23**, 185 (1962).

[6] C. Mottet, Thèse, Université Aix-Marseille II (1997).

[7] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti et C. Mottet, J. Chem. Phys. **116**, 3856 (2002).

[8] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, Surf. Sci. **491**, L651 (2001).

[9] F. Baletto, C. Mottet et R. Ferrando, Phys. Rev. Lett. **90**, 135504 (2003).

[10] C. Langois, Z. L. Li, J. Yuan, D. Alloyeau, J. Nelayah, D. Bochicchio, R. Ferrando et C. Ricolleau, Nanoscale **4**, 3381 (2012).

[11] J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand, dans *Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties*, Eds D. Alloyeau, C. Mottet et C. Ricolleau, p. 227 (Springer Verlag, London, 2012).

[12] J. Creuze, I. Braems, F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand, Phys. Rev. B **78**, 075413 (2008).

[13] F. Berthier, B. Legrand et G. Tréglia, Acta Mater. **47**, 2705 (1999).

[14] F. Lequien, Thèse, Université Paris-Sud (2008).

[15] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Saúl, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet et A. Senhaji, Comput. Mat. Sci. **15**, 196 (1999).

[16] V. Moreno, J. Creuze, F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand, Surf. Sci. **600**, 5011 (2006).

[17] J. Friedel, Adv. Phys. **3**, 446 (1954).

[18] J. D. Eshelby, Adv. Sol. St. Phys. **3**, 79 (1956).

Chapitre 5 : Comment « tout » apprendre des facettes (100) !

5.1 Apport des différents ensembles thermodynamiques

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les isothermes pour la surface et les deux couches de cœur du polyèdre de Wulff de 405 atomes dans l'ensemble canonique à 300 K. Dans ce chapitre nous allons étudier plus en détail la répartition des atomes de cuivre et d'argent sur les différents sites de la coquille (sommets, arêtes, facettes (100) et (111)) en comparant en particulier les résultats obtenus dans les deux ensembles thermodynamiques considérés dans ce travail, à savoir l'ensemble canonique adopté dans le chapitre précédent et l'ensemble pseudo-grand canonique (p-GC). Pour ces deux ensembles, deux types de représentation seront utilisés pour les isothermes de ségrégation :

- en fonction du nombre total d'atomes d'argent N_{Ag} de l'agrégat (ou, de façon équivalente, en fonction de la concentration nominale de l'agrégat, définie par $c_{nom} = N_{Ag} / N$, où N est le nombre de sites de l'agrégat). C'est de loin la représentation la plus couramment utilisée jusqu'à présent, aussi bien par les expérimentateurs que pour les simulations. L'ensemble thermodynamique naturel pour l'obtenir est l'ensemble canonique du fait que N_{Ag} est alors fixé. Néanmoins, il est possible de convertir les isothermes obtenues dans l'ensemble pseudo-grand canonique en calculant a posteriori N_{Ag} et en retraçant en fonction de N_{Ag} les isothermes obtenues initialement en fonction de $\Delta\mu$.

- en fonction de la différence de potentiel chimique des deux espèces $\Delta\mu$. Nous verrons par la suite que c'est cette représentation qui contient le plus d'information. C'est la représentation naturelle dans l'ensemble pseudo-grand canonique où $\Delta\mu$ est fixé, mais elle peut également être obtenue dans l'ensemble canonique en calculant $\Delta\mu$, par exemple par la méthode de Widom (cf. § 2.3.3) **[1]**.

Après avoir comparé les isothermes obtenues dans les deux ensembles pour les différents sites de la coquille, nous détaillerons le comportement des facettes (100) en montrant l'apport de l'ensemble p-GC. Celui-ci permettra d'enrichir l'analyse de la transition structurale mise en évidence dans l'ensemble canonique (cf. § 4.2.3) et de mettre en évidence un fort couplage entre chimie et structure pour ces facettes. Ce chapitre se prolongera par une

analyse des forces motrices pilotant le comportement des facettes (100). Nous développerons alors un modèle sur réseau en champ moyen permettant de reproduire de façon étonnamment précise les isothermes obtenues par simulations Monte Carlo avec relaxations. Cela nous conduira à proposer un diagramme de phase complet (chimique et structural) pour les facettes (100) du polyèdre de Wulff de 405 atomes dans le système Cu-Ag.

5.1.1 Comparaison des isothermes des deux ensembles

La **figure 5.1** permet de comparer les isothermes obtenues à T = 300 K dans les deux ensembles thermodynamiques (canonique et p-GC) pour les différents types de site de la coquille. Les deux types de représentation sont illustrées : en fonction de N_{Ag} (**fig. 5.1a**) et de $\Delta\mu$ (**fig. 5.1b**).

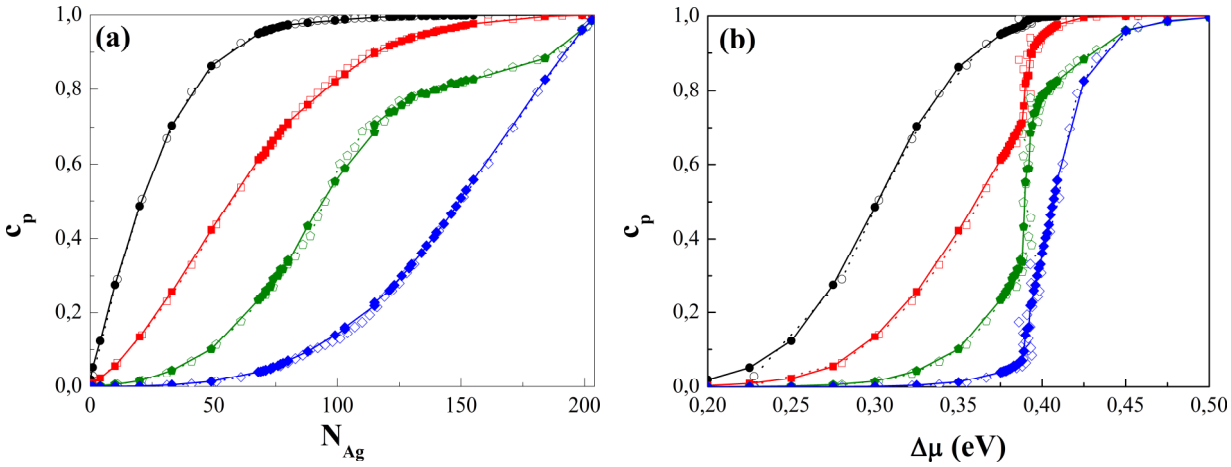


Figure 5.1 *Comparaison des isothermes obtenues à T = 300 K dans les ensembles canonique (pointillés et symboles vides) et p-GC (traits continus et symboles pleins) pour chaque type de site de la coquille de l'agrégat (PW_{405}). Sommets (S, ○), arêtes (A, □), facettes (100) (F(100), ⬠) et facettes (111) (F(111), ◊). Les simulations sont effectuées avec 2.10^5 macropas MC pour chaque valeur croissante de $\Delta\mu$ ou de N_{Ag} (pas en $\Delta\mu$: 25 meV, pas en N_{Ag} : 10). Ces pas sont raffinés autour de la plage de $\Delta\mu$ compris entre 375 et 409 meV dans l'ensemble p-GC (correspondant à N_{Ag} compris entre 68 et 155) ou pour N_{Ag} compris entre 72 et 160 dans l'ensemble canonique. Les isothermes sont alors calculées avec 10^6 macropas MC et un pas en $\Delta\mu$ de 1 meV (en p-GC) ou un pas en N_{Ag} de 3 (en canonique).*

La **figure 5.1a** montre que les isothermes obtenues dans les deux ensembles sont pratiquement confondues sur toute la plage de N_{Ag} correspondant au remplissage de la coquille en argent. On note cependant un léger écart sur la plage de N_{Ag} compris entre 80 et 110, cet écart étant surtout visible sur l'isotherme des facettes (100) et, dans une moindre

mesure, sur celle des facettes (111). Remarquons de plus que cette plage en N_{Ag} correspond globalement à celle où se produit la transition structurale dans l'ensemble canonique (cf. **§ 4.2.3**), i.e. là où a lieu la variation rapide des angles des facettes (100) en fonction de N_{Ag}, cf. **fig. 4.6**.

La représentation en $\Delta\mu$ apporte des informations supplémentaires importantes : il apparaît ainsi une plage en $\Delta\mu$ (vers $\Delta\mu \approx 390 \pm 5$ meV) pour laquelle les isothermes sont quasiment verticales dans l'ensemble p-GC. Dans cet ensemble, nous avons vérifié que les isothermes sont continues et réversibles, même dans cette partie quasi-verticale, du moment que le nombre de macropas MC est suffisamment élevé et que le balayage en $\Delta\mu$ se fait avec un pas fin. L'isotherme pour laquelle la partie quasi-verticale est la plus marquée est très nettement celle des facettes (100), suivie de celle des arêtes et dans une moindre mesure des facettes (111). Pour les sommets, cette partie quasi-verticale de l'isotherme n'est pas vraiment visible du fait que la concentration est déjà très proche de 1 au voisinage de $\Delta\mu = 390$ meV.

Comme dans la représentation en N_{Ag}, les isothermes entre les deux ensembles thermodynamiques sont pratiquement confondues sauf au voisinage de $\Delta\mu = 390$ meV. Alors que les isothermes dans l'ensemble p-GC sont quasiment verticales dans cette plage, les isothermes dans l'ensemble canonique semblent montrer une forme en « S », surtout visible là encore pour l'isotherme des facettes (100). Rappelons néanmoins que le calcul de $\Delta\mu$ dans l'ensemble canonique se fait par l'intermédiaire de la méthode de Widom et qu'il peut sembler audacieux d'accorder du crédit à cette forme en « S » au vu de la dispersion observée et de la faible amplitude du « S ». Nous verrons cependant par la suite que ce « S » est réellement présent dans les isothermes de l'ensemble canonique, en particulier grâce à sa dépendance avec la température. C'est en fait un beau succès de la méthode de Widom appliquée aux agrégats que d'avoir pu le mettre ainsi en évidence. Du fait que le « S » apparaît dans l'ensemble canonique et non dans l'ensemble p-GC dans la représentation en $\Delta\mu$, il correspond à la plage en N_{Ag} où les isothermes dans les ensembles canonique et p-GC montrent un léger écart (**figure 5.1a**) et donc également à la plage de la transition structurale déjà décrite dans l'ensemble canonique dans le chapitre précédent.

A ce stade, nous pouvons conclure que les isothermes de concentration (ou chimiques dans un langage plus imagé) semblent montrer de petites différences entre les deux ensembles

thermodynamiques dans la plage où les facettes (100) présentent une transition structurale dans l'ensemble canonique. Il est donc opportun de détailler l'évolution structurale dans les deux ensembles au moyen des isothermes angulaires définies comme la variation des angles (θ_1, θ_2) des facettes (100) en fonction soit de N_{Ag} (**fig. 5.2a**), soit de $\Delta\mu$ (**fig. 5.2b**).

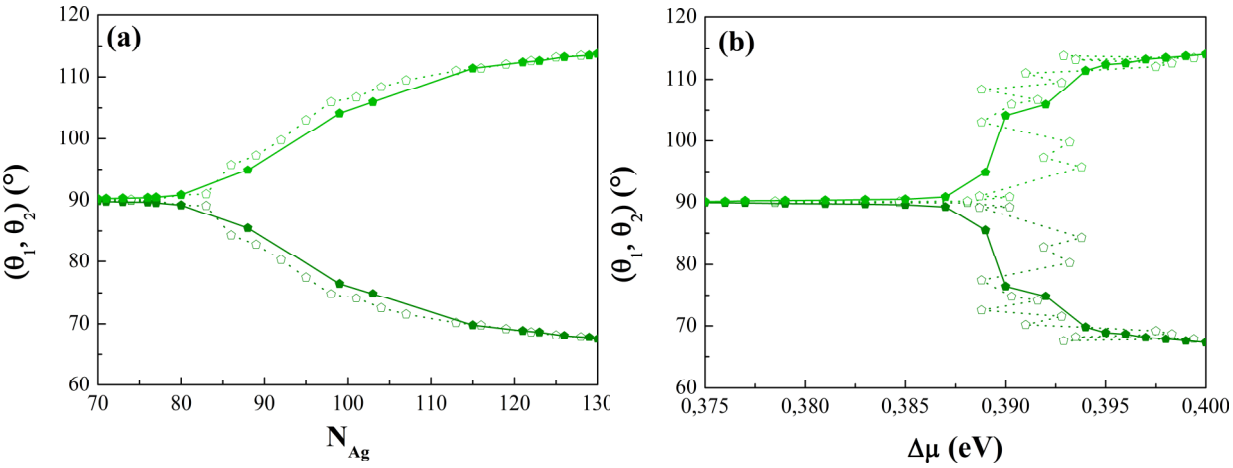


Figure 5.2 *Comparaison des isothermes angulaires à T = 300 K pour l'ensemble des facettes (100) en fonction de N_{Ag} (a) ou de $\Delta\mu$ (b) dans l'ensemble canonique (pointillés et symboles vides) et p-GC (traits continus et symboles pleins) avec 10^6 macropas MC. Les angles aigus sont tracés en vert foncé et les angles obtus en vert clair.*

En fonction de N_{Ag}, les isothermes angulaires dans l'ensemble p-GC sont très proches de celles obtenues dans l'ensemble canonique qui ont déjà été montrées dans le chapitre précédent (**fig. 4.6**). On remarque néanmoins une légère différence dans la plage de N_{Ag} compris entre 85 et 115, l'écart par rapport à 90° étant plus prononcé dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC (**fig. 5.2a**). Dans la représentation en fonction de $\Delta\mu$ (**fig. 5.2b**), le zoom effectué sur l'échelle des abscisses par rapport à l'isotherme de concentration de la **fig. 5.1a** permet d'illustrer très clairement la forme en S de l'isotherme angulaire dans l'ensemble canonique, alors qu'on observe une courbe monotone dans l'ensemble p-GC. En dehors de cette plage étroite en $\Delta\mu$ centrée autour de 390 meV et qui correspond à la variation rapide des angles, les isothermes angulaires sont identiques entre les deux ensembles.

Outre la représentation des isothermes angulaires en fonction de N_{Ag} ou de $\Delta\mu$, il est intéressant de porter la variation des angles des facettes (100) en fonction de la concentration de ces facettes pour pouvoir faire le lien avec les surfaces infinies de même orientation. Ainsi,

la **figure 5.3** présente les isothermes angulaires obtenues dans les deux ensembles en fonction de c_{F100}.

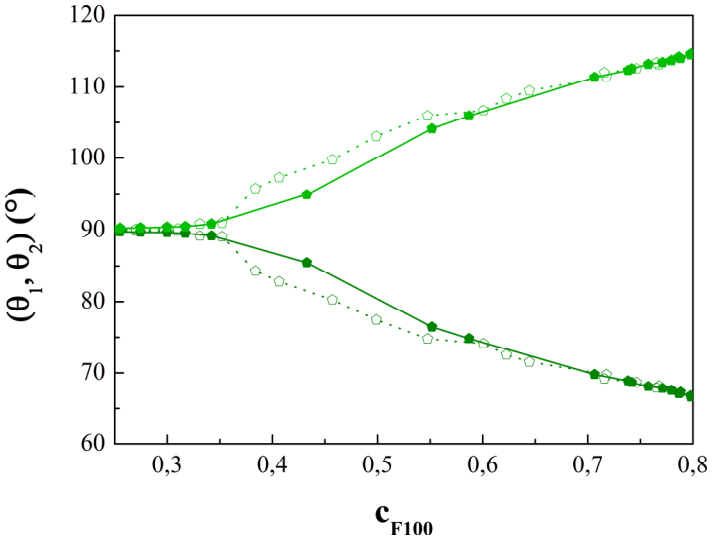


Figure 5.3 *Comparaison des isothermes angulaires à T = 300 K pour l'ensemble des facettes (100) en fonction de c_{F100} obtenues dans les ensembles canonique (pointillés et symboles vides) et p-GC (traits continus et symboles pleins) avec 10^6 macropas MC. Les angles aigus sont tracés en vert foncé et les angles obtus en vert clair.*

La déviation par rapport à la structure carrée apparaît vers $c_{F100} \approx 0{,}35$, valeur qui coïncide avec l'apparition d'un écart entre les isothermes des deux ensembles. Cet écart disparaît vers $c_{F100} \approx 0{,}7$, valeur pour laquelle les angles aigus et obtus valent respectivement 70° et 110°. La limite d'instabilité structurale de la phase carrée est donc très voisine entre facette (100) et surface infinie, cette dernière étant, rappelons-le, obtenue vers $c_{100} \approx 0{,}3$ (cf. **§ 1.2.2**). Quant au lien entre la borne supérieure de la transition de phase de la surface infinie (0,85) et la valeur correspondant à la disparition de l'écart entre isothermes des ensembles canonique et p-GC pour les facettes (0,7), nous verrons ce qu'il convient d'en penser à la fin de ce chapitre. En ce qui concerne les angles, remarquons que les valeurs de 60° et 120° observées pour la surface infinie quand elle est pure en argent sont pratiquement atteintes pour les facettes (100) quand la coquille devient pure en argent et que le cœur reste pur en cuivre, i.e. pour $N_{Ag} = 204$ (cf. **figure 4.6**). A notre connaissance, il n'existe malheureusement pas de mesure des angles en fonction de la concentration superficielle pour la surface infinie, mesure qui permettrait une comparaison plus exhaustive avec le comportement des facettes. Rappelons qu'une telle mesure pourrait se déduire de la connaissance de la variation de la périodicité de la surtructure avec la concentration de surface.

La suite de ce chapitre sera principalement consacrée à élucider l'origine des différences entre ensembles canonique et p-GC et à détailler la signification physique de la forme en « S » des isothermes chimique et angulaire dans l'ensemble canonique dans la représentation en $\Delta\mu$.

5.1.2 Bistabilité structuro-chimique collective dans l'ensemble p-GC

Pour analyser l'origine de la variation abrupte des isothermes chimique et angulaire des facettes (100) en fonction de $\Delta\mu$ dans l'ensemble p-GC (cf. **figs 5.1b** et **5.2b**), nous représentons **figure 5.4** l'évolution de la concentration d'une facette (100) particulière (**fig. 5.4a**), ainsi que celle de l'ensemble des facettes (100) (**fig. 5.4c**), en fonction du nombre de macropas Monte Carlo (PMC) pour une valeur de $\Delta\mu$ se trouvant au milieu de la plage de variation abrupte ($\Delta\mu$ = 390 meV, correspondant à $c_{F100} \approx 0{,}5$).

On observe des oscillations entre deux états, l'un centré autour de $c_{F100} \approx 0{,}3$ et l'autre autour de $c_{F100} \approx 0{,}7$. Ce type de comportement indique une bistabilité, appelée également équilibre dynamique (ED), qui se traduit par des fluctuations de la concentration entre un état riche en cuivre et un état riche en argent. Cet équilibre dynamique est collectif, en ce sens qu'il affecte simultanément l'ensemble des facettes (100), comme le montre la synchronisation des basculements pour une facette (100) particulière (**fig. 5.4a**) et pour l'ensemble des facettes (100) (**fig. 5.4c**).

Cet équilibre dynamique chimique se double d'un équilibre dynamique structural comme le montre l'évolution des angles d'une facette (100) particulière (**fig. 5.4b**) et de l'ensemble des facettes (100) (**fig. 5.4d**) en fonction du nombre de macropas Monte Carlo. Les variations de concentration sont parfaitement corrélées avec les variations structurales, les facettes (100) adoptant une structure en losange (angles de 70° et 110°) dans leur état riche en argent et gardant la structure carrée usuelle (angles de 90°) dans leur état riche en cuivre (**fig. 5.4**). De plus, on observe quelques inversions de l'orientation des losanges, que l'on pourrait nommer changements de polarisation, ayant pour signature un échange collectif entre angles obtus et aigus qui affecte l'ensemble des facettes (cf. **figs. 5.4b – 5.4d**, pour N_{PMC} compris entre 6.10^5 et 8.10^5). La **figure 5.5** montre des configurations instantanées de la coquille dans le régime d'équilibre dynamique, illustrant bien le fait que la structure des facettes (100) est carrée dans l'état riche en cuivre (**fig. 5.5a**) et losange dans l'état riche en Ag (**fig. 5.5b**). Mentionnons que l'observation de ce comportement des facettes (100) par L. Delfour *et al.* **[2]** a constitué le point de départ de la présente étude.

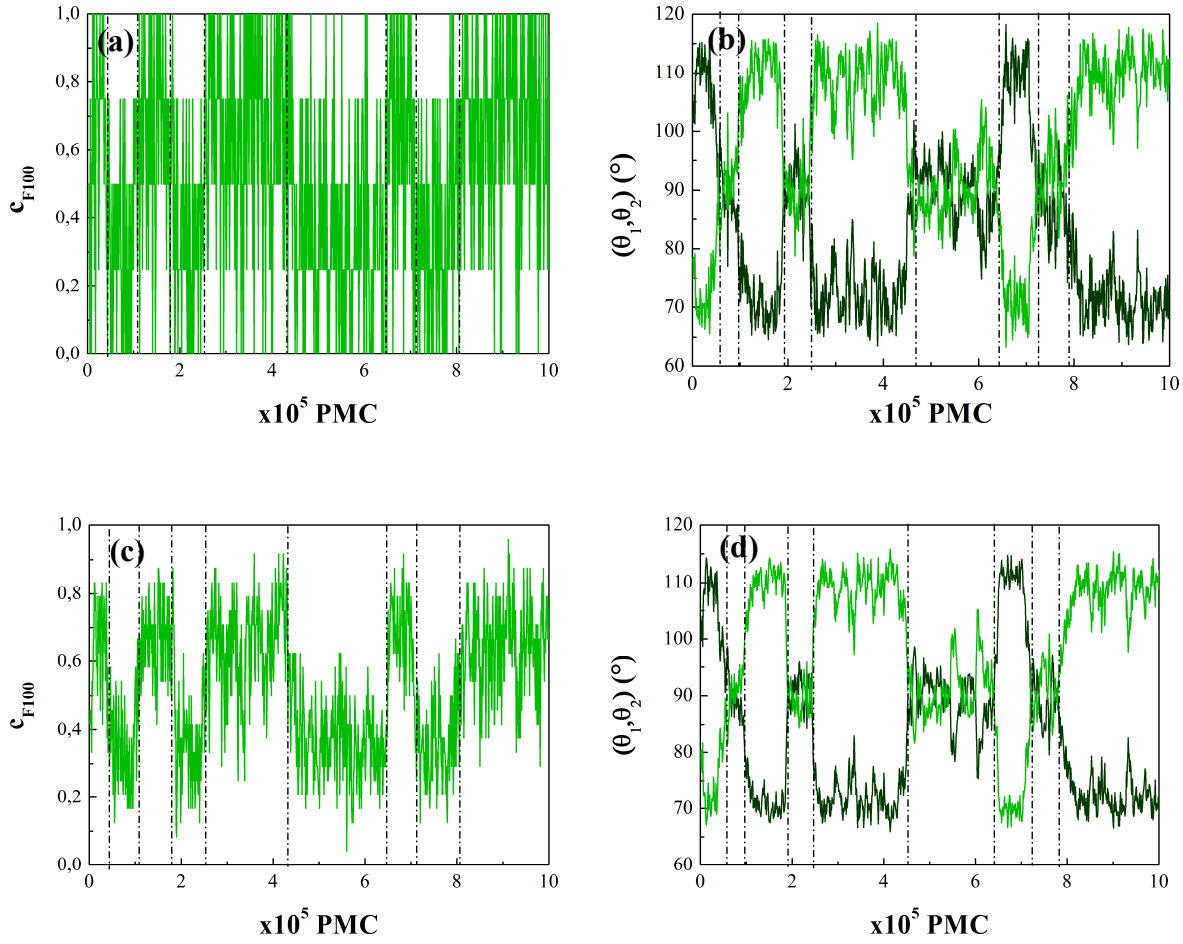


Figure 5.4 *Evolution de la concentration et des angles à T = 300 K en fonction du nombre de macropas Monte Carlo (PMC) pour une facette (100) particulière ((a) et (b)) et pour l'ensemble des facettes (100) ((c) et (d)) obtenue dans l'ensemble p-GC pour Δμ = 390 meV (correspondant à $c_{F100} \approx 0,5$). Les tiretés verticaux séparent les plages où les facettes (100) sont carrées et riches en cuivre de celles où elles sont en losange et riches en argent.*

(a) (b)

Figure 5.5 *Deux configurations instantanées de l'agrégat montrant les facettes (100) dans leur état riche en cuivre avec une structure carrée (a) et dans leur état riche en argent avec une structure losange (b). Les atomes de cuivre sont représentés en jaune et ceux d'argent en gris. Configurations issues des simulations MC décrites dans la* ***figure 5.4****.*

L'équilibre dynamique décrit ci-dessus correspond à des basculements de l'ensemble des 6 facettes (100). Pour l'observer, il faut naturellement que la barrière énergétique entre les deux états soit suffisamment basse pour pouvoir être franchie durant les simulations Monte Carlo. Si la barrière est trop haute, l'équilibre dynamique est alors remplacé par un cycle d'hystérésis, le système restant dans un des deux états sur toute la durée de la simulation. Cycle d'hystérésis ou équilibre dynamique sont donc deux signatures d'une même topologie du paysage d'énergie libre de l'agrégat, à savoir l'existence de deux minima d'énergie libre.

Il est possible de caractériser l'équilibre dynamique au moyen des densités d'états configurationnels (DEC), *n(c)*. Par définition, *n(c).dc* représente le nombre d'états (normalisé) pour lesquels la concentration est comprise entre *c* et *c+dc* au cours de la simulation Monte Carlo. Pour une facette (100) donnée, la concentration instantanée ne peut prendre que cinq valeurs : 0, 0,25, 0,5, 0,75 et 1 du fait qu'il n'y a que 4 atomes par facette : il ne peut donc y avoir au plus que 5 pics dans la DEC correspondante (**fig. 5.6a**). La DEC pour l'ensemble des six facettes (100) comprend, elle, 25 pics (**fig. 5.6c**) et la présence de deux maxima (autour de c_{F100} = 0,35 et 0,70) dans le régime d'équilibre dynamique indique clairement une bistabilité entre ces deux états. On peut également représenter les DEC angulaires (avec une définition équivalente à celle des DEC portant sur la concentration des facettes (100)), tant pour une facette particulière que pour l'ensemble des facettes (100). Ces DEC, montrées **figures 5.6b** et **5.6d**, présentent trois maxima : celui à $\theta = 90°$ correspond à la structure carrée, alors que les deux autres, proches de 70° et 110°, correspondent à la structure losange. La **figure 5.6** illustre le fait que les DEC angulaires sont plus aptes à distinguer une bimodalité que les DEC portant sur les concentrations, ceci étant particulièrement marqué pour les DEC relatives à une facette particulière. Ceci vient du fait que les fluctuations de concentration autour de chaque état peuvent se recouvrir et donner ainsi un poids important dans la zone comprise entre les deux maxima. A l'extrême, cela peut dissimuler une bimodalité comme dans le cas de la DEC attachée à la concentration d'une facette (**fig. 5.6a**), où le maximum observé pour c_{F100} = 0,5 provient en fait du recouvrement des deux états à cette concentration.

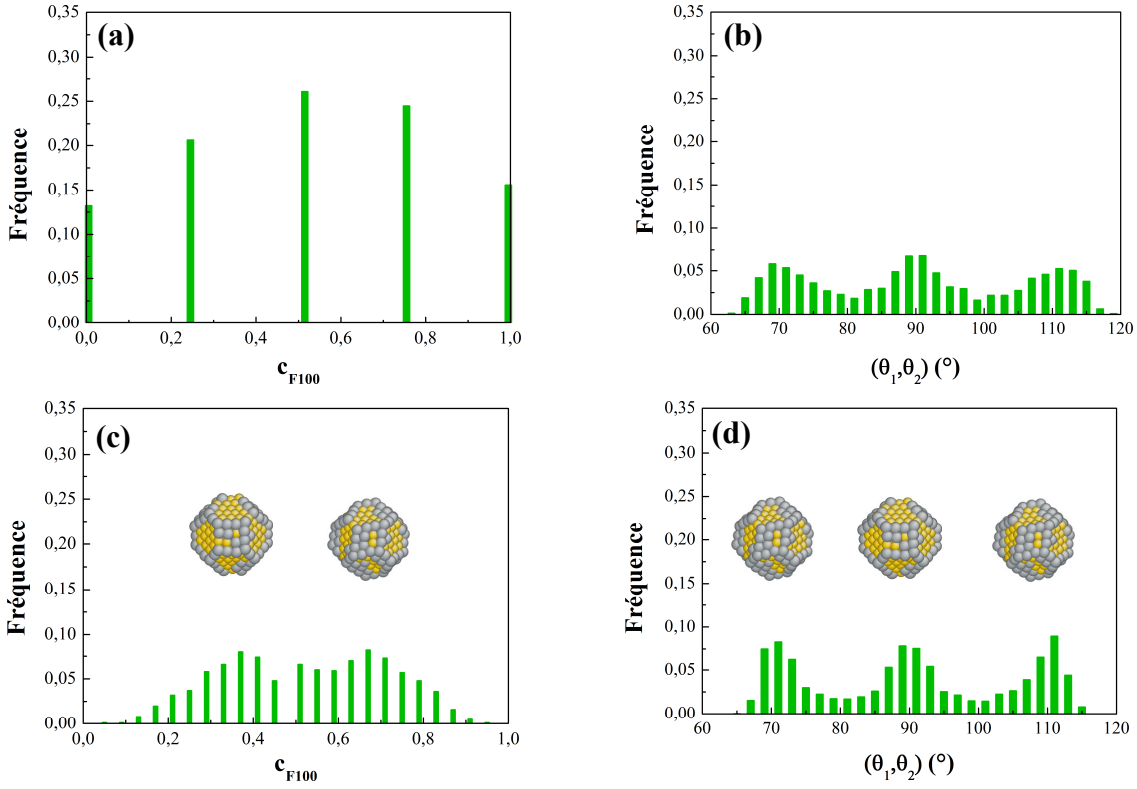


Figure 5.6 *DEC des concentrations et des angles obtenues à T = 300 K pour une facette (100) particulière ((a) et (b)) et pour l'ensemble des facettes (100) ((c) et (d)) dans l'ensemble p-GC pour $\Delta\mu$ = 390 meV (correspondant à $c_{F100} \approx 0.5$). Les calculs sont menés sur 10^6 macropas PMC. Des configurations instantanées associées à chacun des maxima dans les DEC sont montrées en (c) et (d).*

Si la **figure 5.4** montre que basculements chimiques et structuraux sont très bien corrélés entre eux dans le domaine de l'équilibre dynamique dans l'ensemble p-GC, on peut se poser la question de la corrélation entre concentration des facettes et valeur des angles dans les configurations instantanées, en dehors même des basculements. La **figure 5.7** permet de répondre à cette question au moyen de cartes qui reportent la valeur instantanée des angles des facettes (100) en fonction de la valeur instantanée de leur concentration, ces quantités étant moyennées sur l'ensemble des facettes (100). Ces cartes sont obtenues à partir des évolutions des angles et de la concentration des facettes (100) en fonction du nombre de macropas MC par élimination de la variable «nombre de macropas Monte Carlo». Nous montrons ces cartes pour différentes valeurs de $\Delta\mu$ encadrant la plage d'apparition de l'équilibre dynamique. Ces figures montrent les différents points suivants :

– En dehors de la plage de l'équilibre dynamique, on observe un seul état, soit l'état pauvre en argent de structure carrée (valeur des angles fluctuant autour de 90°),

(**fig. 5.7a**), soit l'état riche en argent de structure losange, les angles augmentant légèrement avec la concentration (**fig. 5.7d**).

– Il n'y a pratiquement aucun recouvrement entre ces deux états concernant les variables angulaires, les valeurs seuils permettant de séparer les deux états étant voisines de 80° et de 100° respectivement pour les angles aigus et obtus (cf. **figs. 5.7a – 5.7d**). Il en va autrement pour la concentration. Pour cette quantité, on observe que les deux états ont une petite plage de recouvrement centrée sur c_{100} = 0,5. Ceci explique pourquoi les DEC ont un aspect bi- ou tri-modal plus marqué en angle qu'en concentration (cf. **fig. 5.6**).

– Dans la plage de l'équilibre dynamique, on observe la superposition des deux états, avec une diminution du poids de l'état carré riche en cuivre au profit de celui de l'état losange riche en argent au fur et à mesure que $\Delta\mu$ augmente (cf. **figs. 5.7b – 5.7c**)**.** On peut donc délimiter précisément la plage d'existence de l'équilibre dynamique qui commence à être visible pour $\Delta\mu$ = 387 meV (N_{Ag} = 80), **figure 5.7b**, et a disparu pour $\Delta\mu$ = 394 meV (N_{Ag} = 115), **figure 5.7d**.

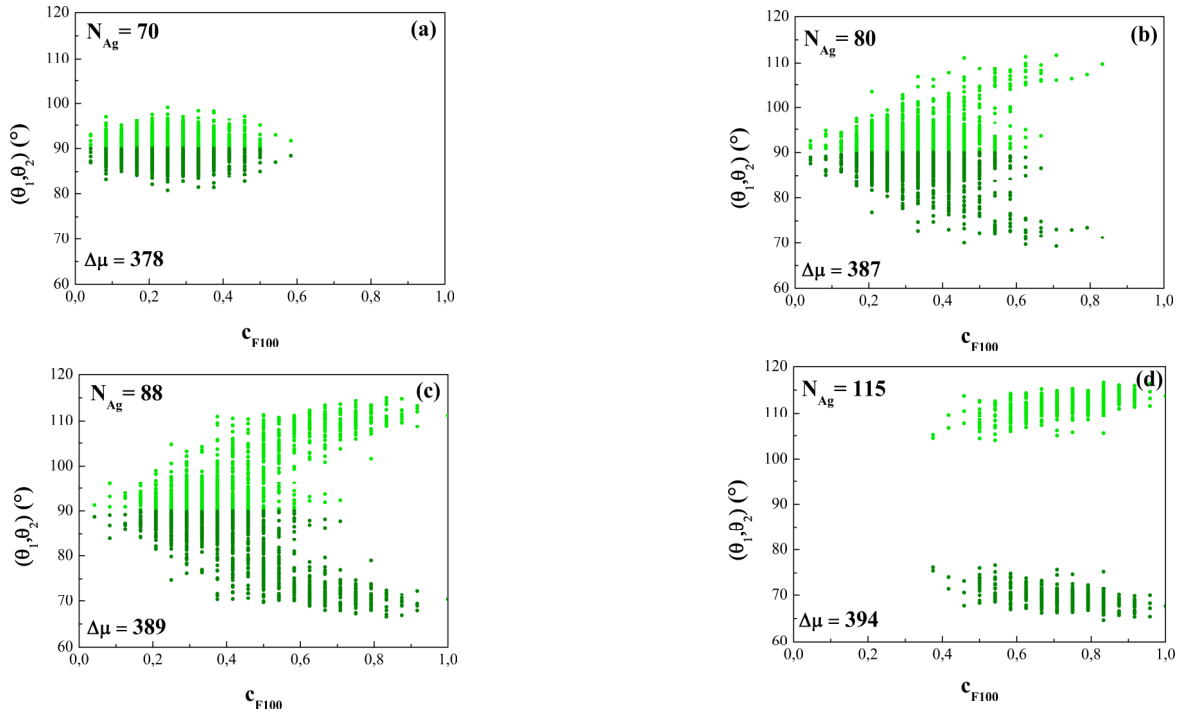


Figure 5.7 *Cartes reportant les valeurs instantanées des angles aigus (vert foncé) et obtus (vert clair) des facettes (100) en fonction de la valeur instantanée de la concentration de ces facettes obtenues dans l'ensemble* p-GC *à T = 300 K. Les valeurs instantanées sont moyennées sur l'ensemble des six facettes (100). Chaque carte correspond à la valeur de Δμ indiquée (en meV), la valeur moyenne correspondante de N_{Ag} étant également mentionnée.*

Pour pouvoir quantifier le poids des deux états et une éventuelle variation de leurs caractéristiques (concentration et angles) en fonction de $\Delta\mu$ (ou de N_{Ag}), nous avons tiré parti du moindre recouvrement en angle qu'en concentration entre ces états (cf. remarque ci-dessus). Nous avons donc défini l'état 1 (riche en cuivre et de structure carré) par des angles compris entre 80° et 100° et l'état 2 (riche en Ag et de structure losange) par des angles n'appartenant pas à l'intervalle précédent. Pour une valeur de $\Delta\mu$ donnée, il est alors possible de déterminer le poids de l'état 2, $\alpha(\Delta\mu)$, défini comme le rapport du nombre de configurations dans l'état 2 sur le nombre total de configurations explorées lors d'une simulation MC (**figure 5.8a**).

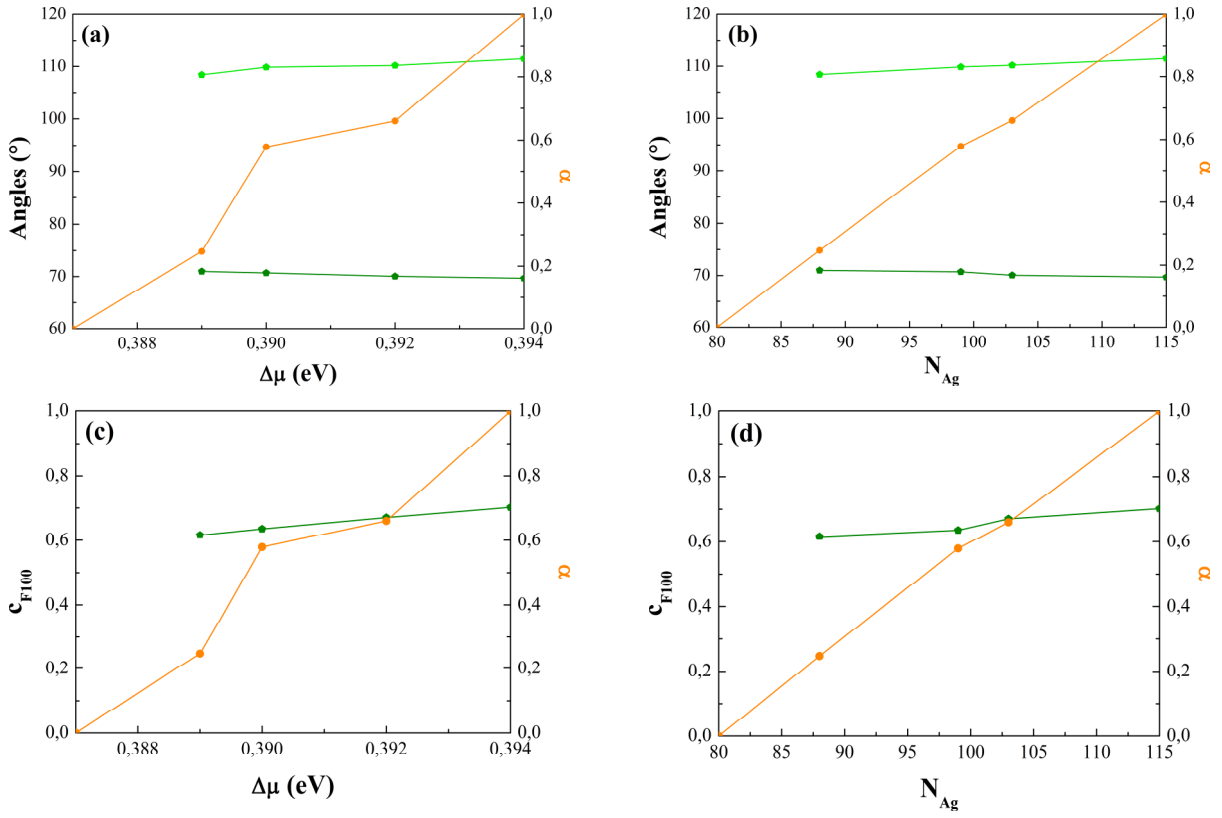


Figure 5.8 *Evolution des angles aigus (vert foncé) et obtus (vert clair) des facettes (100) dans l'état 2 (riche en Ag et de structure losange), ainsi que de leur concentration, en fonction de Δμ (a, c) et de N_{Ag} (b, d). L'évolution du poids de cet état, α, est également indiquée (en orange, échelle de droite). Les simulations sont effectuées dans l'ensemble p-GC à T = 300 K avec 10^6 macropas MC.*

La **figure 5.8a** indique une variation pratiquement linéaire de α avec $\Delta\mu$. Cette variation nous permet de délimiter précisément le domaine de l'équilibre dynamique, i.e. pour $\Delta\mu$ compris entre 387 et 394 meV. Avec le critère de séparation des états décrit ci-dessus,

nous pouvons également suivre les caractéristiques de chaque état durant tout le régime d'équilibre dynamique. Ainsi, les **figure 5.8a-b** indiquent que les angles dans l'état 2 (structure losange) varient faiblement, leur légère variation avec $\Delta\mu$ (ou N_{Ag}) ayant une pente identique à celle observée au-delà du domaine de l'ED. Quant aux angles de l'état 1, ils restent constants, égaux à 90°. Concernant les concentrations, on retrouve un comportement assez similaire : la concentration de l'état 1 reste quasiment constante durant tout le régime de l'ED (proche de 0,3) alors que celle de l'état 2 varie de façon pratiquement linéaire entre 0,6 et 0,7 sur la plage de l'ED (**figure 5.8c-d**).

A ce stade, il convient d'insister sur le fait que la variation continue des concentrations et des angles en fonction de $\Delta\mu$ (ou de N_{Ag}) dans l'ensemble p-GC dans le domaine de l'équilibre dynamique provient de l'effet de taille finie du système. Pour un système infini, on observerait une transition du premier ordre avec discontinuité de ces grandeurs pour une valeur critique $\Delta\mu_c$ correspondant à l'égalité des énergies libres des deux états. Pour un système infini, le facteur de Boltzmann, dans lequel la différence d'énergie ΔE entre les deux états est proportionnelle au nombre total d'atomes N (et tend donc vers l'infini quand $N \to \infty$), conduit au peuplement d'un seul état dès que $\Delta\mu \neq \Delta\mu_c$. Pour un système de taille finie, ΔE reste fini et il existe une (petite) plage en $\Delta\mu$ autour de $\Delta\mu_c$ sur laquelle les deux états ont des peuplements comparables. La continuité des isothermes chimique et angulaire dans ce régime d'équilibre dynamique est donc une manifestation de l'effet bien connu de taille finie qui adoucit une transition du premier ordre en en supprimant son caractère discontinu. Se pose naturellement la question de la détermination de la température critique sur laquelle nous reviendrons par la suite quand nous détaillerons l'évolution des isothermes avec la température.

Pour résumer cette étude dans l'ensemble p-GC, nous avons observé un équilibre dynamique collectif des facettes (100) qui correspond à des basculements de ces facettes entre deux états : l'un riche en cuivre ($c_{F100} \approx 0{,}3$) avec des facettes carrées, l'autre riche en argent ($c_{F100} \approx 0{,}7$) avec des facettes sous forme de losange. Le domaine d'existence de cet équilibre dynamique dans l'ensemble p-GC correspond à la plage en N_{Ag} où sont observées de légères différences entre les isothermes des ensembles canonique et p-GC.

Les résultats obtenus dans l'ensemble p-GC conduisent à se poser des questions sur les résultats obtenus dans l'ensemble canonique et exposés dans le chapitre précédent. En effet, dans l'ensemble p-GC, l'agrégat oscille entre deux états dans le domaine de l'équilibre

dynamique, la pondération entre les deux états évoluant avec $\Delta\mu$. Or, ces deux états correspondent à deux valeurs de N_{Ag}, respectivement 80 et 115 pour les états 1 et 2. Cela signifie que dans l'ensemble p-GC, le système n'explore pas (ou quasiment pas) de configurations instantanées ayant un nombre d'atomes d'argent compris entre ces deux valeurs, même si cette plage « interdite » est couverte en valeur moyenne de N_{Ag}. Or dans l'ensemble canonique, N_{Ag} est fixé et on est donc conduit à explorer la plage « interdite » (correspondant à N_{Ag} compris entre 80 et 115, soit c_{nom} compris entre 0,2 et 0,3) quand on explore l'ensemble des concentrations nominales. De ce point de vue, il ne semble pas très étonnant que les isothermes chimique et angulaire puissent différer entre les deux ensembles dans la plage « interdite » en N_{Ag}. L'objet de la prochaine section est donc de reconsidérer l'étude dans l'ensemble canonique à l'aune des résultats obtenus dans l'ensemble p-GC.

5.1.3 Evolution structuro-chimique dans l'ensemble canonique, comparaison avec l'ensemble p-GC

Dans la plage en N_{Ag} correspondant à l'équilibre dynamique dans l'ensemble p-GC, on peut se demander quelle va être la répartition des atomes d'argent sur les facettes (100) dans l'ensemble canonique. Observera-t-on des facettes riches en Ag et d'autres riches en Cu, les 6 facettes (100) présentant alors une structure démixée inter-facette ? Une autre possibilité est que les six facettes forment un ensemble homogène. A la question de la répartition des atomes de Cu et d'Ag sur ces facettes se couple celle de l'évolution structurale. Observe-t-on encore des oscillations individuelles ou collectives entre structures carrée et losange de facettes au sein d'un agrégat et comment se comparent les structures losange obtenues dans l'ensemble canonique à celles décrites précédemment dans l'ensemble p-GC ?

Pour répondre à ces questions, nous reprenons dans l'ensemble canonique les analyses développées dans l'ensemble p-GC en traçant l'évolution de la concentration et des angles des facettes (100) en fonction du nombre de macropas Monte Carlo, tant pour une facette (100) particulière que pour l'ensemble des 6 facettes (100) (**fig. 5.9)**. Les DEC correspondantes peuvent alors en être déduites (**fig. 5.10**).

La comparaison des **figures 5.9** (ensemble canonique) et **5.4** (ensemble p-GC), toutes les deux correspondant à $<c_{F100}> \approx 0{,}5$, montre clairement la différence fondamentale de comportement : la bistabilité observée dans l'ensemble p-GC est remplacée par une stabilité simple dans l'ensemble canonique. Ce résultat est très visible sur les courbes concernant l'ensemble des facettes (100), **figs. 5.9 c-d** et **5.4 c-d**, ainsi que sur les courbes angulaires pour une facette particulière, **figs. 5.9b** et **5.4b**. L'évolution de la concentration d'une seule facette

présente une différence moins marquée entre les deux ensembles, **figs. 5.9a** et **5.4a**, mais nous verrons qu'une analyse fine des DEC correspondantes sera également en faveur de la dualité : monomodalité dans le cas de l'ensemble canonique / bimodalité dans l'ensemble p-GC. L'évolution angulaire présentée **figs. 5.9 b-d** montre un certain nombre de tentatives d'inversion collective de polarisation, i.e. d'échange collectif entre angles aigus et angles obtus. Si toutes ces tentatives ont avorté dans la simulation présentée ici, il est cependant probable que ce type d'évènement puisse se produire à l'instar de ce qui est effectivement observé dans l'ensemble p-GC, cf. **figs. 5.4 b-d**. Remarquons néanmoins que dans ce dernier cas les changements de polarisation passent par l'intermédiaire d'une stabilisation de l'état carré, ce qui n'est pas le cas dans l'ensemble canonique.

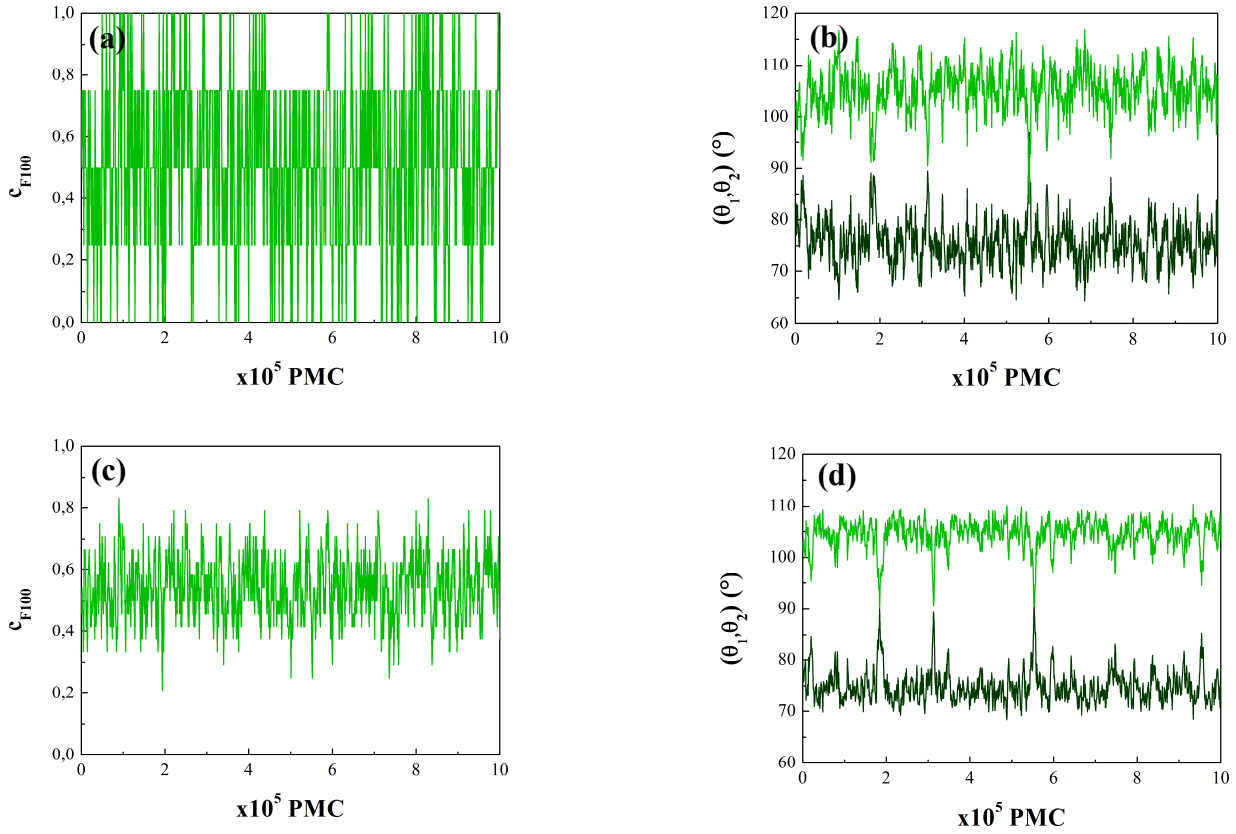


Figure 5.9 *Evolution de la concentration et des angles à T = 300 K en fonction du nombre de macropas Monte Carlo (PMC) pour une facette (100) particulière ((a) et (b)) et pour l'ensemble des facettes (100) ((c) et (d)) dans l'ensemble canonique pour* $N_{Ag} = 98$ *(correspondant à* $c_{F100} \approx 0,5$*).*

Les DEC présentées **fig. 5.10** confirment pleinement les conclusions présentées ci-dessus. La DEC portant sur la concentration de l'ensemble des facettes (**fig. 5.10c**) est clairement monomodale, contrairement à son équivalent dans l'ensemble p-GC (**fig. 5.6c**). De

même les DEC angulaires (**figs. 5.10b-d**) sont bimodales (angles aigus et obtus) et non plus trimodales (angles aigus et obtus + angle droit) comme dans l'ensemble p-GC (**figs. 5.6b-d**).

A la question posée au début de cette section sur l'existence d'oscillation individuelle ou collective entre structure carrée et losange au sein d'un agrégat, on peut donc répondre qu'il n'en existe pas dans l'ensemble canonique, toutes les facettes (100) adoptant une structure losange, dont les angles évoluent progressivement de 90° à 110°/70° au fur et à mesure que N_{Ag} augmente dans la « plage interdite », i.e. dans le domaine correspondant à l'ED dans l'ensemble p-GC. Ainsi, dans ce domaine, pour un même N_{Ag} (canonique) / $\langle N_{Ag} \rangle$ (p-GC), les isothermes chimiques et angulaires dans l'ensemble p-GC correspondent à la superposition de deux états : (c_{F100} = 0,3, θ = 90°) et (c_{F100} = 0,7, θ = 110°/70°) dont la pondération évolue avec $\langle N_{Ag} \rangle$, alors que dans l'ensemble canonique ces isothermes correspondent à un seul état pour lequel c_{F100} et θ évoluent continûment avec N_{Ag}.

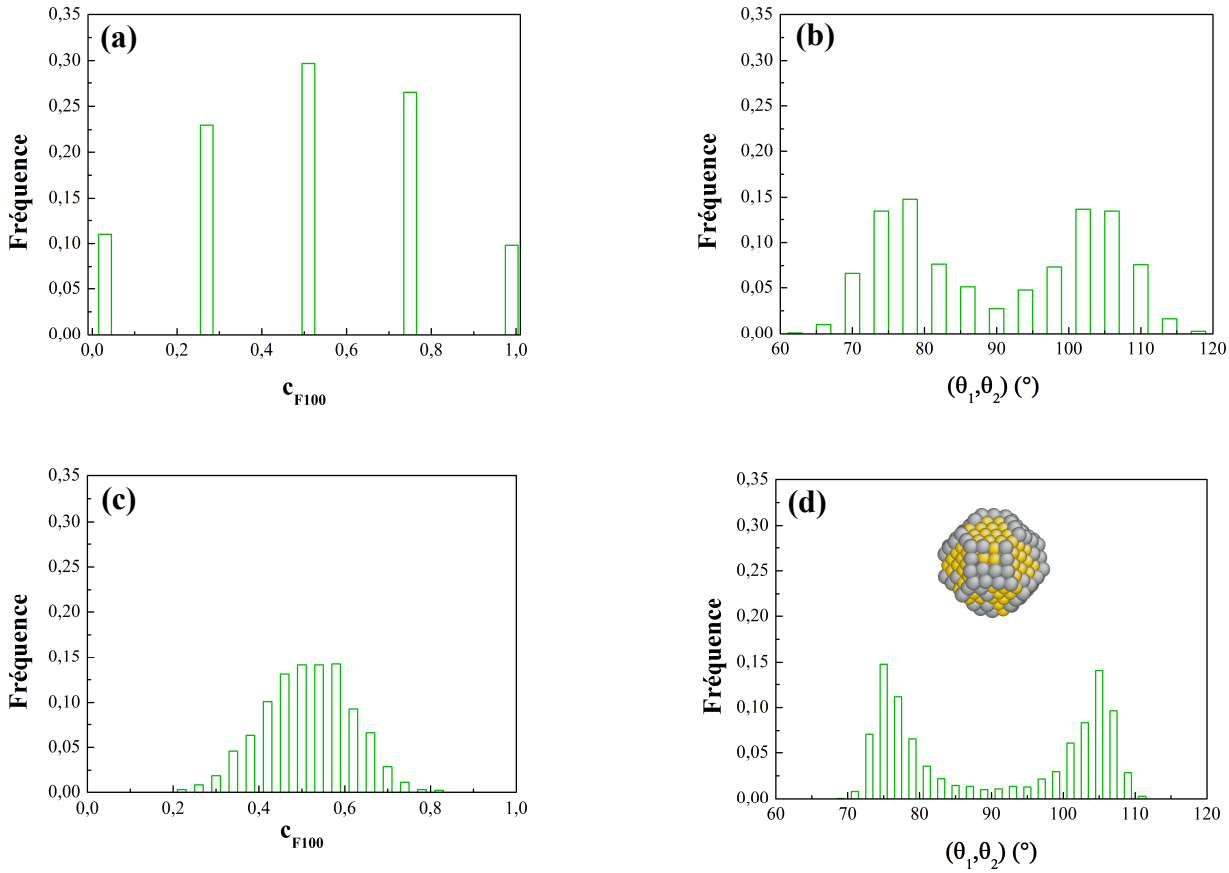


Figure 5.10 *DEC des concentrations et des angles à T = 300 K pour une facette (100) particulière ((a) et (b)) et pour l'ensemble des facettes (100) ((c) et (d)) obtenues dans l'ensemble canonique pour N_{Ag} = 98 (correspondant à $c_{F100} \approx 0,5$). Les calculs sont menés sur 10^6 macropas PMC. Une configuration instantanée associée aux pics de la DEC est montrée en (d).*

Reste le cas moins clair de l'évolution de c_{F100} pour une facette particulière, pour lequel on peut se demander si les DEC dans les ensembles p-GC et canonique sont réellement différentes. Derrière cette interrogation se pose la question initiale de savoir si on peut avoir, dans l'ensemble canonique, des facettes (100) riches en Cu et d'autres riches en Ag, chacune pouvant basculer d'un état à l'autre mais l'ensemble des facettes (100) gardant une concentration quasiment constante, comme le montre le caractère monomodal de la DEC portant sur la concentration **de l'ensemble des facettes (100)** (**figs. 5.9c** et **5.10c**).

Pour répondre à cette question, nous avons placé les DEC obtenues dans les deux ensembles thermodynamiques **pour une facette (100) particulière** en regard l'une de l'autre (**fig. 5.11**). Rappelons que dans l'ensemble p-GC, la DEC par facette est monomodale malgré la présence de l'ED, du fait du recouvrement des deux états (**figs. 5.6a** et **5.11b**). Ce recouvrement se traduit alors par un élargissement important de la DEC par facette. Dans l'ensemble canonique, la DEC est également monomodale mais beaucoup plus resserrée autour de la concentration moyenne (ici 0,5) (**figs. 5.10a** et **5.11a**). Cette caractéristique peut se quantifier en considérant le rapport de l'intensité du pic central sur l'intensité des pics des ailes (ou leur moyenne). On obtient ainsi une valeur d'environ 3,5 dans l'ensemble canonique et d'environ 2 dans l'ensemble p-GC. Ceci est donc en faveur d'une monomodalité accrue des DEC par facette dans l'ensemble canonique et donc d'une absence de bistabilité, aussi bien pour l'ensemble des facettes (100) que pour chacune d'entre elles. En d'autres termes, cela exclue la possibilité d'avoir une démixtion inter-facette dans l'ensemble canonique.

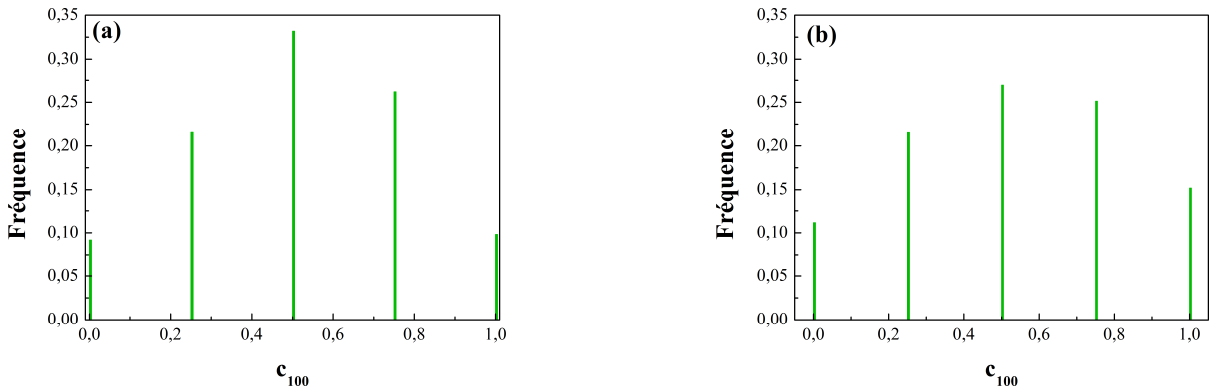


Figure 5.11 *Comparaison des DEC par facette (100) dans les ensembles canonique (a) et p-GC (b) pour une concentration $c_{F100} \approx 0,5$. Les simulations sont effectuées avec 10^6 macropas MC pour $N_{Ag} = 98$ dans l'ensemble canonique et $\Delta\mu = 390$ meV (correspondant à $N_{Ag} = 99$) dans l'ensemble p-GC. Pour améliorer la statistique, la figure montre la DEC par facette calculée comme moyenne des DEC obtenues sur chacune des 6 facettes (100), à ne pas confondre naturellement avec la DEC portant sur la concentration moyenne de l'ensemble des 6 facettes !*

Pour résumer cette section, nous pouvons en souligner les résultats principaux de la manière suivante :

Dans une gamme en concentration nominale comprise entre 0,2 et 0,3, nous observons une distribution bimodale de la structure et de la concentration des facettes (100) dans l'ensemble p-GC. En revanche, dans l'ensemble canonique, une distribution monomodale est observée avec une évolution continue de la structure et de la concentration de ces facettes en fonction de la concentration nominale.

D'un point de vue expérimental, ces résultats relatifs aux deux ensembles thermodynamiques ont la traduction suivante :

- soit on considère un ensemble d'agrégats (de même taille !) en équilibre mutuel ou en équilibre avec un réservoir (pression de vapeur, …). Cette réalisation de l'ensemble p-GC doit conduire à l'apparition de deux classes d'agrégats, l'une pour laquelle les facettes (100) sont carrées et riches en cuivre, l'autre pour laquelle ces facettes sont en losange (avec des angles égaux à 70°/110°) et riches en argent. La proportion des deux classes d'agrégat dépend alors du réservoir ou de la concentration nominale de l'ensemble de ces agrégats en équilibre mutuel. On peut également parler de démixtion inter-agrégat au niveau des facettes (100).

- soit on considère un agrégat isolé (ou un ensemble d'agrégats isolés) de concentration nominale fixée. Ces agrégats isolés de concentration fixée auront alors des facettes (100) identiques, ayant une forme losange dont les angles varient continûment avec la concentration nominale.

Nous allons maintenant aborder ce qui constitue sans doute la partie la plus originale de ce travail, à savoir l'analyse du comportement des facettes (100) grâce à l'approche duale (**cf. § 2.4.1**). Cette approche, qui repose sur l'analyse des résultats des simulations Monte Carlo à l'aide d'un formalisme sur réseau traité en champ moyen, va nous permettre de déterminer les forces motrices responsables de cette transition structuro-chimique et de montrer la cohérence entre les résultats obtenus dans les deux ensembles thermodynamiques.

5.2 Apport d'une analyse en champ moyen

5.2.1 L'enthalpie libre de permutation, une grandeur clé

A l'aide de l'approche duale, l'enthalpie de permutation sur un site p, ΔG_p^{perm}, peut être déduite des concentrations c_p issues des simulations Monte Carlo, $\Delta\mu$ étant connu (**Eq. 2.48**). L'obtention de ΔG_p^{perm} dans ce formalisme est donc immédiate dans l'ensemble p-GC, où $\Delta\mu$ est une donnée d'entrée, mais demande le calcul de $\Delta\mu$ dans l'ensemble canonique (par la méthode de Widom dans le cas présent). Dans un premier temps, nous allons détailler les résultats obtenus pour ΔG_{F100}^{perm}. Comme pour les différentes représentations des isothermes, une fois $\Delta G_{F100}^{perm}(\Delta\mu)$ connu, il est naturellement possible de représenter ΔG_{F100}^{perm} en fonction de N_{Ag}, voire également en fonction de c_{F100}.

La **figure 5.12** montre ainsi les courbes $\Delta G_{F100}^{perm}(N_{Ag})$, $\Delta G_{F100}^{perm}(\Delta\mu)$ et $\Delta G_{F100}^{perm}(c_{F100})$ dans les deux ensembles thermodynamiques. Du fait que ces courbes sont directement déduites des isothermes, on retrouve la conclusion citée pour celles-ci, à savoir que les résultats sont très similaires dans les deux ensembles, excepté dans le domaine correspondant à l'équilibre dynamique de l'ensemble p-GC, à savoir pour N_{Ag} compris entre 80 et 115, ou pour $\Delta\mu$ compris entre 0,385 eV et 0,395 eV, ou encore pour c_{F100} compris entre 0,3 et 0,7. Dans ce domaine, on observe une légère déviation entre les valeurs obtenues dans les deux ensembles, déviation qui peut paraître minime mais dont nous verrons l'importance conceptuelle par la suite.

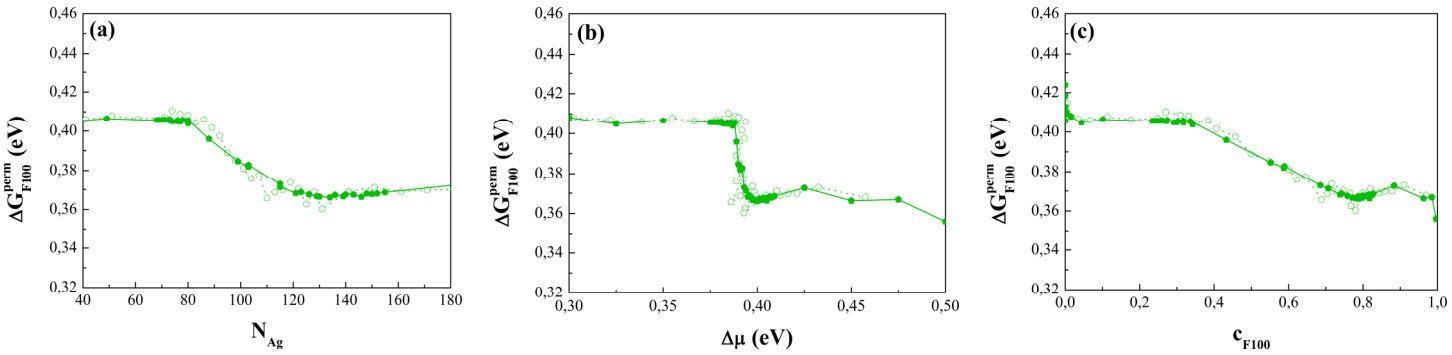


Figure 5.12 *Enthalpie libre de permutation pour les facettes (100) ΔG_{F100}^{perm} en fonction de N_{Ag} (a), $\Delta\mu$ (b) et c_{F100} (c) obtenue à partir des simulations MC dans les ensembles canonique (pointillés et symboles vides) et p-GC (traits continus et symboles pleins) à 300 K.*

Remarquons dès à présent que l'application de la formule de champ moyen (**Eq. 2.38**) n'est justifiée en fait que dans le cas d'un équilibre simple et non en présence d'un équilibre dynamique. Dans ce dernier cas, **l'équation (2.38)** doit être appliquée séparément pour les deux états, ce qui conduit à prolonger les deux valeurs de ΔG_{F100}^{perm} bordant le régime de bistabilité sur toute la plage d'existence de celle-ci. Dans la **figure 5.12**, nous avons néanmoins fait le choix de représenter dans le domaine bistable de l'ensemble p-GC une valeur moyenne de ΔG_{F100}^{perm}, déduite de la valeur de c_{F100}, suivant en cela ce que ferait un expérimentateur qui n'aurait pas accès à la connaissance ou non de l'existence de la bistabilité. Nous obtenons alors une variation linéaire de ΔG_{F100}^{perm} entre les deux valeurs de part et d'autre du régime de bistabilité (**figure 5.12** pour l'ensemble p-GC). Une telle linéarité peut paraître surprenante, du fait que la fonction exponentielle apparaissant dans la **formule (2.38)** est loin d'être linéaire. Nous montrons dans l'**annexe A** que cela est dû à la validité d'un développement limité au 1er ordre de la fonction exponentielle, développement valable à 300 K mais plus à très basse température. Pour conclure cette discussion, retenons que ΔG_{F100}^{perm} est partout bien défini dans l'ensemble canonique, alors que sa définition dans la plage de bistabilité de l'ensemble p-GC cache une prise de moyenne qui peut ne plus être justifiée à basse température.

La caractéristique essentielle de ΔG_{F100}^{perm} est d'être quasiment constant, excepté sur la plage décrite ci-dessus (que nous nommerons par la suite « plage de bistabilité », ce qui est un abus de langage car il n'y a bistabilité que dans l'ensemble p-GC et non dans l'ensemble canonique). Dans cette plage, on observe une forte décroissance d'environ 50 meV. Nous reviendrons par la suite sur la cohérence entre ces valeurs et celles pouvant être calculées directement à 0 K, comme celles présentées dans le **chapitre 4** dans les deux limites infiniment diluées. Pour l'instant, nous allons discuter la signification physique du caractère quasi constant de ΔG_{F100}^{perm} en dehors de la plage de bistabilité et de sa forte décroissance dans cette plage.

Nous avons vu dans le **chapitre 2** que l'enthalpie de permutation sur un site p dépend des concentrations des sites q via les interactions d'alliage V_{pq} (**Eqs. 2.39 – 2.41, § 2.4.1**). Ce résultat, obtenu dans le cadre d'un simple modèle d'Ising, permet de relier le caractère quasi constant de ΔG_{F100}^{perm} à une valeur pratiquement nulle des V_{pq}, où p représente un site de facette (100). En effet, ΔG_{F100}^{perm} reste constant sur des plages où on observe des variations de la concentration des sommets, des arêtes, des facettes (100) et (111), soit simultanément, soit

successivement, et il est difficile d'imaginer des compensations pratiquement totales entre les variations induites sur ΔG_{F100}^{perm}. En considérant un modèle plus complet intégrant une contribution liée à l'effet de taille (**Eq. 2.42**) et une contribution entropique (**Eq. 2.48**), on peut également conclure que ces deux contributions à ΔG_{F100}^{perm} ne varient pas avec les concentrations des différents sites de la coquille, et en particulier de c_{F100}. Ceci permet de conclure que la forte décroissance forte de ΔG_{F100}^{perm} observée dans la plage de bistabilité est un effet purement structural et non un effet chimique lié aux interactions d'alliage.

5.2.2 Limite de stabilité et limite de solubilité

L'objet du présent paragraphe est de tirer parti de la connaissance de ΔG_{F100}^{perm} et de ses caractéristiques très particulières (paliers, points anguleux et décroissance quasi-linéaire entre les deux) pour proposer un diagramme de phase des facettes (100). Cette première approche sera reprise par la suite en levant certaines hypothèses trop fortes, ce qui permettra d'aboutir à des diagrammes de phase plus réalistes. Néanmoins, cette approche simplifiée a le mérite de poser les principales questions et de définir les principaux concepts dans un cadre simple.

Le point de départ est la courbe ΔG_{F100}^{perm} (c_{F100}) obtenue dans l'ensemble canonique et que nous ajustons à l'aide de trois segments rectilignes (cf. **fig. 5.13a**). L'idée est alors d'en déduire les isothermes des facettes (100) à toute température et d'obtenir par la suite le diagramme de phase de ces facettes. Mais il convient de définir tout d'abord ce qu'on appelle diagramme de phase dans ce cas. Le plus intuitif est de s'appuyer sur les points anguleux pour parler de limite de stabilité structurale en rapprochant la courbe ΔG_{F100}^{perm} (c_{F100}) des isothermes angulaires $\theta(c_{F100})$, cf. **fig. 5.3**.

Ainsi, le point anguleux observé pour $c_{F100} \approx 0{,}3$ indique que la structure carrée n'est plus mécaniquement stable au-delà de cette concentration. Elle se déforme alors progressivement en une structure losange dont les angles s'écartent de plus en plus de la valeur de 90° quand c_{F100} augmente (rappelons que nous nous appuyons sur l'ensemble canonique pour pouvoir utiliser la courbe ΔG_{F100}^{perm} (c_{F100}) dans sa totalité).

L'autre point anguleux s'interprète de la même façon en parcourant l'isotherme ou la courbe ΔG_{F100}^{perm} dans l'autre sens, i.e. par valeur de c_{F100} décroissante ; le point anguleux observé pour $c_{F100} \approx 0{,}7$ correspond alors à l'instabilité de la structure losange d'angles (110° - 70°), les angles se rapprochant alors de plus en plus de 90° quand c_{F100} diminue.

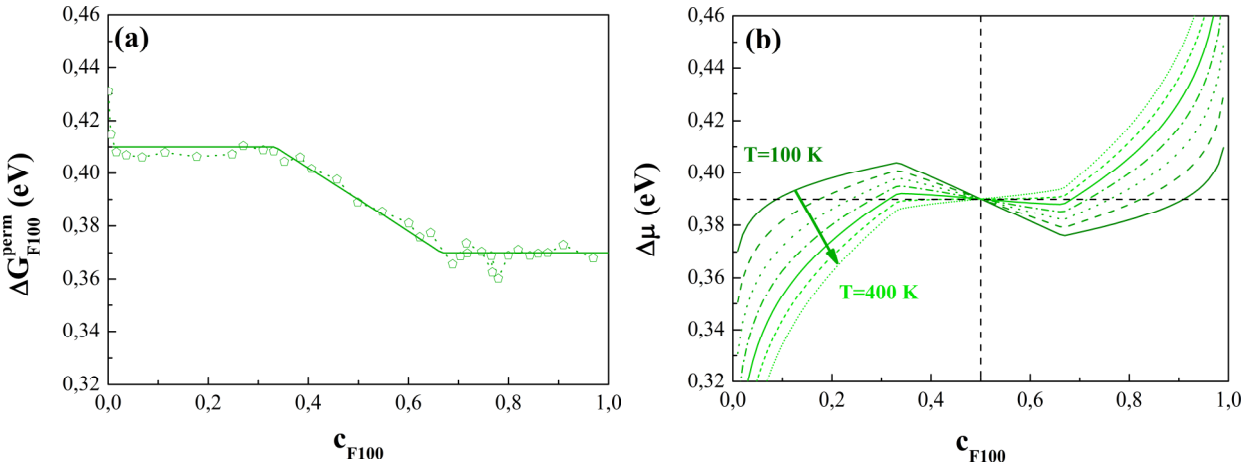


Figure 5.13 *Enthalpie libre de permutation* ΔG^{perm}_{F100} *des facettes (100) en fonction de* c_{F100}*, obtenue à partir du modèle à une variable à T = 300 K (a), et isothermes* $\Delta\mu(c_{F100})$ *correspondantes pour différentes températures allant de T = 100 K (trait plein) à T = 400 K (petits pointillés) par pas de 50 K (b).*

Nous supposerons que ces limites de stabilité mécanique ($c_{F100} \approx 0{,}3$ et $c_{F100} \approx 0{,}7$) sont athermiques, tout comme la courbe ΔG^{perm}_{F100} (c_{F100}) dans sa totalité, et nous allons tracer la courbe $\Delta\mu$ (c_{F100}) pour différentes températures à l'aide de l'**expression** (**2.48**). La **figure 5.13b** montre que ces courbes ont une forme très caractéristique : jusqu'à $T \approx 350$ K, elles présentent une boucle de van der Waals, dont les extrema coïncident avec les points anguleux de ΔG^{perm}_{F100}. Pour des températures plus hautes, l'isotherme présente un caractère monotone, tout en conservant des points anguleux correspondant à ceux de ΔG^{perm}_{F100}. Dans le domaine d'existence de la boucle de van der Waals, nous pouvons obtenir les concentrations c_α et c_β données par le théorème des aires égales et qui correspondent à l'égalité des énergies libres des facettes (100) pour ces deux concentrations. Par analogie avec les diagrammes de phase volumiques, nous réserverons l'appellation « limite de solubilité » pour les facettes (100) à ces deux concentrations, tout en adoptant l'appellation « limite de stabilité » (mécanique) pour les points anguleux de ΔG^{perm}_{F100} (c_{F100}).

Il est alors possible de mieux comprendre le lien entre les résultats obtenus dans les ensembles canonique et p-GC. Dans l'ensemble p-GC où $\Delta\mu$ est fixé et où la concentration nominale (ou c_{F100} dans ce modèle à 1 variable) est libre de fluctuer, on observe une bistabilité entre les états de concentration c_α et c_β. En fait, la plage d'équilibre dynamique est

même un peu plus étendue en raison de l'effet de taille finie, car chacune de ces phases a un poids non nul dans son domaine de métastabilité. Dans l'ensemble canonique où la concentration est imposée, le système parcourt les états à l'intérieur de la lacune de miscibilité avec une évolution structurale progressive en fonction de la concentration entre les deux limites d'instabilité.

Se pose alors naturellement la question de l'origine de l'absence de biphasage entre les phases de concentration c_α et c_β dans l'ensemble canonique. Pour un volume infini, c'est effectivement cette configuration qui serait attendue, la règle des bras de levier donnant alors la proportion des deux phases. Dans le cas de l'agrégat, il faut prendre en compte le fait que les phases sont caractérisées à la fois par leur concentration, mais aussi (et même surtout !) par leur structure. Ainsi, un biphasage voudrait dire que certaines facettes (100) seraient de structure carrée (et de concentration c_α) et d'autres de structure losange (et de concentration c_β). Les contraintes que cela engendrerait sur l'ensemble des sites de l'agrégat et l'énergie élastique induite pénalisent manifestement de telles configurations. Rappelons que l'étude détaillée des DEC par facette (100) individuelle dans l'ensemble canonique avait précisément pour but de s'assurer de l'existence d'un seul état par facette dans cet ensemble.

A ce stade, il est important de discuter des ressemblances et des différences des isothermes obtenues avec ce modèle et celles qui résulteraient d'un modèle d'Ising standard avec interactions entre premiers voisins.

- Si on choisit une interaction de paire effective d'alliage $V=(V_{Ag\text{-}Ag} + V_{Cu\text{-}Cu} - 2V_{Ag\text{-}Cu})/2$ nulle (solution solide idéale) pour reproduire un des paliers de ΔG_{F100}^{perm} (ou une valeur constante, prise comme moyenne des deux paliers, ce qui conduit à fixer la valeur de $\tau = (V_{Ag\text{-}Ag} - V_{Cu\text{-}Cu}) / 2$ à 46 meV, on obtient des isothermes monotones sans boucle de van der Waals (**figure 5.14**).
- Si on choisit au contraire de reproduire la décroissance linéaire de ΔG_{F100}^{perm} par un modèle de solution solide régulière, cela impose une valeur de V négative (tendance à former des paires homoatomiques, dite encore tendance à la démixion), V = -15 meV, τ étant toujours égal à 46 meV. Les isothermes présentent alors une boucle de van der Waals pour des températures inférieures à la température critique de champ moyen $T_c = -ZV / 2k_B \approx 340$ K (**figure 5.15**). Due à la surestimation de la température critique en champ moyen (avec un facteur de surestimation de 1,76 pour un réseau carré), cela conduit à une température critique de 193 K pour un calcul exact (simulations Monte Carlo). La comparaison entre les isothermes obtenues par ce modèle d'Ising

« chimique » (i.e. avec interactions d'alliage à tendance homoatomique) et par les simulations MC avec relaxations, i.e. avec un pur effet structural et des interactions d'alliage quasi nulles, montre des différences importantes. En particulier, les extrema des isothermes (points anguleux ou limites de stabilité mécanique pour les isothermes « structurales », limites spinodales pour les isothermes « chimiques ») ont des dépendances très différentes avec la température : constants pour les premiers (**fig. 5.13b**) et tendant vers 0 ou 1 quand $T \to 0$ K pour les seconds (et tendant vers 0,5 quand $T \to T_c$) (**fig. 5.15b**). On observe également des différences importantes quant aux limites de solubilité des deux modèles (obtenues par le théorème des aires égales).

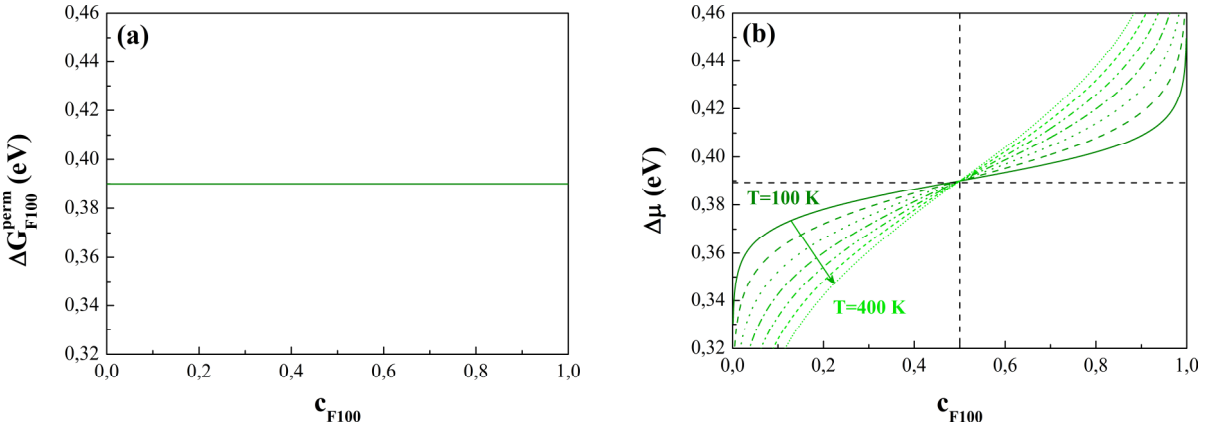


Figure 5.14 *Enthalpie libre de permutation ΔG^{perm}_{F100} des facettes (100) en fonction de c_{F100} pour un modèle de solution solide **idéale** (a) et isothermes $\Delta\mu$ (c_{F100}) correspondantes pour différentes températures allant de T = 100 K (trait plein) à T = 400 K (petits pointillés) par pas de 50 K (b).*

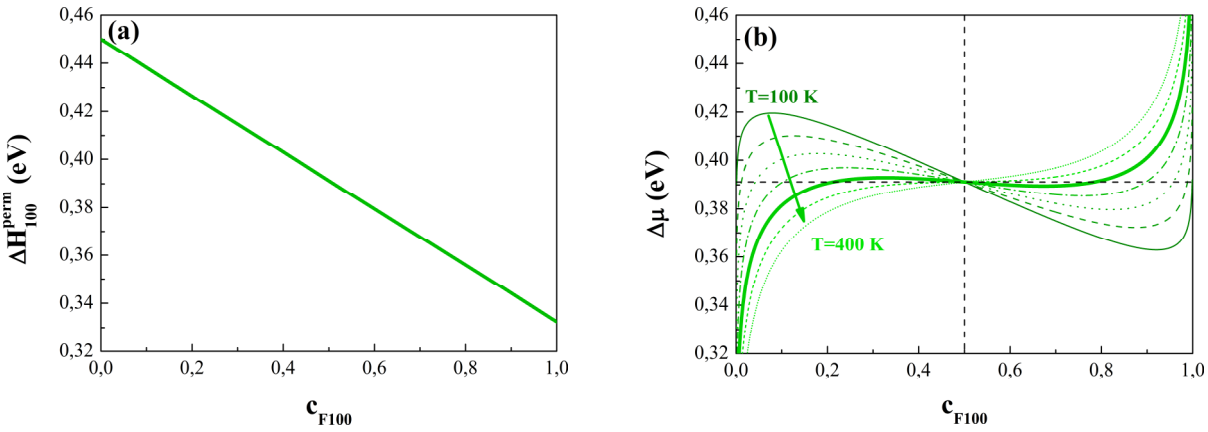


Figure 5.15 *Enthalpie libre de permutation ΔG^{perm}_{F100} des facettes (100) en fonction de c_{F100} pour un modèle de solution solide **régulière** (a) et isothermes $\Delta\mu$ (c_{F100}) correspondantes pour différentes températures allant de T = 100 K (trait plein) à T = 400 K (petits pointillés) par pas de 50 K (b).*

Cette comparaison est illustrée d'une autre manière sur la **figure 5.16**, qui montre les diagrammes de phase obtenus dans les deux modèles, i.e. avec le ΔG_{F100}^{perm} « structural » issu des simulations (**fig. 5.16a**) et avec le ΔG_{F100}^{perm} « chimique » issu du modèle de solution solide régulière (**fig. 5.16b**). Nous avons également représenté pour chaque cas les extrema des isothermes (limites d'instabilité mécanique athermiques dans le premier cas et limites d'instabilité chimique ou spinodale dans le second cas).

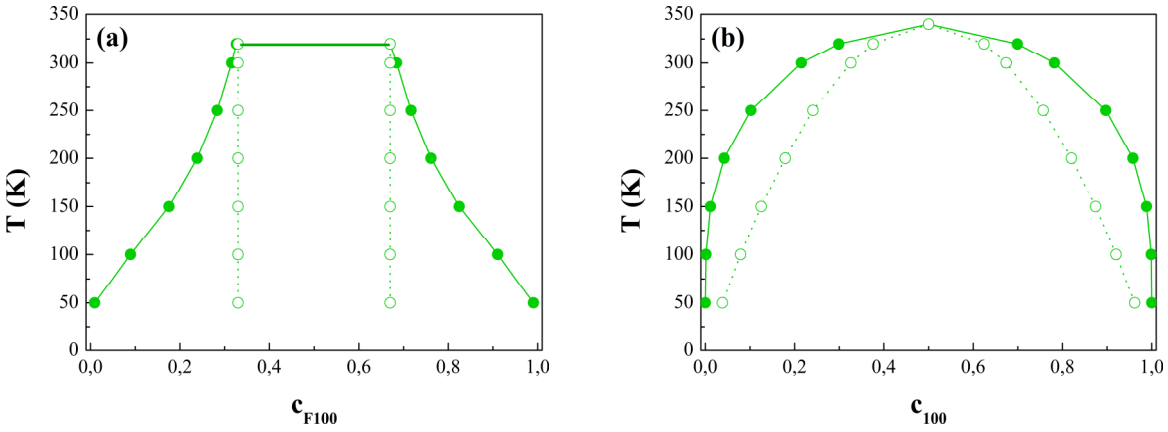


Figure 5.16 *Diagramme de phase des facettes (100) obtenu en champ moyen par le modèle à une variable (c_{F100}) à partir du ΔG_{F100}^{perm} issu des simulations MC (**fig. 5.13a**) (a) ou du modèle d'interaction chimique (**fig. 5.15a**) (b). Les limites de solubilité sont indiquées en traits continus et symboles pleins, alors que les limites d'instabilité (structurale pour (a), chimique pour (b)) sont indiquées en pointillés et symboles vides.*

Si les températures critiques des deux modèles sont quasiment identiques car données par les pentes des isothermes pour $c_{F100} = 0{,}5$ (qui sont égales par construction), les limites de solubilité et surtout les limites d'instabilité mécanique / chimique diffèrent fortement. Précisons de plus que l'accord sur les températures critiques ($T_c \approx 340$ K) n'est qu'apparent car l'approche en champ moyen surestime la température critique du modèle d'Ising « chimique » (cf. facteur de surestimation mentionné ci-dessus), alors qu'il est raisonnable de penser que le champ moyen est quasiment exact pour le modèle « structural », pour lequel l'interaction d'alliage, et donc l'ordre local, sont très faibles.

Remarquons que les deux diagrammes sont symétriques par rapport à $c_{F100} = 0{,}5$, ce qui est une conséquence directe des propriétés des courbes $\Delta G_{F100}^{perm}(c_{F100})$. Que ce soit la courbe déduite des simulations Monte Carlo (**fig. 5.13a**) ou celle issue du modèle de solution

régulière (**fig. 5.15a**), les deux admettent le point (c_{F100} = 0,5, ΔG^{perm}_{F100} (c_{F100} = 0,5)) comme centre d'inversion, ce qui implique que la courbe $\Delta\mu(c_{F100})$ admet également le point (c_{F100} = 0,5, $\Delta\mu$ (c_{F100} = 0,5)) comme centre d'inversion. Ajoutons que la symétrie de ΔG^{perm}_{F100} (c_{F100}) issue des simulations Monte Carlo (**fig. 5.13a**) provient des valeurs des points anguleux (c_{F100} = 0,3 et 0,7, symétriques par rapport à 0,5). Cette symétrie a-t-elle une base physique ou est-elle fortuite ? Cette question trouvera une réponse dans les sections suivantes.

Avant de conclure ce paragraphe, il est important de rappeler toutes les approximations qui l'ont sous-tendu :

- ΔG^{perm}_{F100} a été supposé indépendant de la température, en particulier les concentrations correspondant aux points anguleux (limites d'instabilité mécanique supposées athermiques).
- L'approche développée est dite « à 1 variable ». En effet, ΔG^{perm}_{F100} est supposé ne dépendre que de c_{F100}. De plus, le théorème des aires égales permettant d'obtenir les limites de solubilité a été appliqué à l'isotherme des facettes (100), $\Delta\mu$ (c_{F100}), et non à l'isotherme globale portant sur la concentration nominale, $\Delta\mu$ (c_{nom}). Cette isotherme est pourtant la seule à pouvoir garantir l'égalité des énergies libres entre les deux solutions déterminées par le théorème des aires égales.
- L'approximation de champ moyen a été employée, tant pour extraire ΔG^{perm}_{F100} des simulations Monte Carlo que pour obtenir en retour les isothermes pour les différentes températures et en déduire le diagramme de phase. Rappelons cependant que l'interaction d'alliage doit être très faible sur les facettes (100) d'après la présence des paliers sur la courbe ΔG^{perm}_{F100} (c_{F100}), ce qui implique un ordre local très faible également. Ceci permet de penser que l'approximation de champ moyen doit se révéler très satisfaisante dans ce cas.

Nous résumons ci-dessous les points essentiels de ce paragraphe :

– Un modèle à 1 variable (c_{F100}) nous a permis de faire la distinction entre limites de stabilité structurale et limites de solubilité.

– L'équilibre dynamique (ou la bistabilité) dans l'ensemble p-GC met en évidence les limites de solubilité (avec un léger effet d'élargissement du domaine bistable dû au caractère fini), alors que l'ensemble canonique donne accès aux limites de stabilité structurale via les points anguleux de ΔG_{F100}^{perm} (c_{F100}). Ces points ne sont pas accessibles dans l'ensemble p-GC, car les valeurs de c_{F100} correspondantes se situent à l'intérieur du domaine de bistabilité.

– L'ensemble canonique donne également accès aux limites de solubilité via le théorème des aires égales audacieusement appliqué à la courbe $\Delta\mu$ (c_{F100}), et non à $\Delta\mu$ (c_{nom}), comme cela devrait l'être en toute rigueur.

– Les plateaux observés sur la courbe ΔG_{F100}^{perm} (c_{F100}) indiquent que les interactions de paire d'alliage sont négligeables sur les facettes (100). On peut donc en conclure que la décroissance de ΔG_{F100}^{perm} avec c_{F100} dans la plage où la structure losange se met en place (i.e. dans la plage [0,3 – 0,7]) est due à un effet structural, et non à un effet chimique lié à une tendance à former des paires homoatomiques.

– Cette conclusion est cohérente avec le fait qu'on n'observe pas de démixtion inter-facette, qui impliquerait la coexistence de facettes riches en argent et d'autres riches en cuivre.

5.2.3 Si le changement structural des facettes (100) affecte tous les sites … tous les sites affectent le changement structural des facettes (100) !

Le diagramme de phase des facettes (100) obtenu dans la section précédente à l'aide d'un modèle à une seule variable, c_{F100}, ne permet pas de rendre compte de l'éventuelle influence des concentrations des autres sites de la coquille (sommets, arêtes et facettes (111)) sur ce diagramme. En particulier, nous avons supposé les limites d'instabilité structurale indépendantes de la température quand elles sont exprimées en fonction de c_{F100}. Mais les limites d'instabilité structurale des facettes (100) dépendent-elles seulement de la

concentration de ces facettes ou font-elles intervenir la concentration d'autres sites, voire de toute la coquille ? Dans ce cas, le caractère athermique est-il toujours vérifié ? Pour répondre à ces questions, nous avons développé deux pistes :

- la première consiste à obtenir les enthalpies de permutation de tous les sites de la coquille à partir des simulations MC à T = 300 K pour analyser leur comportement dans la plage de la transition structurale des facettes (100) ; ceci nous permettra de voir si les sites, autres que ceux de ces facettes, sont également affectés par cette transition structurale ;
- la seconde consiste à obtenir les isothermes à différentes températures, tant dans les ensembles p-GC que canonique, pour déterminer les limites de bistabilité (ensemble p-GC) et les limites d'instabilité structurale (ensemble canonique) en fonction de la température. Cela permettra en particulier de tester l'hypothèse faite sur le caractère athermique de ces limites d'instabilité quand elles sont exprimées en fonction de $c_{F100.}$

La **figure 5.17** montre les enthalpies libres de permutation dans les ensembles p-GC et canonique pour les différents types de site de la coquille en fonction de N_{Ag} (**fig. 5.17a**) et de $\Delta\mu$ (**fig. 5.17b**). Rappelons que ces grandeurs sont calculées à l'aide de l'**équation 2.48** (**§ 2.4.3**). Ces figures se révèlent très riches d'informations.

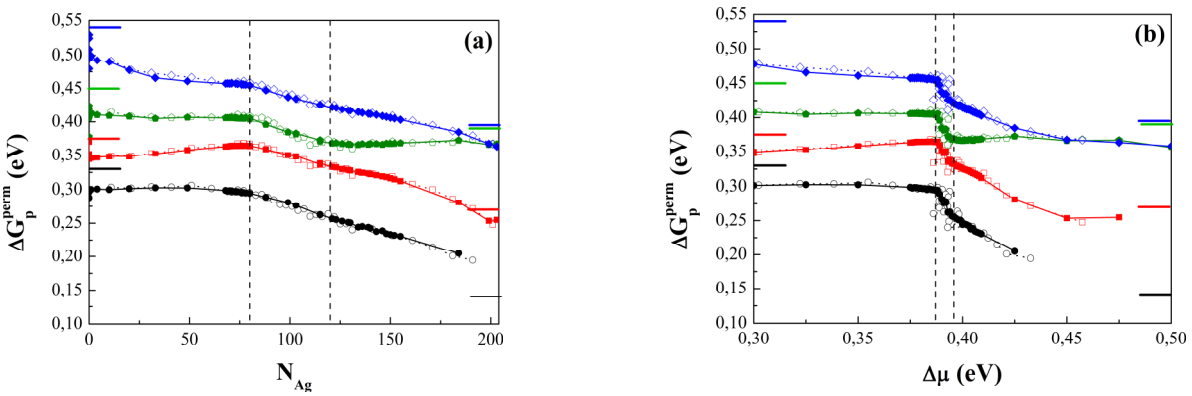


Figure 5.17 *Comparaison des enthalpies libres de permutation (en eV) dans les ensembles canonique (pointillés et symboles vides) et p-GC (lignes continues et symboles pleins) obtenues à T = 300 K pour les différents types de site de la coquille (Sommets (○), arêtes (□), facettes (100) (⬠) et facettes (111) (◊)) en fonction de N_{Ag} (a) et de Δμ (b). Les enthalpies de permutation calculées à T = 0 K sont indiquées par les traits horizontaux, à gauche dans la limite infiniment diluée Cu(Ag), à droite dans la configuration cœur-coquille. Les tirets verticaux indiquent les limites des domaines de la transition structurale (ensemble canonique) ou de la bistabilité (ensemble p-GC), qui sont confondues à cette échelle.*

Tout d'abord, elles répondent bien à la question posée ci-dessus, à savoir que tous les sites de la coquille sont bien affectés par la transition structurale des facettes (100). ΔG_p^{perm} décroît en effet pour tous les sites lors de cette transition. C'est particulièrement visible dans la représentation en fonction de $\Delta\mu$ (**fig. 5.17b**). Dans la représentation en fonction de N_{Ag}, si le changement de pente en début de transition ($N_{Ag} \approx 80$) est apparent pour tous les sites, celui en fin de transition ($N_{Ag} \approx 115$) l'est surtout pour les facettes (100), mais beaucoup moins pour les autres sites (**fig. 5.17a**). Nous développerons par la suite une analyse plus poussée de ces courbes, mais nous pouvons déjà en déduire que, dans la plage de N_{Ag} compris entre 80 et 115, la décroissance de ΔG_{F100}^{perm} est entièrement due à l'effet structural, alors que celle des ΔG_p^{perm} pour les autres sites tire son origine à la fois de l'effet structural et d'un couplage chimique ou élastique lié principalement à l'enrichissement des facettes (111) en argent. En effet, l'évolution de ces ΔG_p^{perm} pour $N_{Ag} > 115$ conduit à une décroissance comparable à celle de la plage précédente et les isothermes de la **figure 5.1a** montrent que l'augmentation de N_{Ag} pour $N_{Ag} > 115$ provient essentiellement de l'augmentation de la concentration en argent des facettes (111).

Outre le fait de démontrer que tous les sites de la coquille sont affectés par la transition structurale des facettes (100), la **figure 5.17** donne les informations suivantes :

- Les enthalpies libres de permutation obéissent à la hiérarchie usuelle : S / A / F(100) / F(111) sur toute la gamme de concentration de la coquille, i.e. pour N_{Ag} allant de 0 à 204. Rappelons en effet que plus l'enthalpie de permutation Cu $\rightarrow$ Ag sur un site est basse, plus la ségrégation de l'argent sur ce site est forte. Cependant, du fait des dépendances différentes de ΔG_{F100}^{perm} et ΔG_{F111}^{perm} avec N_{Ag}, on remarque que ces deux enthalpies libres de permutation se rejoignent à l'approche de la configuration cœur – coquille. Néanmoins, cet effet, visible sur les isothermes de la **figure 5.1**, n'est guère spectaculaire du fait que les concentrations de ces deux types de sites sont très proches de 1 quand cela se produit !
- Par rapport aux valeurs de ΔG_p^{perm} calculées directement à 0 K, aussi bien dans la limite infiniment diluée Cu(Ag) que dans la configuration cœur-coquille (pour $N_{Ag} = 204$), cf. **§ 4.3.1**, les valeurs déduites des simulations Monte Carlo à $T = 300$ K sont en bon accord, avec un décalage pratiquement constant de 40 meV pour tous les sites de la coquille dans la limite infiniment diluée en Ag et d'environ 30 meV dans la

configuration cœur-coquille (voir **tableau 5.1**). Si on suppose que cet écart provient de l'entropie vibrationnelle de permutation ΔS_p^{perm}, cela conduit à une estimation de cette grandeur d'environ 1,5 k_B pour les sites de la coquille dans la limite Cu(Ag) et d'environ 1,2 k_B dan la configuration cœur-coquille.

– L'enthalpie de permutation sur les arêtes, ΔG_A^{perm}, montre un comportement inattendu dans le régime précédent la transition structurale, i.e. pour $N_{Ag} < 80$. On observe en effet une pente positive de ΔG_A^{perm} avec N_{Ag}. Même si cet effet peut paraître faible, nous verrons qu'il s'amplifie à basse température et nous analyserons par la suite son origine.

Tableau 5.1 *Comparaison des enthalpies libres de permutation (en meV) à T = 300 K, issues des simulations Monte Carlo, et à T = 0 K, issues de calculs directs, pour tous les sites de la coquille dans la limite diluée en Ag, Cu(Ag) et dans la configuration cœur-coquille.*

Cu(Ag)	Sommet	Arête	F(100)	F(111)
MC - 300 K	300	345	410	500
Calcul direct 0 K	330	375	450	540

cœur-coquille	Sommet	Arête	F(100)	F(111)
MC - 300 K	-	255	365	365
Calcul direct 0 K	140	270	390	395

Explorons maintenant la deuxième piste, à savoir l'évolution des isothermes de ségrégation en fonction de la température. Cela va en particulier nous permettre de tester si les limites de stabilité structurale exprimées en fonction de c_{F100} sont bien athermiques, comme nous l'avons supposé dans le modèle à 1 variable de la section précédente. Plus généralement, ces isothermes doivent permettre d'accéder à un diagramme de phase directement issu des simulations Monte Carlo. A cet effet, nous présentons **figure 5.18** les isothermes pour les différents types de site de la coquille pour quatre températures comprises entre 150 K et 400 K dans la représentation en N_{Ag} (cf. **fig 5.18a**) et celle en $\Delta\mu$ (cf. **fig 5.18b**), et ce pour les deux ensembles thermodynamiques.

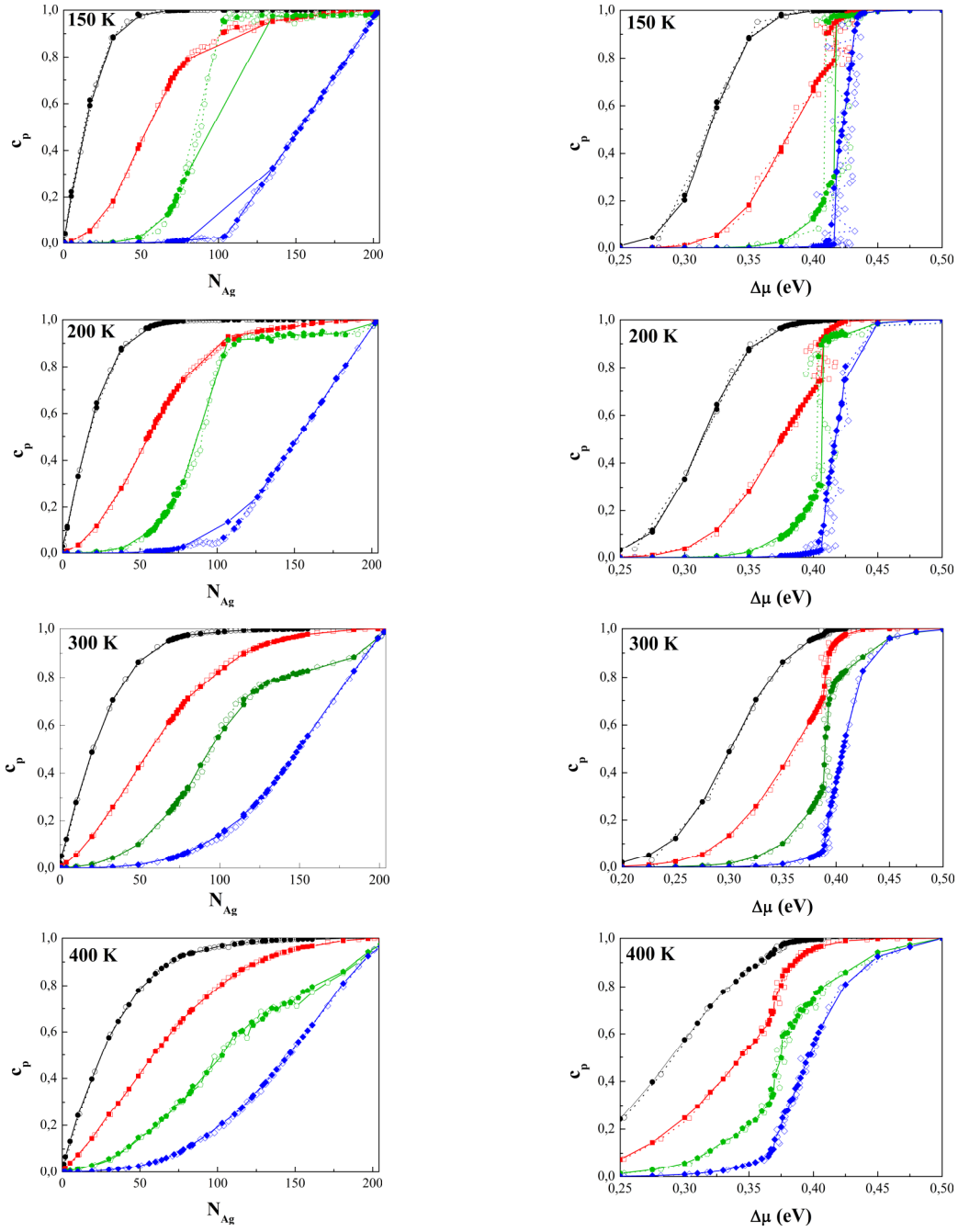


Figure 5.18 *Comparaison des isothermes obtenues à différentes températures dans les ensembles canonique (pointillés et symboles vides) et p-GC (traits continus et symboles pleins) pour chaque type de site de la coquille (Sommets (○), arêtes (□), facettes (100) (⬠) et facettes (111) (◊)). Ces isothermes sont exprimées en fonction de N_{Ag} (a) ou de Δμ (b). Dans l'ensemble p-GC, on note l'apparition d'un cycle d'hystérésis à T = 150 K et T = 200 K entre la montée et la descente, cette dernière étant présentée par des tirets et symboles pleins. Les simulations sont effectuées avec 2.10^5 macropas MC pour chaque valeur de Δμ ou N_{Ag} (pas en Δμ : 25 meV, pas en N_{Ag} : 10). Ces conditions sont raffinées autour de la plage de l'équilibre dynamique (p-GC) ou de la transition structurale (canonique) avec 10^6 macropas MC pour chaque valeur de Δμ ou N_{Ag} (pas en Δμ : 1 meV, pas en N_{Ag} : 3).*

Quelle que soit la température, les isothermes obtenues dans les deux ensembles se superposent, excepté dans le domaine de l'équilibre dynamique. Dans ce domaine et pour les basses températures (150 K et 200 K), on note l'apparition d'un cycle d'hystérésis dans l'ensemble p-GC lié à la difficulté rencontrée par le système pour franchir les cols d'énergie séparant les deux états structuro-chimiques des facettes (100). Parallèlement, pour ces mêmes températures, les isothermes obtenues dans l'ensemble canonique sont nettement plus bruitées, du moins dans la représentation en $\Delta\mu$. Ceci traduit la difficulté d'obtenir $\Delta\mu$ avec une grande précision à basse température par la méthode de Widom. Malgré ces difficultés, la convergence obtenue se révèle suffisante pour la suite de l'étude. Par ailleurs, pour les simulations menées à 400 K, chaque point en $\Delta\mu$ (en p-GC) ou en N_{Ag} (en canonique) a été obtenu à partir de la dernière configuration atteinte à $T = 300$ K pour ce même $\Delta\mu$ ou ce même N_{Ag}. Cette procédure a été utilisée, tant pour les isothermes montantes que descendantes, pour éviter la déstabilisation de la structure de la coquille. En effet, dans une rampe standard en $\Delta\mu$ ou en N_{Ag}, on observe quelques expulsions d'atomes de la coquille (principalement les sommets) vers des positions d'adatome, avec un réarrangement plus ou moins conséquent du reste de la coquille. De telles expulsions ne sont pas observées, du moins dans les conditions de calcul utilisées, lorsqu'on considère comme configurations initiales des configurations obtenues à $T = 300$ K.

Avant toute analyse plus poussée, il ressort de ces isothermes que les limites bordant la bistabilité (ou le cycle d'hystérésis à basse température) sont très loin d'être athermiques quand elles sont exprimées en fonction de c_{F100}. Ceci est particulièrement visible pour la limite supérieure de cette bistabilité qui s'approche de $c_{F100} \approx 1$ à $T = 150$ K, alors que cette valeur est voisine de 0,7 à $T = 300$ K et proche de 0,6 à $T = 400$ K (**fig. 5.18b**). Néanmoins, il s'agit des limites de bistabilité et non des limites d'instabilité structurale qui sont les seules à avoir été supposées athermiques dans le modèle à 1 variable de la section précédente. Pour avoir accès aux limites d'instabilité structurale, nous montrons ΔG_{F100}^{perm} obtenu tant dans l'ensemble canonique que p-GC, et ce en fonction de c_{F100} (**fig. 5.19a**) et de N_{Ag} (**fig. 5.19b**). Rappelons que les limites d'instabilité structurale sont données par les points anguleux de ΔG_{F100}^{perm} obtenus dans l'ensemble canonique, ces points devant se trouver entre les deux points bordant le domaine de bistabilité obtenu dans l'ensemble p-GC. La **figure 5.19a** est sans appel : les valeurs de c_{F100} correspondant aux points anguleux et indiquées par les tiretés verticaux varient bien avec la température, en particulier la valeur supérieure. Ceci montre que l'hypothèse centrale du modèle à 1 variable n'est pas vérifiée ! Rappelons cependant que ce

modèle est loin d'avoir été inutile, car il nous a permis de bien préciser la différence entre limite de bistabilité (ou limite de solubilité) et limite d'instabilité structurale !

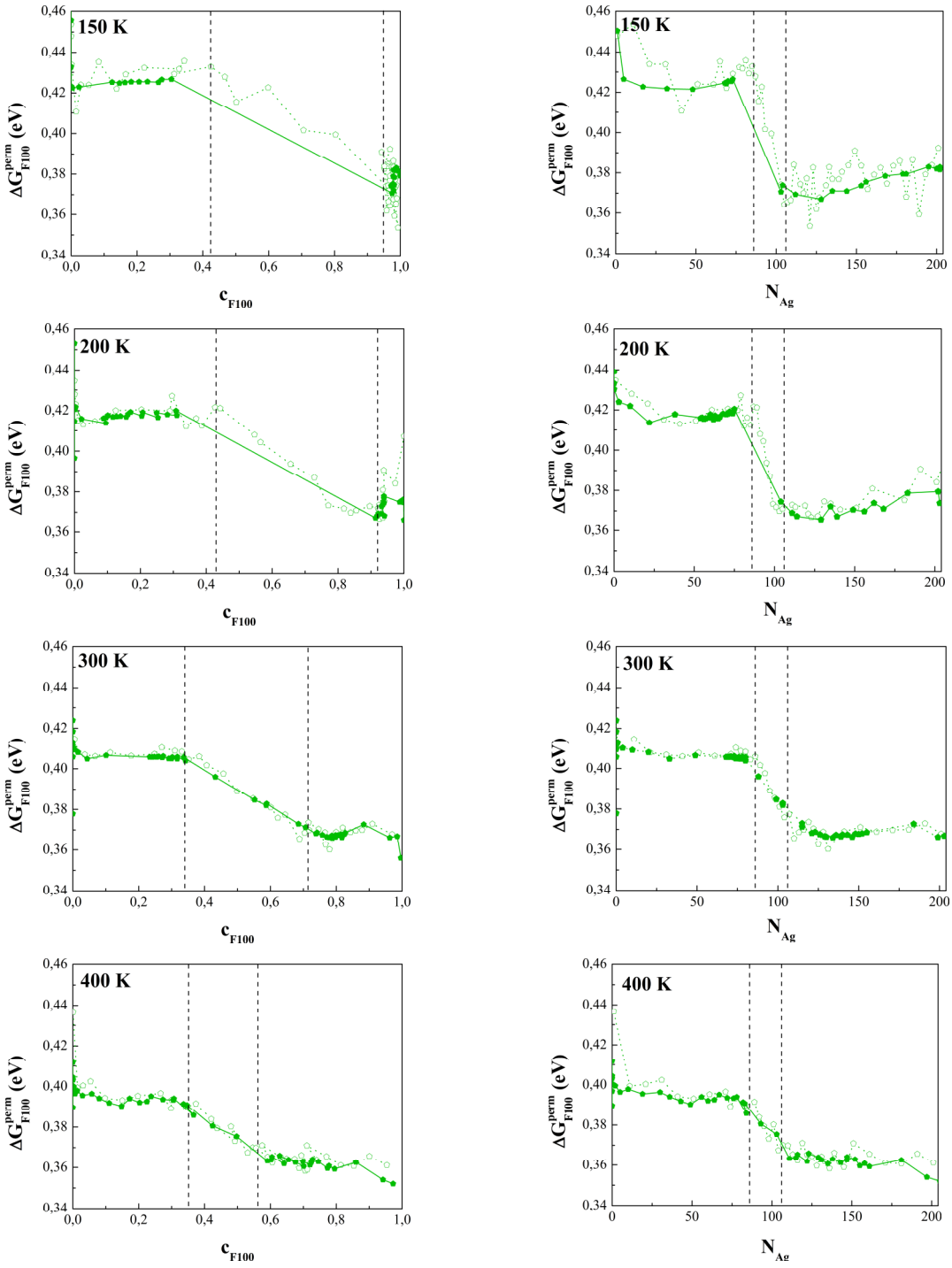


Figure 5.19 *: Enthalpie libre de permutation pour l'ensemble des facettes (100) en fonction de c_{F100} (a) et de N_{Ag} (b) dans les ensembles canonique (pointillés et symboles vides) et p-GC (traits continus et symboles pleins) à 150, 200, 300 et 400 K.*

Il est temps alors de nous tourner vers le résultat de la première piste explorée, qui a montré que la transition structurale affecte l'ensemble des sites de la coquille. On peut alors penser que la réciproque est vraie et que tous les sites affectent la transition structurale et donc les limites d'instabilité. Ceci nous a conduits à chercher la véritable variable contrôlant l'instabilité structurale, un critère étant alors que les points anguleux n'évoluent pas avec la température quand ils sont exprimés en fonction de cette variable. La variable la plus naturelle pour prendre en compte le fait que la transition structurale dépende de tous les sites est la concentration de la coquille, ou de façon équivalente N_{Ag}. La **figure 5.19b** montre que c'est effectivement la bonne variable : les points anguleux deviennent athermiques dans cette représentation et correspondent aux valeurs suivantes de N_{Ag} : 86 ± 1 et 106 ± 1.

Une analyse plus poussée des isothermes de la **fig. 5.18a** montre quel est l'autre type de site principalement impliqué dans la détermination des limites d'instabilité structurale. Dans la plage de N_{Ag} comprise entre 86 et 106, les plus grands changements avec la température concernent en tout premier lieu les facettes (100), mais également les facettes (111). A basse température, ces facettes ont une concentration proche de 0 sur cette plage (avec même un comportement légèrement non monotone en fonction de N_{Ag}, visible à T = 150 K et T = 200 K, cf. **fig. 5.18a**), alors qu'à plus haute température (T = 300 K et T = 400 K) leur concentration est nettement plus élevée, en particulier pour la borne supérieure (N_{Ag} = 106). Pour tester l'influence de la concentration des facettes (111) sur la transition structurale des facettes (100), nous avons entrepris des simulations à T = 300 K en laissant les facettes (111) pures en cuivre (cela se fait très facilement en interdisant les échanges avec des sites de ces facettes). Si les facettes (111) sont bien responsables de la variation des limites d'instabilité avec la température quand elles sont exprimées en fonction de c_{F100}, on doit alors retrouver un comportement très similaire à celui observé à T = 150 K quand ces facettes restent effectivement quasiment pures en Cu dans l'intervalle d'intérêt.

La **figure 5.20a** indique que c'est effectivement le cas. Les points anguleux de $\Delta G_{F100}^{perm}(c_{F100})$ à T = 300 K en laissant les facettes (111) pures en cuivre se situent aux mêmes valeurs de c_{F100} qu'à T = 150 K, i.e. proches de 0,45 et 0,95, ce qui diffère fortement des valeurs obtenues à T = 300 K sans restriction sur les facettes (111), i.e. 0,35 et 0,7. Remarquons que la courbe à T = 150 K reste décalée selon l'axe vertical par rapport aux courbes à T = 300 K en raison de la contribution du terme entropique. Parallèlement, la variation des angles des facettes (100) avec c_{F100} est quasiment identique entre les simulations

à T = 300 K avec facettes (111) pures en cuivre et celles à T = 150 K et diffère sensiblement de celle observée à T = 300 K dans les simulations standards (**fig. 5.20b**).

Une manière de comprendre le phénomène « avec les mains » est la suivante : la présence d'atomes d'argent, i.e. de « gros » atomes, sur les facettes (111) contribue à augmenter la compression sur les facettes (100) et donc à favoriser l'apparition de la transition structurale vers de plus faibles valeurs de c_{F100} pour relaxer la contrainte hétéroépitaxiale. Ceci reste valable tout au long de la transition structurale et explique donc le décalage vers la gauche de la courbe θ (c_{F100}) quand la concentration des facettes (111) augmente, i.e. quand la température augmente.

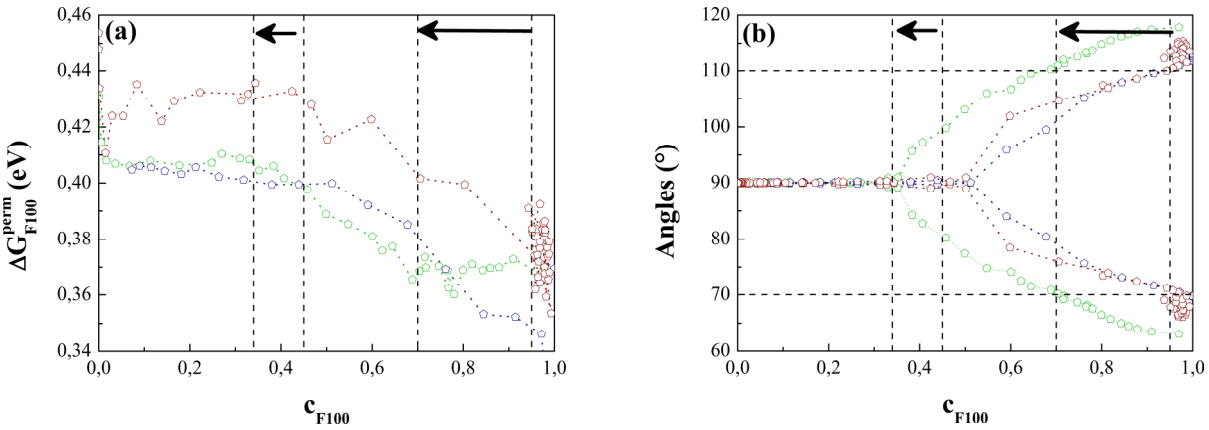


Figure 5.20 *Enthalpie libre de permutation des facettes (100) (a) et évolution des angles aigus et obtus de ces facettes (b) en fonction de c_{F100} pour l'ensemble des facettes (100) obtenues dans l'ensemble canonique à T = 150 K (marron), ainsi qu'à T = 300 K, soit en autorisant la présence d'atomes d'Ag sur les facettes (111) (vert), soit en l'interdisant (bleu marine).*

A ce stade, la détermination complète du diagramme de phase des facettes (100) peut se faire selon deux approches :

- soit en faisant une série de simulations Monte Carlo avec un pas en température assez fin pour déterminer à chaque fois les limites de bistabilité structuro-chimique (i.e. les limites de solubilité) et les limites d'instabilité structurale, les premières demandant des simulations dans l'ensemble p-GC, les secondes des simulations dans l'ensemble canonique avec détermination du potentiel chimique par la méthode de Widom ;
- soit en développant un modèle en champ moyen, capable de prendre en compte tous les ingrédients physiques responsables de la forme des isothermes obtenues aux quatre températures déjà étudiées. Il suffit alors d'appliquer ce modèle à toute température

pour avoir le diagramme de phase avec ses deux composantes : limites de bistabilité et limite d'instabilité structurale.

La première voie (simulations Monte Carlo), outre sa lourdeur et les temps de calcul requis, a l'inconvénient d'être limitée quant à la gamme des températures accessibles : nous avons vu en effet que la méthode de Widom devient de plus en plus imprécise quand la température diminue, ce qui limite l'accès du domaine des basses températures. Du côté des hautes températures, nous avons vu que la coquille de l'agrégat a tendance à se désordonner par éjection d'atomes, principalement de sommet, ce qui ne permet guère d'espérer faire des simulations au-dessus de $T = 400$ K tout en conservant une analyse par type de site. Enfin, les simulations Monte Carlo étant une approche purement numérique, elles ne permettent pas de déterminer l'origine des particularités du diagramme de phase, du moins sans analyse complémentaire. En revanche, les simulations ont le mérite d'être « exactes », une fois le potentiel interatomique donné et pour autant que des artefacts de simulation ne viennent pas contredire cette affirmation par trop optimiste !

La seconde voie, déjà explorée avec le modèle à 1 seule variable (c_{F100}), a quasiment le profil complémentaire des simulations Monte Carlo. Les calculs en champ moyen sont pratiquement instantanés ; ils peuvent être menés à toute température et reposent sur des formules analytiques, qui permettent de remonter aux forces motrices responsables du diagramme de phase. Les deux faiblesses principales de cette approche sont :

- le fait que ce n'est pas un calcul exact, les températures critiques étant généralement surestimées ;
- la nécessité d'obtenir des formules analytiques des enthalpies libres de permutation sur tous les sites (S, A, F(111) et F(100)) qui permettent de reproduire les isothermes obtenues précédemment par simulations MC à quatre températures.

La première faiblesse n'en est pas vraiment une dans le cas présent du fait que nous avons vu que la transition structuro-chimique des facettes (100) ne provient pas des interactions d'alliage sur ces facettes, qui sont pratiquement négligeables. Dès lors, l'ordre local est très faible et le champ moyen devient pratiquement exact dans ces conditions. Le second inconvénient est nettement plus sérieux, du fait qu'il faut établir 4 fonctions (les 4 enthalpies libres de formation), chacune dépendant de 5 variables (les 4 concentrations et la température). Ceci pourrait sembler mission impossible … mais c'est pourtant dans cette voie que nous nous sommes engagés, et la suite tend à prouver que ce choix s'est révélé fructueux !

5.2.4 Modélisation du diagramme de phase en champ moyen

La démarche consiste à partir de l'équation fondamentale **2.38** (**§ 2.4.1**) obtenue en champ moyen et d'y introduire les ingrédients principaux pilotant la transition structuro-chimique observée pour les facettes (100). Cela permet par la suite d'en déduire le diagramme de phase et d'en préciser l'origine de ses caractéristiques essentielles.

Les équations en champ moyen, pour un système hétérogène comme la coquille de l'agrégat, sont données pour les différents sites (S, A, F(100) et F(111)). Elles font intervenir les enthalpies libres de permutations $\Delta G_p^{perm}(c_q,\ T)$, c_q représentant les concentrations des différents sites. Or, à la température T, les simulations Monte Carlo via le champ moyen ne donnent accès à $\Delta G_p^{perm}(c_q,\ T)$ que pour les valeurs d'équilibre des concentrations (c_S, c_A, c_{F100} et c_{F111}) et non pour l'ensemble des valeurs possibles de ces concentrations. Pour pallier cette difficulté, l'idée est d'obtenir pour chaque site la dépendance avec la ou les variables principales à partir des données déduites des simulations Monte Carlo déjà effectuées, i.e. aux 4 températures qui s'étagent entre 150 K et 400 K.

Parmi les variables principales figure forcément la concentration nominale (ou N_{Ag}), qui fixe les instabilités structurales des facettes (100) et donc l'intervalle en N_{Ag} dans lequel le terme structuro-chimique devra être pris en compte dans $\Delta G_p^{perm}(c_q,T)$. Ainsi, nous allons chercher à décrire ΔG_p^{perm} comme étant la somme de trois termes :

- la valeur dans la limite infiniment diluée en Ag, correspondant donc à l'état carré, notée $\Delta G_p^{imp}(T) = \Delta G_p\left(\theta = 90°, c_q = 0, T\right)$;

- la contribution due au changement structural, proportionnelle à $\Delta N_{Ag} = Min[Max\left(N_{Ag} - 86,\ 0\right),\ 20]$. Cette écriture indigeste permet de ne prendre en compte la variation de N_{Ag} qu'entre 86 et 106. Cette contribution sera donc de la forme : $\frac{\Delta N_{Ag}}{106-86}\Delta_p(T)$, où $\Delta_p(T)$ représente l'amplitude de variation de $\Delta G_p^{perm}(T)$ lors de la transition structurale entre les deux points limites en N_{Ag}, i.e. entre 86 et 106 ;

– la contribution chimique provenant des interactions d'alliage V_{pq} que l'on écrira sous la forme $\alpha_{p,q}(T)\,c_q$ avec $\alpha_{p,q}(T) = 2\sum_R Z_{pq}^R V_{pq}^R(T)$. Z_{pq}^R est le nombre de coordination entre $R^{ièmse}$ voisins entre un site de type p et les sites de type q, $V_{pq}^R(T)$ étant l'interaction effective d'alliage associée, cf. **Eq. 2.41** (**§ 2.4.1**) ;

En combinant les trois termes, on décrit l'enthalpie libre de permutation sur un site p sous la forme :

$$\Delta G_p^{perm}\left(N_{Ag}, c_q, T\right) = \Delta G_p^{imp}(T) + \frac{\Delta N_{Ag}}{106-86}\Delta_p(T) + \sum_q \alpha_{p,q}(T)\,c_q \,. \qquad (5.1)$$

Les simulations Monte Carlo, via le formalisme de champ moyen sur réseau, permettent de déterminer $\Delta G_p^{perm}(T)$ sur toute la gamme de $\Delta\mu$ ou de N_{Ag}. Reste alors à en déduire les trois quantités $\Delta G_p^{imp}(T)$, $\Delta_p(T)$ et $\alpha_{p,q}(T)$. Si l'obtention de $\Delta G_p^{imp}(T)$ et $\Delta_p(T)$ ne pose pas de problème, la détermination de $\alpha_{p,q}(T)$ est plus délicate, car elle nécessite de sélectionner les variables pertinentes c_q intervenant dans la somme de **l'équation 5.1**. Cela passe par une analyse méthodique des courbes de $\Delta G_p^{perm}(T)$ portées successivement en fonction de chacune des variables c_q (cf. **annexe B**). Ainsi, en considérant conjointement les isothermes c_q (N_{Ag}) et les courbes $\Delta G_p^{perm}(c_q)$, il est possible de déterminer les variables c_q qui interviennent réellement dans les variations de ΔG_p^{perm}. Les résultats de cette analyse et l'ensemble des courbes $\Delta G_p^{perm}(c_q, T)$ sont donnés dans l'**annexe B**, ainsi que les différents tableaux regroupant les valeurs de $\Delta G_p^{imp}(T)$, $\Delta_p(T)$ et $\alpha_{p,q}(T)$. Ajoutons que la dépendance en température obtenue pour ces différents termes permet d'extrapoler les valeurs à T = 0 K et de remonter à une entropie de permutation (de vibration). Une vérification essentielle de cette approche duale est alors de comparer ces quantités énergétiques déduites de ce long cheminement qui peut paraître parfois hasardeux à celles obtenues directement à T = 0 K par des bilans énergétiques adéquats (permutations bien choisies pour ΔH_p^{imp} et $\Delta_p(T = 0\,K)$, rapprochement de deux solutés pour V_{pq}^R). Un accord entre les deux types de calcul (méthode duale et calcul direct) se révèle alors un argument très fort quant à la validité de l'approche duale. Avant de présenter le diagramme de phase obtenu

à l'aide de ce formalisme, nous allons donc discuter la limite à $T = 0$ K de $\Delta G_p^{imp}(T)$, $\Delta_p(T)$ et $\alpha_{p,q}(T)$, ainsi que la comparaison avec le calcul direct.

Commençons par le terme ΔG_p^{imp} dans la limite infiniment diluée Cu(Ag). Les valeurs issues de la méthode duale (notée MC/CM pour signifier l'exploitation des résultats Monte Carlo (MC) à l'aide du champ moyen (CM)) sont comparées à celles obtenues par les calculs directs à 0 K dans le **tableau 5.2** pour les quatre types de site de la coquille. L'accord est remarquable (l'écart maximal ne dépasse pas 10 meV). De plus, la dépendance en fonction de la température des $\Delta G_p^{imp}(T)$ correspond à des entropies de permutation ΔS_p^{imp} de 1,2 k_B, en bon accord avec les estimations de L. Delfour *et al* : 1,5 k_B [3] et V. Morano *et al* : 1,1 k_B [4].

Tableau 5.2 *Comparaison entre $\Delta G_p^{imp}(T = 0K)$ calculée par la méthode duale (MC/CM) et par le calcul direct pour les quatre types de site de la coquille dans la limite infiniment diluée Cu(Ag). Les énergies sont exprimées en meV.*

$\Delta G_p^{imp}(T = 0K)$	Sommet	Arête	F(100)	F(111)
MC/CM	335	375	450	530
Calcul direct	330	375	450	540

Nous avons également procédé à la même comparaison dans la structure cœur-coquille (coquille pure en Ag et cœur pur en Cu), cf. **tableau 5.3**. Remarquons que le test est plus sévère du fait qu'il fait intervenir la contribution des trois termes de **l'équation (5.1)**. Là-encore, l'accord est remarquable, l'écart maximal ne dépassant pas 10 meV.

Tableau 5.3 *Comparaison entre $\Delta G_p^{imp}(T = 0K)$ calculée par la méthode duale (MC/CM) et par le calcul direct pour les quatre types de site de la coquille dans la configuration cœur-coquille. Les énergies sont exprimées en meV.*

$\Delta G_p^{imp}(T = 0K)$	Sommet	Arête	F(100)	F(111)
MC/CM	140	260	385	405
Calcul direct	140	265	390	395

Le paramètre Δ_p caractérise l'amplitude de la variation de l'enthalpie libre de permutation $\Delta G_p^{perm}(T)$ lors du changement structural des facettes (100). Du fait de la variation possible de toutes les concentrations sur la plage couvrant le changement structural, il faut prendre soin dans la procédure d'ajustement d'éliminer la contribution due à ces variations qui est déjà comptée dans le troisième terme (terme d'interaction d'alliage) de **l'équation** (**5.1**). Quant à la comparaison avec le calcul direct à 0 K, elle est confrontée à la difficulté du choix des configurations de part et d'autre de la transition structurale. Pour la structure carrée riche en cuivre des facettes (100), nous avons choisi de considérer une configuration où sommets et arêtes sont purs en argent tandis que les facettes (100) et (111) sont pures en cuivre. Pour la structure losange riche en argent des facettes (100), la configuration choisie est telle que sommets, arêtes et facettes (100) sont purs en argent, alors que les facettes (111) sont pures en cuivre. Δ_p représente alors la différence d'enthalpie de permutation sur un site de type *p* calculée pour ces deux configurations. En toute rigueur, il faudrait enlever la contribution de l'effet d'alliage dû à la variation de concentration des facettes (100) à ce bilan. Compte tenu de la faiblesse de l'effet d'alliage sur ces facettes, nous n'avons pas procédé à cette correction.

Le **tableau 5.4** conduit là encore à un accord très satisfaisant, l'écart maximal entre l'estimation MC/CM et le calcul direct ne dépassant pas 15 meV, une partie de celui-ci étant probablement lié à l'absence de la correction mentionnée ci-dessus.

Tableau 5.4 *Comparaison entre* $\Delta_p(T=0K)$ *calculée par la méthode duale (MC/CM) et par le calcul direct pour les quatre types de site de la coquille. Les énergies sont exprimées en meV.*

$\Delta_p(T=0K)$	Sommet	Arête	F(100)	F(111)
MC/CM	-25	-35	-65	-15
Calcul direct	-35	-50	-70	-15

Par ailleurs, le **tableau 5.4** montre bien que la transition structurale des facettes (100) affecte principalement l'enthalpie de permutation des facettes (100), puis celle des arêtes. Ceci est en parfait accord avec les amplitudes relatives des parties raides des isothermes des différents sites dans l'ensemble p-GC (**fig. 5.1b**). Ajoutons que la dépendance avec la

température de Δ_p obtenue par la méthode duale est quasiment nulle pour les sommets, arêtes et facettes (111), alors qu'elle est très similaire à celle de ΔG^{imp}_{F100} pour les facettes (100).

Plus fondamentalement, la valeur négative de Δ_p est à la base du couplage structuro-chimique pour les facettes (100) : plus la concentration sur ces facettes (100) augmente, plus la contribution du deuxième terme de **l'équation** (**5.1**) augmente (en valeur absolue) via l'augmentation de N_{Ag} (et donc de ΔN_{Ag}) et donc plus l'enthalpie de permutation sur ces facettes diminue, ce qui favorise l'enrichissement en Ag sur ces facettes. Cet effet « avalancheux » est très similaire à celui produit par l'effet d'alliage à $V < 0$ (tendance homoatomique) sur les isothermes, alors que rappelons-le, l'effet d'alliage est quasiment nul sur ces facettes ($V_{F100\text{-}F100} \approx 0$). Dans le cas présent, c'est la transition structurale qui produit un effet avalancheux sur la chimie : plus le carré se déforme en losange pour les facettes (100), plus la force motrice pour la ségrégation d'argent sur ces facettes est importante … et plus le carré se déformera en losange !

Les paramètres $\alpha_{p,q}$ caractérisent le couplage entre les différents types de sites. Dans un modèle sur réseau, ce couplage trouve son origine dans les interactions d'alliage (effet chimique). Néanmoins, en présence d'un fort désaccord paramétrique et d'hétérogénéités importantes de concentration entre les divers types de sites, il peut intégrer un effet élastique comme nous le verrons dans le cas des arêtes. Pour alléger la discussion, nous ne présentons dans le **tableau 5.5** que les termes de couplage intra-site $\alpha_{p,p}$, l'ensemble des autres coefficients pertinents étant réuni dans l'**annexe B**.

Tableau 5.5 *Comparaison entre $\alpha_{pp}(T = 0\ K)$ et le calcul direct de $\alpha_{pp}(T = 0\ K)$ pour les quatre types de site de la coquille. Les énergies sont exprimées en meV.*

$\alpha_{pp}(T = 0K)$	Sommets	Arête	F(100)	F(111)
MC/CM	≈ 0	+ 65	≈ 0	- 72
Calcul direct	≈ 0	+ 1 + terme élastique	≈ 0	- 70

Les coefficients $\alpha_{p,p}$ présentent les caractéristiques suivantes :

– Les sommets n'étant pas premiers voisins entre eux, le coefficient $\alpha_{S,S}$ est quasiment nul, aussi bien par la méthode duale que par le calcul direct.

– Le même résultat est obtenu pour les facettes (100) : les couplages intra-site sont négligeables, qu'ils soient obtenus par la méthode duale ou par le calcul direct, et ceci aussi bien dans la structure carrée que dans la structure losange des facettes (100). Rappelons qu'il s'agit là d'un résultat aussi surprenant qu'essentiel pour la compréhension du comportement des facettes (100). Résultat surprenant, car le système Cu-Ag a une forte tendance à la démixtion en volume (avec des interactions d'alliage négatives) et dès lors l'absence d'interaction d'alliage en surface ne relève pas d'un comportement standard. Néanmoins, des résultats ab initio **[5]** et une étude générale en liaisons fortes **[6]** confirment cette variation des interactions effectives d'alliage en surface. Ce résultat est également essentiel, car il permet d'exclure l'origine chimique de la transition structuro-chimique observée sur les facettes (100). Comme nous l'avons vu précédemment, le côté avalancheux de la transition structuro-chimique est dû à la contribution structurale Δ_{F100} et non au terme de couplage chimique $\alpha_{F100,F100}$.

– Pour les facettes (111), le coefficient de couplage $\alpha_{F111,F111}$ intervient principalement quand les facettes (100) sont sous leur forme losange (et riches en Ag). Compte tenu de la petite taille des facettes, le nombre moyen de liaisons entre sites de facettes (111) est d'environ 4, du fait qu'il convient de ne pas compter les liaisons arêtes–facettes (111) dans ce dénombrement. La valeur de $V_{F111,\,F111} \approx$ - 9 meV obtenue par le calcul direct conduit alors à $\alpha_{F111,F111} \approx$ - 72 meV, en excellent accord avec la valeur obtenue par la méthode duale (- 70 meV). Notons que cette valeur de $V_{F111,\,F111}$ obtenue pour la structure losange des facettes (100) est pratiquement doublée par rapport à celle obtenue dans la structure carrée. Néanmoins, cette dernière valeur n'intervient pas dans la reconstitution des isothermes, du fait que la concentration des facettes (111) reste très faible dans ce domaine de concentration nominale. Mentionnons enfin que le fait que la valeur de l'interaction effective d'alliage des facettes (111) se situe entre celle de volume et celle des facettes (100) est cohérent avec les études ab initio **[5]** et en liaisons fortes **[6]** mentionnées ci-dessus.

– Pour les arêtes, le coefficient de couplage $\alpha_{A,A}$ déduit de l'approche duale a la particularité d'être fortement positif (65 meV). Si on l'interprète en terme d'interaction effective d'alliage, cela devrait donc conduire à un forte tendance à

l'ordre hétéroatomique le long des arêtes, pas forcément très visible néanmoins du fait que les arêtes n'ont qu'un ou deux sites ! Cette interprétation n'est cependant pas compatible avec le calcul direct de $V_{A,A}$ qui conduit à une valeur très faible : $V_{AA} \approx 0{,}3$ meV, ce qui correspond à une valeur de $\alpha_{A,A}$ voisine de 1 meV, très différente donc de la valeur de 65 meV obtenue par la méthode duale. Précisons tout d'abord que la valeur pratiquement nulle de V_{AA} issue du calcul direct est cohérente avec le résultat obtenu sur les facettes (100). Ainsi, moins un site est coordonné, moins la tendance à la démixtion est marquée, un changement de signe pouvant même être observé **[7]**. Par ailleurs, le désaccord observé entre la valeur de $\alpha_{A,A}$ issue de l'approche duale et celle déduite du calcul direct de V_{AA} nous met sur la piste d'une origine du couplage entre sites d'arêtes autre que celle de l'effet d'alliage. Nous verrons dans le **chapitre 7** qu'il s'agit effectivement d'une origine élastique, qui peut se comprendre « avec les mains » de la façon suivante : quand sommets et arêtes s'enrichissent en gros atomes (i.e. ceux d'argent), alors que les facettes (100) et (111) restent pures en petits atomes (i.e. ceux de cuivre), on s'attend à ce que les arêtes soient de plus en plus comprimées, et donc de moins en moins favorables à la présence de gros atomes. Ceci entraîne donc une augmentation de ΔG_A^{perm} avec c_A, sans induire pour autant une tendance à l'ordre local hétéroatomique du fait qu'il ne s'agit en rien d'un effet chimique.

D'un point de vue pratique, les $\Delta G_A^{perm}(N_{Ag}, c_q, T)$ étant désormais connus, tant par l'approche duale (**Eq. 5.1**) que par le calcul direct des quantités énergétiques pertinentes, il reste à résoudre le système de quatre équations non linéaires donnant accès aux concentrations c_p en fonction de $\Delta G_p^{perm}(c_q, T)$ (**Eq. 2.48**). Ces équations sont couplées entre elles, aussi bien directement que via N_{Ag}. La résolution des **équations 2.48** conduit aux isothermes $c_p(\Delta\mu)$, que l'on peut naturellement ré-exprimer en fonction de N_{Ag}. Les isothermes qui en résultent sont en accord remarquable avec celles issues des simulations Monte Carlo dans l'ensemble canonique, que ce soit dans la représentation en N_{Ag} (**fig. 5.21a**) ou en $\Delta\mu$ (**fig. 5.21b**).

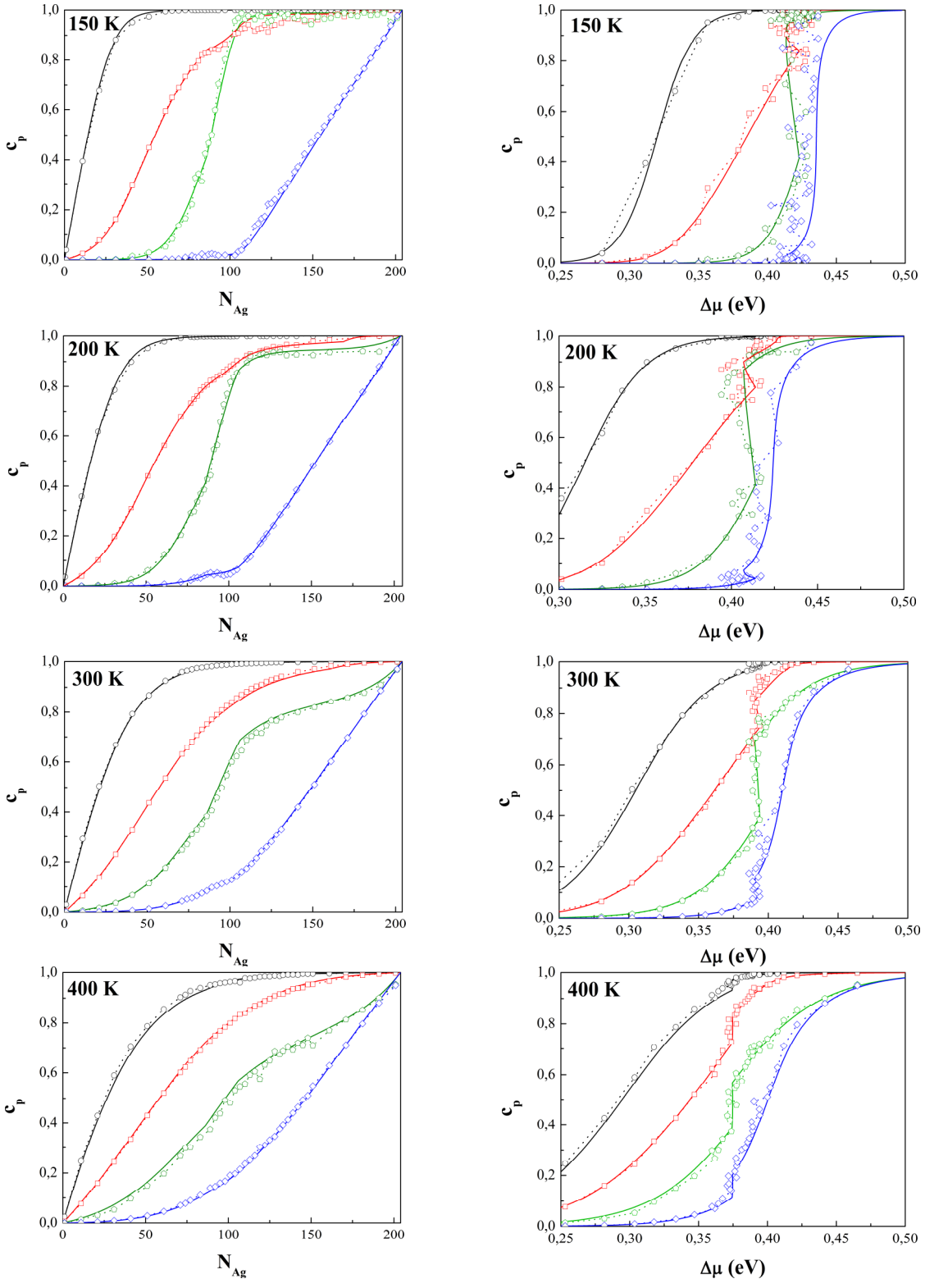


Figure 5.21 *Comparaison entre les isothermes de ségrégation issues des simulations Monte Carlo dans l'ensemble canonique (symboles vides) et celles issues du modèle en champ moyen (traits continus) en fonction de N_{Ag} (a) et de Δμ (b) à 150, 200, 300 et 400 K. Sommet (○), arêtes (□), facettes (100) (⬠) et facettes (111) (◊).*

Cet accord est presque trop beau pour être vrai ! Des esprits chagrins pourraient n'y voir qu'une simple procédure d'ajustement correctement menée et qui permet donc de retrouver à la fin ce qu'on a introduit au départ ! En fait, il n'en est rien, car, comme nous l'avons déjà mentionné, l'ajustement ne se fait que sur les valeurs d'équilibre de ΔG_p^{perm} et ne permet donc de connaître ces quantités que pour les valeurs d'équilibre des quadruplets (c_S, c_A, c_{F100}, c_{F111}). Or, le processus de minimisation du modèle en champ moyen s'appuie sur la connaissance de la totalité des fonctions à quatre variables $\Delta G_p^{perm}(c_q)$ (et en fait à 6 variables si on rajoute T et N_{Ag} !). L'accord entre les isothermes MC et les isothermes reconstituées via le modèle en champ moyen indique donc que la reconstitution des $\Delta G_p^{perm}(c_q)$ est pertinente tant du point de vue mathématique que du point de vue physique. On serait même tenté d'ajouter que sa pertinence mathématique vient de sa pertinence physique, en particulier du fait d'avoir pu dégager les variations essentielles des ΔG_p^{perm} avec les différentes variables.

Autre sujet possible d'étonnement devant un tel accord : comment un modèle en champ moyen peut-il reproduire aussi bien des simulations Monte Carlo, sachant que les températures critiques sont surestimées en champ moyen, du moins dans le cadre du modèle d'Ising ? La réponse tient dans la restriction apportée à la fin de la question ! En effet, nous avons noté que la transition structuro-chimique des facettes (100) était due au terme structural et non au terme d'alliage qui est pratiquement nul. Cela signifie que l'ordre local est pratiquement nul tout au long de l'isotherme de ces sites et, dans ces conditions, l'approximation de champ moyen (de type Bragg-Williams) qui consiste à négliger l'ordre local se révèle pratiquement exacte. De manière assez spectaculaire, la boucle de van der Waals inhérente à l'approximation de champ moyen et qui se traduit par un « retour » dans la représentation en $\Delta\mu$, est en très bon accord avec le comportement observé dans les simulations MC (**fig. 5.21b**). Notons que la représentation en fonction de N_{Ag} ne permet pas une telle analyse, ce qui illustre une nouvelle fois la richesse de la représentation, pourtant peu naturelle, de la représentation des isothermes de l'ensemble canonique en fonction de $\Delta\mu$. En revanche, la représentation en N_{Ag} a le mérite de bien montrer la caractéristique assez particulière, et déjà soulignée, du bas de l'isotherme des facettes (111), à savoir un caractère non monotone à très basse température et qui devient plus régulier quand T augmente. Ce comportement qui est une conséquence de l'existence de la boucle de van der Waals et du couplage avec les facettes (100), est également très bien reproduit par le modèle de champ moyen.

Si la transition sur les facettes (100) n'a pas une origine chimique, il en va tout autrement pour les facettes (111), dont nous avons vu que l'interaction d'alliage permet de reproduire le coefficient de couplage $\alpha_{F111,F111}$. Une transition de type démixtion-désordre est donc attendue … et observée, son analyse faisant l'objet du **chapitre 6**. Néanmoins, elle ne fait pas apparaître de boucle dans la représentation en $\Delta\mu$ des isothermes MC de l'ensemble canonique, car l'existence de 8 facettes (111) conduit l'ensemble canonique à être en fait un ensemble canonique multi-objet, celui-ci se révélant pratiquement équivalent à l'ensemble p-GC du fait que les facettes (111) se servent mutuellement de réservoir. Ce point sera détaillé dans le **chapitre 6** et dans l'**annexe C**. Du coup, la présence d'un équilibre dynamique pour chaque facette, et non d'une démixtion intra-facette, conduit à une absence de « retour » dans la représentation en $\Delta\mu$. Dans le modèle en champ moyen, la situation est toute différente et le paramétrage initial du coefficient $\alpha_{F111,F111}$ conduisait à l'apparition d'une boucle de van der Waals en-dessous d'une température critique proche de T = 200 K. Nous avons dû dès lors modifier de manière artificielle le coefficient $\alpha_{F111,F111}$ à T = 150 K (cf. **annexe B**) pour supprimer cette boucle inhérente au champ moyen et qui n'apparaît pas dans les simulations MC dans un ensemble canonique multi-objet (ou dans l'ensemble p-GC).

L'histoire est très morale, car cela montre qu'une approximation trop grossière est immédiatement sanctionnée. Ainsi, le succès du modèle en champ moyen n'a lieu que lorsqu'il capture correctement les caractéristiques essentielles (énergétiques et entropiques) des phénomènes de ségrégation et d'évolution structurale, preuve supplémentaire si besoin en était qu'on est très loin d'une simple procédure d'ajustement ! On remarquera de plus que l'isotherme des facettes (111) à T = 150 K est la courbe la moins bien reproduite de toutes et cela n'est que pure justice, du fait que l'accord a été forcé, contrairement au cas de toutes les autres isothermes.

Le modèle en champ moyen reproduisant très précisément les isothermes des simulations MC dans l'ensemble canonique, il est désormais légitime de l'utiliser pour obtenir le diagramme de phase des facettes (100). Pour ce faire, nous avons tracé les courbes $\Delta\mu(N_{Ag})$ à différentes températures, en particulier aux quatre températures considérées dans les simulations MC (**fig. 5.22**). L'accord entre le modèle en champ moyen et les simulations MC est pratiquement parfait et permet de bien mettre en évidence l'existence de boucles de van der Waals à basse température, ainsi que l'invariance des points anguleux en fonction de la température (pour N_{Ag} = 86 et 106). Le théorème des aires égales permet alors d'en déduire l'équivalent des limites de solubilité, à savoir les deux valeurs de N_{Ag} correspondant à

l'égalité des enthalpies libres entre les deux états structuro-chimiques des facettes (100). Par la suite, on obtient les valeurs de c_{F100} correspondantes via les isothermes de la **figure 5.21**.

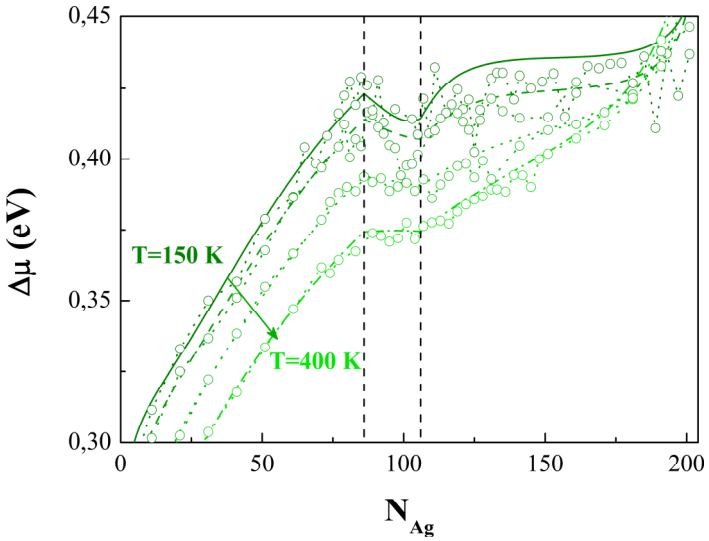


Figure 5.22 *Δμ en fonction de N_{Ag} à différentes températures (150, 200, 300 et 400 K). Ces courbes sont obtenues à partir soit des simulations Monte Carlo dans l'ensemble canonique (symboles vides) soit du modèle en champ moyen (traits continus). Les courbes les plus claires correspondent aux températures les plus hautes.*

Ce calcul peut être fait à toute température (et de surcroît de façon quasi instantanée !), ce qui ne serait pas possible avec les simulations Monte Carlo. Plus précisément, les simulations Monte Carlo convergent très difficilement à basse température et la méthode de Widom perd assez rapidement la précision nécessaire (les courbes à T = 150 K sont déjà assez bruitées). Inversement, à haute température, la surface de l'agrégat a tendance à se désordonner, voire à fondre. Ceci est une réalité physique (du moins dans le cadre du modèle énergétique utilisé !) mais empêche de savoir quelle serait l'allure du diagramme de phase à haute température sans l'apparition de ce désordre structural. Le formalisme de champ moyen sur réseau permet de passer outre cette limitation et de répondre ainsi à des questions conceptuelles … ou gratuites, selon le point de vue duquel on se place !

Dans le diagramme de phase présenté **figure 5.23**, nous avons reporté à la fois les limites d'instabilité structurale et les limites de solubilité en adoptant la représentation en N_{Ag} (**fig. 5.23a**) ou celle en c_{F100} (**fig. 5.23b**). Insistons une nouvelle fois que ces diagrammes de phase, bien qu'obtenus en champ moyen, sont pratiquement exacts (d'un point de vue

thermodynamique et dans le cadre du modèle énergétique choisi, en raison de l'absence d'ordre local sur les facettes (100) du fait que $V_{F100,F100} \approx 0$.

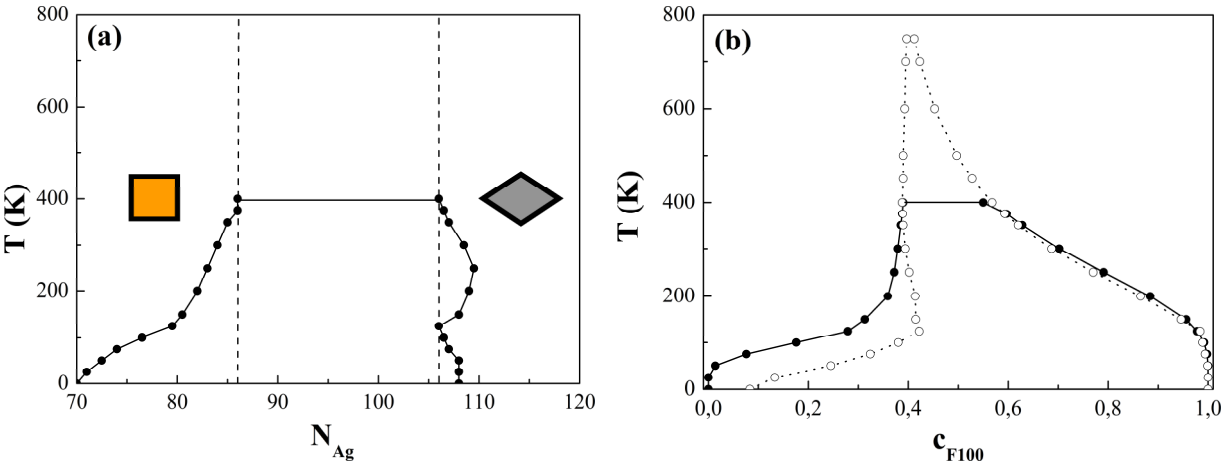


Figure 5.23 *Diagramme de phase des facettes (100) donnant les limites de solubilité (traits continu et symboles pleins) et les limites d'instabilité structurale (tiretés et symboles vides) en fonction de N_{Ag} (a) et de c_{F100} (b). En (a), les symboles géométriques (carré et losange) désignent les structures stables dans le domaine considéré.*

Quelles sont les caractéristiques essentielles de ces diagrammes de phase ?

- Tout d'abord, la température critique est estimée aux alentours de $T_c^{F100} \approx 400$ K. Au-dessus de cette température, les courbes $\Delta\mu(N_{Ag})$ ne présentent plus de boucle de van der Waals (**fig. 5.22**). Le plateau observé à T_c^{F100} est dû à l'ancrage des points anguleux sur les valeurs N_{Ag} = 86 et 106, ce qui implique que les limites de solubilité ne peuvent pas se trouver dans l'intervalle compris entre ces deux valeurs. Nous allons décrire les comportements prédits par ce diagramme de phase en dessous et au-dessus de T_c^{F100} en nous appuyant tout d'abord sur la représentation en N_{Ag} (**fig. 5.23a**).

- Pour une nanoparticule isolée (i.e. dans l'ensemble canonique) et en dessous de T_c^{F100}, la traversée de la limite de solubilité (en augmentant la concentration nominale par exemple) n'implique aucun comportement particulier, du fait qu'il ne peut y avoir coexistence au sein d'un même agrégat des deux états définissant les limites de solubilité et correspondant à des concentrations nominales différentes. En revanche, la

traversée des limites d'instabilité structurale déclenche l'évolution structurale décrite dans ce chapitre.

– Pour une assemblée d'agrégats de concentration nominale moyenne fixée (ensemble p-GC), la traversée d'une limite de solubilité conduit à transformer la population homogène d'agrégats en deux sous-populations, chacune correspondant à l'état structuro-chimique associé à une des limites de solubilité. Il s'agit donc d'une démixtion inter-agrégat (qui justifie l'appellation de limite de solubilité pour les valeurs limites) qui n'est en rien reliée à de l'ordre local, tout comme peut l'être une démixtion incohérente en volume avec des interactions d'alliage nulles. La règle des bras de levier fournit alors la proportion relative des deux sous-populations. Dans cet ensemble, les limites d'instabilité structurale ne sont alors pas explorées en dessous de T_c^{F100}.

– Au-dessus de T_c^{F100}, les deux ensembles conduisent aux mêmes résultats et ne font apparaître qu'une évolution structurale entre les deux limites d'instabilité.

– Par une coïncidence que nous pensons purement accidentelle, la température critique T_c^{F100} est très proche de la température à laquelle la coquille commence à se désordonner (structuralement) selon les conditions de simulation utilisées. Comme nous l'avons déjà mentionné, nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de cette structure désordonnée, pour laquelle l'analyse sur réseau perd une grande partie de sa pertinence. Que cette apparition du désordre structural coïncide avec la disparition de la bistabilité structuro-chimique nous semble vraiment fortuit … au risque d'appeler fortuit ce qui relève de notre ignorance !

– Outre la valeur de la température critique relative à la bistabilité chimique, le diagramme de phase de la **figure 5.23a** illustre le comportement des limites de solubilité en fonction de T, sachant que les limites d'instabilité structurale sont indépendantes de T dans la représentation en N_{Ag}. On observe une dissymétrie très marquée entre les deux limites de solubilité, celle du côté riche en argent montrant de plus un caractère ré-entrant. L'analyse détaillée de ces courbes montre qu'asymétrie et

caractère réentrant sont essentiellement dus à la position de l'isotherme des facettes (111) par rapport à celle des facettes (100). Alors que les facettes (111) restent pures en cuivre dans tout le domaine de la transition structuro-chimique à basse température, elles s'enrichissent en argent d'autant plus que la température est élevée (cf. **fig. 5.21**). L'enrichissement reste modéré quand il est rapporté en concentration des facettes (111), c_{F111}. Cependant, compte tenu du nombre relatif de sites entre les facettes (111) et (100) (respectivement 96 et 24), une petite modification de c_{F111} a un effet conséquent sur la concentration totale (et donc sur N_{Ag}). On retrouve là une caractéristique très générale des agrégats bimétalliques, à savoir l'interdépendance des différents types de site et donc des positions relatives des différentes isothermes. Cette interdépendance est à la base de la complexité du diagramme de phase obtenu.

– Une démonstration particulièrement éclatante de cette interdépendance entre les différents sites est apportée par la représentation du diagramme de phase en fonction de c_{F100} (**fig. 5.23b**). Si l'interdépendance des sites était négligeable, les diagrammes de phase devraient être très similaires dans les deux représentations, les variations en N_{Ag} étant directement liées à celles de c_{F100}. La comparaison des **figures 5.23 a-b** montre qu'il n'en est rien. Un point particulièrement frappant est le comportement des limites d'instabilité structurale. Athermiques quand elles sont exprimées en fonction de N_{Ag}, elles ne le sont plus du tout quand elles sont portées en fonction de c_{F100} ! Pour montrer l'apport conceptuel de la présente analyse en champ moyen, rappelons que les premières analyses de ce diagramme de phases ne s'appuyaient que sur les simulations MC, donc entre T = 150 K et T = 400 K, et ne considéraient que la représentation en c_{F100}. Du coup, la distinction entre limites de solubilité et limites d'instabilité structurale n'avait pas été faite, ce qui n'est guère étonnant au vu de la faible différence entre ces deux quantités dans cette gamme de température et dans la représentation en c_{F100}. De plus, un mystère demeurait sur le fait qu'une des limites d'instabilité paraissait athermique (celle du côté riche en cuivre), alors que l'autre avait une forte dépendance avec la température. La présente approche a permis de lever ces ambiguïtés conceptuelles et de répondre aux points qui semblaient mystérieux dans ces premières analyses des simulations MC.

– Le comportement à très basses températures (i.e. inférieures à T = 150 K) de la limite d'instabilité structurale du côté riche en cuivre (dans la représentation en c_{F100}) dépend

essentiellement de la répartition des 86 atomes d'argent définissant cette limite entre sites de facettes (100) et sites d'arêtes, sachant que les sommets sont purs Ag et les facettes (111) pures Cu dans ce domaine. Nous avons vérifié que la limite donnée par la résolution des équations de champ moyen à très basse température correspondait bien à la détermination directe des états de base.

– Discutons enfin la partie haute température des limites d'instabilité des facettes (100) dans la représentation en c_{F100}. Même si cette partie est condamnée à rester virtuelle du fait que la surface se désordonne partiellement d'un point de vue structural au-dessus de T = 400 K, il est instructif de voir que les deux limites d'instabilité se rejoignent quasiment vers une valeur unique proche de $c_{F100} \approx 0{,}4$. Cela provient là encore de la position relative des isothermes des facettes (100) et (111) et du nombre relatif de sites des deux types de facettes. Plus la température augmente, plus le poids des facettes (111) par rapport à celui des facettes (100) augmente en terme de nombre d'atomes d'argent occupant ces deux types de site dans la gamme de N_{Ag} compris entre 86 et 106. Ainsi, au-dessus de 700 K, la concentration c_{F100} ne varie pratiquement pas entre N_{Ag} = 86 et N_{Ag} = 106, restant pratiquement égale à 0,4 ; les 20 atomes d'argent supplémentaires entre ces deux limites se placent principalement sur les facettes (111) et, dans une moindre mesure, sur les arêtes. Le comportement attendu est alors que les facettes (100) basculent de l'état carré à l'état losange, non plus sur un intervalle en c_{F100}, mais à la valeur critique $c_{F100} \approx 0{,}4$. La transition n'en est naturellement pas plus raide pour autant, du fait que cette valeur unique en c_{F100} cache l'intervalle (constant) en N_{Ag} : [86 – 106]. Même si ce résultat a vocation à rester virtuel en raison du désordre structural qui affecte la surface à haute température et qui masque donc ce comportement, nous pensons qu'il peut apporter un éclairage utile à des situations qui seront peut-être rencontrées dans d'autres structures ou à d'autres tailles.

Pour conclure ce chapitre, nous proposons le bilan suivant, tant du point de vue des résultats eux-mêmes que du point de vue méthodologique :

- la bistabilité structuro-chimique des facettes (100) observée dans l'ensemble p-GC permet de déterminer les limites de solubilité (au sens d'une démixtion inter-agrégat) correspondant à l'égalité des enthalpies libres de ces deux états. Ces limites de solubilité peuvent également être obtenues dans l'ensemble canonique à partir de la courbe $\Delta\mu(c)$, via le théorème des aires égales ;

- cette bistabilité a une origine essentiellement structurale et ne s'accompagne pas d'une tendance à l'ordre local homoatomique sur les facettes (100) ;

- les limites d'instabilité structurale ne sont pas accessibles dans l'ensemble p-GC (i.e. pour une population d'agrégats), du fait qu'elles sont masquées par la bistabilité. En revanche, elles le sont dans l'ensemble canonique (agrégat isolé) qui ne permet pas, quant à lui, d'identifier les limites de solubilité, sauf si le calcul de $\Delta\mu(c)$ est entrepris ;

- d'un point de vue expérimental, cela signifie que les observations portant sur une collection d'agrégats sont susceptibles de mettre en évidence une bistabilité et, partant, d'identifier les limites de solubilité, sans avoir accès aux limites d'instabilité structurale. Inversement, les observations portant sur un agrégat unique permettront d'identifier ces dernières mais resteront muettes quant aux limites de solubilité ;

- cela montre la complémentarité, tant expérimentalement que théoriquement, des deux ensembles. L'ensemble canonique intégrant le calcul de $\Delta\mu(c)$ (ce qui est très rarement fait jusqu'ici dans les études sur les nanoalliages) semble cependant le plus riche d'informations, surtout quand les résultats sont portés en fonction de $\Delta\mu$ et non de N_{Ag}. C'est un fait que ce n'est pas la représentation la plus naturelle et la plus intuitive, mais c'est le prix à payer pour bénéficier d'informations supplémentaires. Par ignorance, nous ne nous prononcerons pas sur la faisabilité de cette représentation d'un point de vue expérimental, mais nous espérons que cette étude motivera des réflexions sur ce point.

Comme nous l'avons déjà dit dans ce chapitre, nous ne pouvons prétendre à la réalité de tous les résultats obtenus, en partie à cause du caractère semi-empirique du potentiel interatomique, mais également en raison de possibles structures autres que celle du polyèdre de Wulff pour un agrégat de 405 atomes. Le présent travail ne serait-il dans ce cas que pur académisme et plaisir gratuit de théoricien ? Nous ne le pensons vraiment pas du fait que la méthodologie développée, les concepts introduits et la possibilité d'observer des phénomènes équivalents dans d'autres systèmes ou à d'autres tailles d'agrégats représentent finalement la plus grande partie de la valeur ajoutée de cette étude. De ce point de vue, la puissance de la méthode duale nous a émerveillés, d'autant plus que nous n'en attendions vraiment pas autant au vu des approximations faites : champ moyen sur réseau par rapport à des simulations Monte Carlo avec relaxations, le fossé semblait bien large pour être franchi avec succès ! Outre ses vertus pédagogiques pour élucider l'origine des phénomènes obtenus à partir d'un potentiel interatomique, qui certes contient tout mais ne montre rien même aux yeux les plus avertis, cette approche permet d'établir les quantités qu'il serait pertinent de calculer par des méthodes ab initio. Ainsi, alors que la thermodynamique des nanoalliages reste inaccessible à ces dernières par des simulations directes, l'utilisation de potentiels semi-empiriques, validés sur les quantités pertinentes dégagées par l'approche duale et obtenues par la suite par des calculs ab initio, semble représenter la voie la plus prometteuse pour les prochaines années.

Enfin, last but not least, un point important est la possible comparaison avec les expériences. Précisons que les observations expérimentales de la structure des facettes (100), ainsi que de leur concentration, n'est pas chose aisée pour l'instant. A l'avenir, nous espérons que les techniques d'observation et de caractérisation actuellement développées pour les nanoparticules, comme l'imagerie haute résolution HRTEM **[8]**, l'imagerie filtrée en énergie EFTEM **[8]** ou les méthodes de diffraction X **[9]**, pourront conduire à des comparaisons avec les résultats de cette étude.

Bibliographie

[1] B. Widom, J. Chem. Phys. **39**, 2808 (1963).

[2] L. Delfour, J. Creuze et B. Legrand, Phys. Rev. Lett. **103**, 205701 (2009).

[3] L. Delfour, Rapport de Master IPS, Université Montpellier 2 (2007).

[4] V. Moreno, Rapport de stage IFIPS, Université Paris-Sud (2005).
V. Moreno, J. Creuze, F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand, Surf. Sci. **600**, 5011 (2006).

[5] S. Sawaya, Thèse, Université Aix-Marseille II (1999).

[6] J. Creuze, I. Braems. F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand, Phys. Rev. B **78**, 075413 (2008).

[7] I. Meunier, G. Tréglia et B. Legrand, Surf. Sci. **441**, 225-239 (1999).

[8] C. Langois, Z. L. Li, J. Yuan, D. Alloyeau, J. Nelayah, D. Bochicchio, R. Ferrando et C. Ricolleau, Nanoscale **4**, 3381 (2012).

[9] P. Andreazza, H. Khelfane, O. Lyon, C. Andreazza-Vignolle, A. Y. Ramos et M. Samah, Eur. Phys. J. Special Topics **208**, 231–244 (2012).

Chapitre 6 : Après la complexité des facettes (100), la simplicité des facettes (111)

6.1 Quand la chimie reprend ses droits

6.1.1 Enthalpie de permutation

Après avoir étudié le comportement des facettes (100) et montré les différences de comportement selon l'ensemble thermodynamique considéré (canonique ou p-GC), nous allons détailler le comportement des facettes (111). L'approche duale est alors très utile pour montrer d'entrée quelle est la différence fondamentale entre les facettes (100) et (111), qui va être à l'origine des différences de comportement observées entre ces deux orientations. La **figure 6.1** montre la variation des enthalpies libres de permutation pour ces deux types de facettes en fonction de leur propre concentration, i.e. $\Delta G_p^{perm}(c_p)$, (cf. **chapitre 5** et **annexe B**).

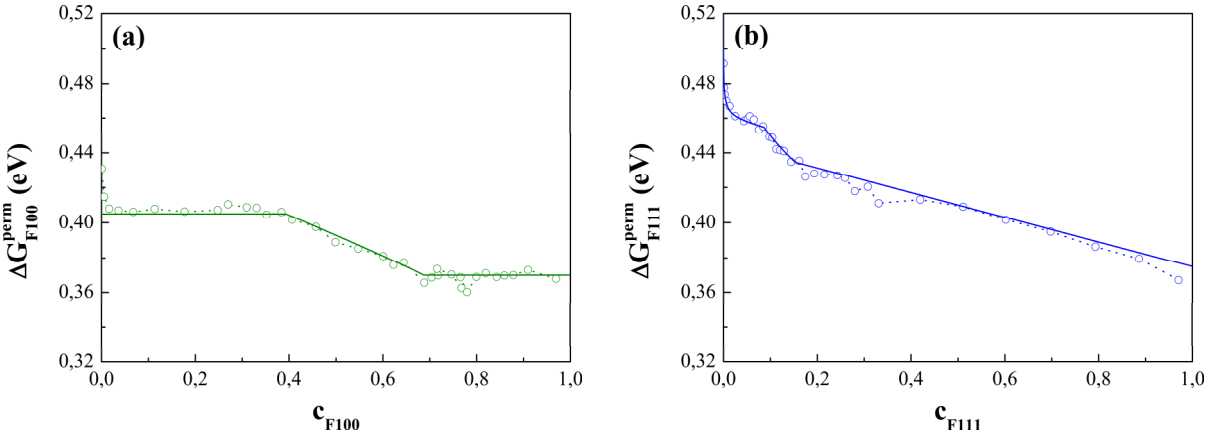


Figure 6.1 *Enthalpie libre de permutation déduite des simulations MC dans l'ensemble canonique à T = 300 K via l'approche duale pour les facettes (100) (a) et pour les facettes (111) (b). Les enthalpies libres sont portées en fonction de la concentration de la facette considérée. Le trait continu correspond au fit explicité dans l'**annexe B**.*

Rappelons que la pente de ΔG_p^{perm} en fonction de c_p est directement reliée à l'interaction d'alliage V_{pp} (cf. **§ 2.4, Eq. (2.41)**). Les paliers horizontaux de ΔG_{F100}^{perm} de la **figure 6.1a** indique que l'interaction d'alliage $V_{F100,F100}$ est pratiquement nulle pour les facettes (100), la partie inclinée de ΔG_{F100}^{perm} étant due au changement structural affectant ces facettes (cf. **chapitre 5**). Ce changement structural des facettes (100) est également

responsable de la partie plus pentue de ΔG_{F111}^{perm} apparaissant autour de $c_{F111} \approx 0{,}10$ (**fig. 6.1b**). En dehors de cette plage, la pente constante et négative observée pour ΔG_{F111}^{perm} signifie que $V_{F111,F111}$ est négatif. Cela indique une tendance à former des paires homoatomiques sur les facettes (111), comme en volume. La valeur de $V_{F111,F111}$ que l'on en déduit, égale à -9 meV, permet de prévoir une température critique démixtion-désordre de l'ordre de 210 K en champ moyen (en considérant un nombre de coordination moyen intra-facette égal à 4, compte tenu des atomes de bord de ces facettes qui ont des sites d'arête comme voisins), et donc de $T = 120$ K à $T = 130$ K dans un calcul exact, pour autant que les résultats obtenus pour des réseaux infinis de coordinence 4 (carré) ou 6 (triangulaire) puissent se transposer directement à celui des facettes (111).

Cette estimation est compatible avec l'étude de L. Delfour qui a initié ce travail **[1]** : une bistabilité chimique avait en effet été observée sur ces facettes (111) à $T = 130$ K. Un résultat important était que cette bistabilité affectait chaque facette individuellement, contrairement à la bistabilité collective qui affecte les facettes (100). Comment ce résultat, obtenu dans l'ensemble p-GC, se traduit-il dans l'ensemble canonique ? Par ailleurs, comment se compare le diagramme de phase des facettes (111) à celui des facettes (100) ? Pour répondre à ces questions, nous allons détailler le comportement de ces facettes à haute puis à basse température, avant d'en déduire leur diagramme de phase.

6.1.2 Comportement à haute température

Nous avons choisi d'étudier les facettes (111) à $T = 400$ K qui représente la plus haute température possible avant l'apparition d'un désordre structural provoqué par la migration de quelques atomes de sommet en position d'adatome (cf. **§ 5.2.3**). Nous rappelons **figure 6.2** les isothermes obtenues par simulations MC dans les ensembles canonique et p-GC pour les différents types de site de la coquille à $T = 400$ K. On observe un comportement monotone et régulier de l'isotherme des facettes (111) et un parfait accord entre les simulations Monte Carlo réalisées dans les deux ensembles thermodynamiques, ce qui est attendu à haute température en l'absence de transition de phase ou de bistabilité.

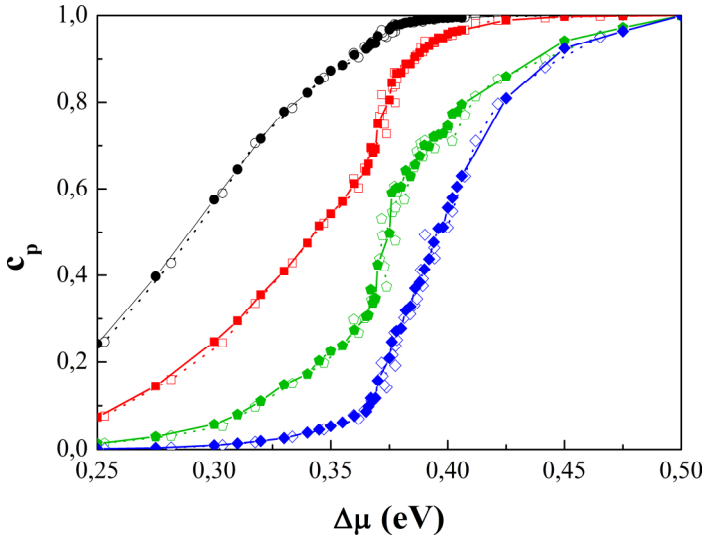


Figure 6.2 *Comparaison des isothermes obtenues à T = 400 K dans les ensembles canonique (pointillés et symboles vides) et p-GC (traits continus et symboles pleins) pour chaque type de site de la coquille : Sommet (○), arêtes (□), facettes (100) (⬠) et facettes (111) (◊). Les simulations sont effectuées avec 10^6 macropas MC pour chaque valeur de Δμ ou de N_{Ag}.*

Pour confirmer l'absence d'équilibre dynamique dans les ensembles canonique et p-GC à cette température, nous présentons **figure 6.3** l'évolution dans les deux ensembles de la concentration instantanée d'une des huit facettes (111) en fonction du nombre de macropas MC pour une concentration moyenne des facettes (111) proche de 0,5. On observe des fluctuations autour de la valeur moyenne ($c_{F111} \approx 0{,}5$) dans les deux ensembles (**fig. 6.3a** et **fig. 6.3c**). Les DEC correspondantes (**fig. 6.3b** et **fig. 6.3d**) présentent un seul mode, centré sur $c_{F111} \approx 0{,}5$, ce qui signifie que le système explore un état thermodynamique unique. Notons que nous avons vérifié que ce comportement est identique pour chaque facette (111). Le caractère monomodal des DEC associées à l'évolution de la concentration instantanée de chacune des huit facettes (111) est bien compatible avec le fait que ces facettes sont dans un état désordonné (d'un point de vue chimique) à $T = 400$ K.

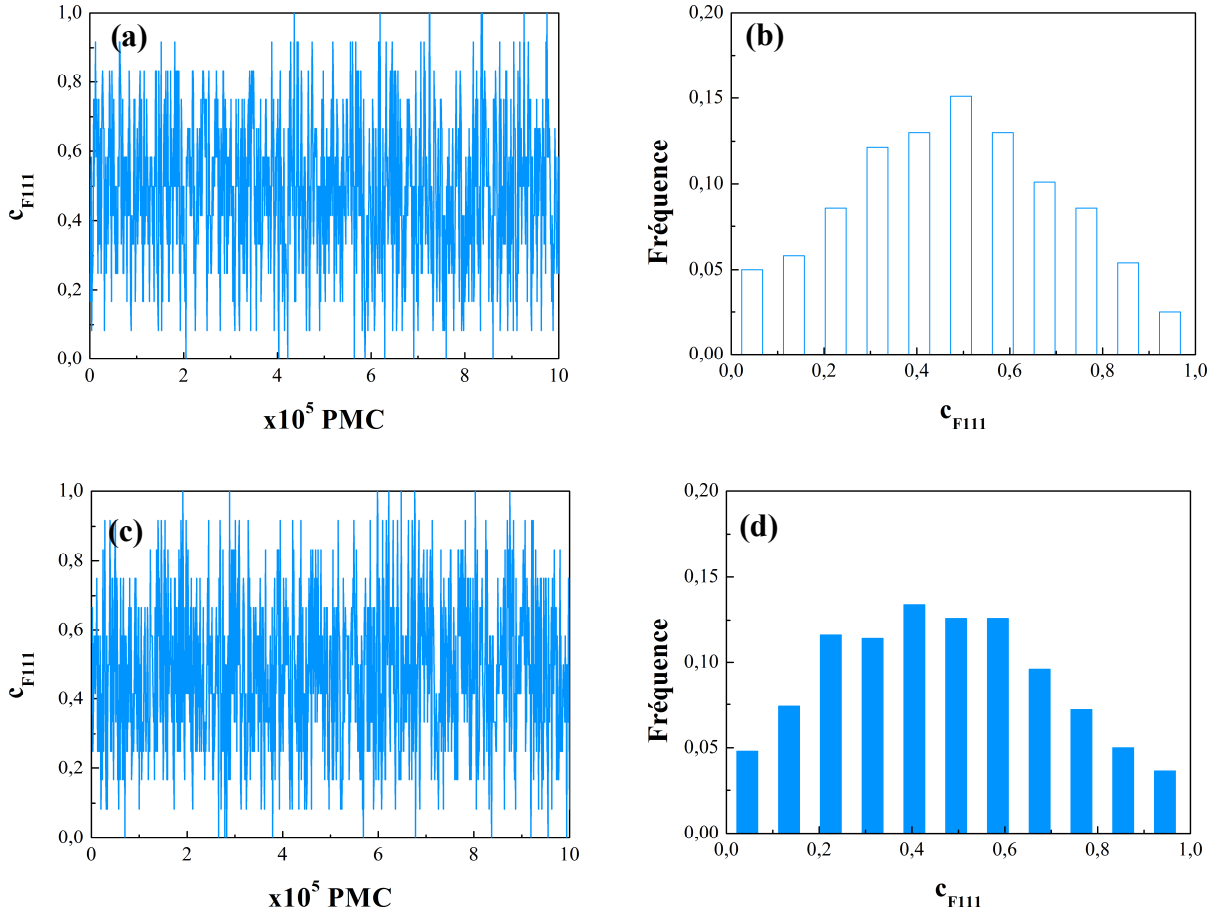


Figure 6.3 *Evolution à T = 400 K de la concentration d'une des huit facettes (111) en fonction du nombre de macropas MC et DEC correspondante obtenues pour N_{Ag} = 145 dans l'ensemble canonique (a, b) et pour $\Delta\mu$ = 394 meV dans l'ensemble p-GC (c, d). Dans chaque cas, la concentration moyenne des facettes (111) est proche de 0,5. Les simulations Monte Carlo sont effectuées avec 10^6 macropas MC.*

6.1.3 Comportement à basse température

Nous rappelons **figure 6.4** les isothermes obtenues par simulations Monte Carlo à $T = 200$ K dans les ensembles canonique et p-GC en fonction de $\Delta\mu$. Les isothermes présentent un comportement similaire dans les deux ensembles thermodynamiques, i.e. elles sont monotones et continues sur toute la gamme de $\Delta\mu$ explorée, excepté naturellement dans la plage correspondant à la transition structuro-chimique des facettes (100). Celle-ci induit une petite boucle sur les facettes (111) dans l'ensemble canonique. Cette boucle est à peine visible, du fait qu'elle se situe tout en bas de l'isotherme des facettes (111), la concentration de celles-ci restant alors pratiquement nulle. On peut noter que l'isotherme obtenue dans l'ensemble canonique est moins lisse que celle obtenue dans l'ensemble p-GC. Rappelons que ceci provient de la difficulté de déterminer $\Delta\mu$ de façon précise par la méthode de Widom

lorsque la distribution d'équilibre est difficile à explorer dans sa totalité, comme c'est le cas à basse température. Cependant, nous verrons que cela n'empêche pas de faire une analyse correcte du comportement des facettes (111) dans l'ensemble canonique.

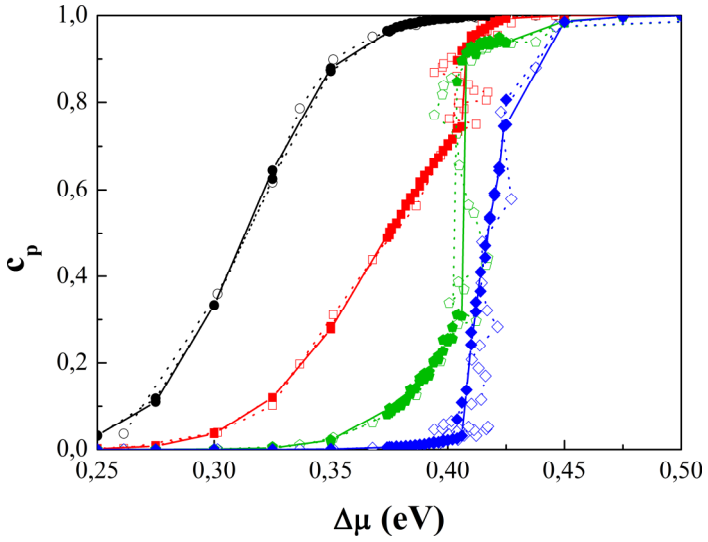


Figure 6.4 *Comparaison des isothermes obtenues à T = 200 K dans les ensembles canonique (pointillés et symboles vides) et p-GC (trait continu et symboles pleins) pour chaque type de site de la coquille : Sommet (○), arêtes (□), facettes (100) (⬠) et facettes (111) (◊). Les simulations sont effectuées avec 10^6 macropas MC pour chaque valeur de Δμ ou de N_{Ag}.*

Comme à haute température, nous représentons **figure 6.5** l'évolution dans les deux ensembles thermodynamiques de la concentration d'une des 8 facettes (111) en fonction du nombre de macropas MC pour une concentration moyenne des facettes (111) proche de 0,5. Dans les deux ensembles, on observe cette fois-ci des oscillations entre deux états, l'un correspondant à une facette (111) riche en Cu et l'autre à une facette riche en Ag, caractéristique de l'existence d'un équilibre dynamique (**figs. 6.5a** et **6.5c**). Les DEC associées à ces oscillations de concentration de chaque facette (111) présentent un caractère bimodal dans les ensembles canonique (**fig. 6.5b**) et p-GC (**fig. 6.5d**) et nous avons vérifié que ce comportement est observé pour chacune des huit facettes.

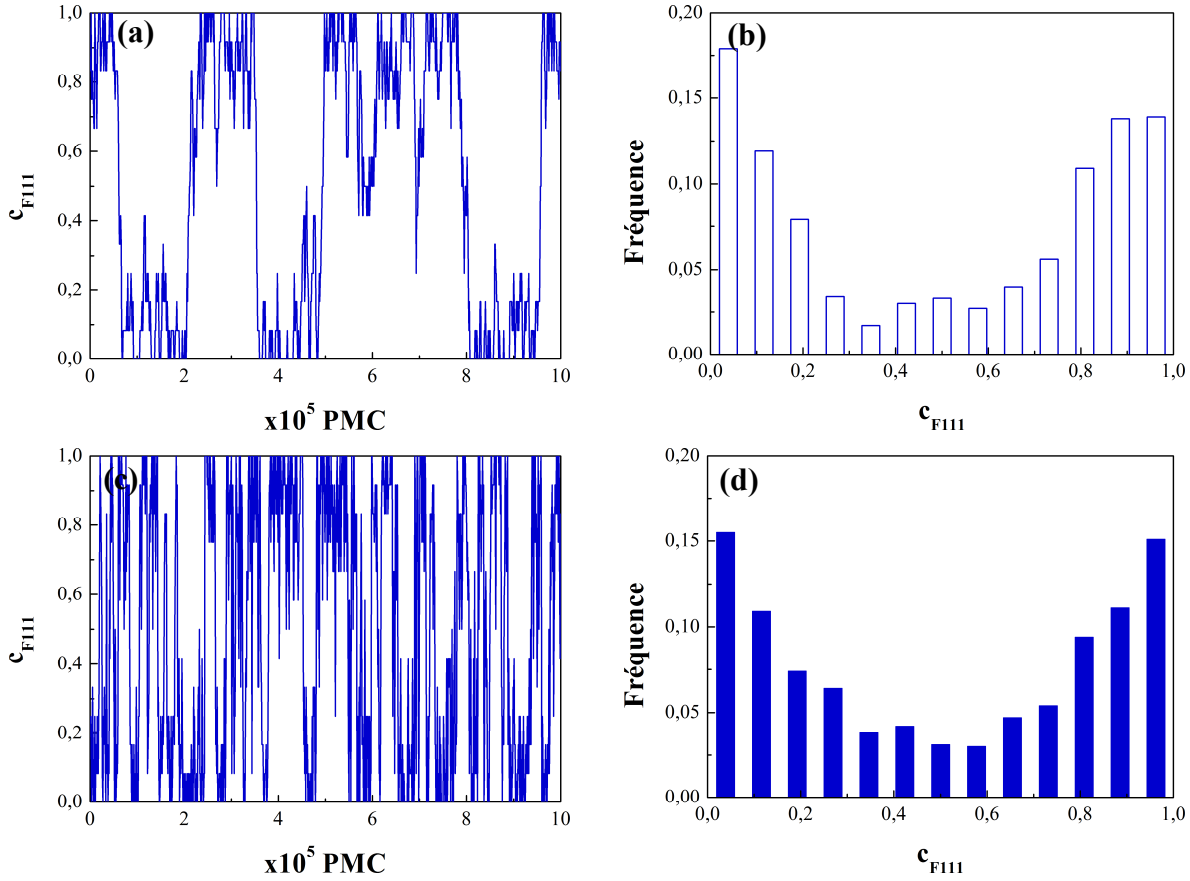


Figure 6.5 *Evolution à T = 200 K de la concentration* ***d'une*** *des huit facettes (111) en fonction du nombre de macropas MC et DEC correspondante obtenues pour N_{Ag} = 152 dans l'ensemble canonique (a, b) et pour $\Delta\mu$ = 417 meV dans l'ensemble p-GC (c, d). Dans chaque cas, la concentration moyenne des facettes (111) est proche de 0,5. Les simulations Monte Carlo sont effectuées avec 10^6 macropas MC.*

En revanche, contrairement au cas des facettes (100), les basculements entre les états riches en Cu et riches en Ag n'affectent pas collectivement toutes les facettes. Ainsi, l'équilibre dynamique n'est plus collectif, mais propre à chaque facette (111). Cela se traduit par la caractéristique suivante : si les DEC associées aux oscillations de concentration **d'une** facette (111) présentent un caractère bimodal, et ceci dans les deux ensembles thermodynamiques (**figs. 6.5b** et **6.5d**), celles associées aux fluctuations de concentration de **l'ensemble** des facettes (111) ont un caractère monomodal (**fig. 6.6**).

Dans l'ensemble p-GC, les basculements des facettes ne sont pas corrélés entre eux, alors que dans l'ensemble canonique la contrainte de conservation de la matière pour chaque espèce implique que le basculement d'une facette (par exemple de l'état riche en cuivre à celui riche en argent) est compensé par le basculement inverse d'une autre facette, i.e. de l'état riche en argent à l'état riche en cuivre. C'est ce qui explique que le nombre de basculement est plus

réduit dans l'ensemble canonique (**fig. 6.5a**) que dans l'ensemble p-GC (**fig. 6.5c**). Ces résultats montrent que l'ensemble des facettes (111) de la coquille du PW_{405} est une réalisation de l'ensemble canonique multi-objet, dont les analyses menées sur réseau rigide montrent qu'il est équivalent à l'ensemble p-GC dès lors que le nombre d'objets est suffisamment grand pour qu'ils puissent jouer le rôle de réservoir mutuel (cf. **annexe C**) **[2]**.

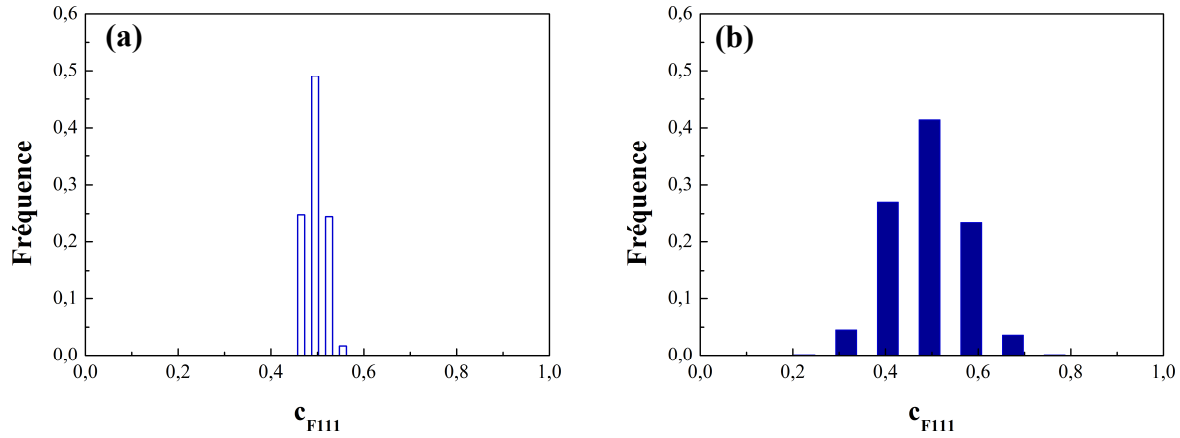


Figure 6.6 *DEC associée aux fluctuations de concentration de **l'ensemble** des facettes (111) obtenues pour N_{Ag} = 152 dans l'ensemble canonique (a) et pour $\Delta\mu$ = 417 meV dans l'ensemble p-GC (b). Dans chaque cas, la concentration moyenne des facettes (111) est proche de 0,5. Les simulations Monte Carlo sont effectuées avec 10^6 macropas MC à T = 200 K.*

Le caractère individuel de la bistabilité affectant chaque facette (111) conduit à la coexistence de facettes (111) quasiment pures en cuivre et d'autres quasiment pures en argent au sein d'une même nanoparticule, et ce quel que soit l'ensemble thermodynamique considéré, contrairement au cas des facettes (100) (cf. **chapitre 5**). Une configuration caractéristique est présentée **figure 6.7**.

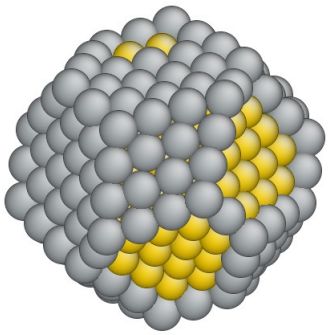


Figure 6.7 *Configuration instantanée dans l'ensemble p-GC à T = 200 K pour $\Delta\mu$ = 417 meV. La concentration moyenne des facettes (111) est proche de 0,5. Les atomes d'argent sont représentés en gris, ceux de cuivre en jaune.*

6.2 Diagramme de phase des facettes (111)

6.2.1 DEC et température critique

Si nous résumons le comportement des facettes (111), il en ressort deux caractéristiques principales :

- à basse température, il existe une bistabilité qui se manifeste dans les simulations par des oscillations de la concentration de chaque facette (111) entre deux états en fonction du nombre de macropas Monte Carlo, les DEC correspondantes étant alors bimodales ;
- à haute température, ces oscillations disparaissent pour laisser place à des fluctuations centrées autour de la concentration d'équilibre, les DEC correspondantes étant alors monomodales, caractéristique de l'exploration d'un seul état thermodynamique.

Il doit donc nécessairement exister une température séparant ces deux comportements, équivalent de la température critique de transition démixtion/désordre. Pour illustrer ce point, nous avons tracé l'évolution de la concentration d'une facette (111) en fonction du nombre de macropas MC, ainsi que la DEC associée, dans les ensembles p-GC (**fig 6.8a**) et canonique (**fig. 6.9**) à différentes températures. On observe que le caractère bimodal des DEC disparaît pour une température proche de T = 300 K, même si les fluctuations de concentration de la facette (111) considérée sont encore très différentes de celles d'un équilibre thermodynamique standard.

Un tel comportement provient probablement de l'importance de l'ordre local qui est toujours présent dans un cristal, même dans le milieu désordonné ($T > T_c$). En effet, pour une longueur de corrélation comparable aux dimensions de la facette (la longueur de corrélation étant une quantité qui caractérise la décroissance de l'ordre local avec la distance **[2]**), les fluctuations de concentration doivent conduire à des DEC relativement uniformes sur un large support. Du fait de l'ordre local, si on calcule la DEC sur un ensemble fini de sites de dimension comparable à la longueur de corrélation, cet ensemble peut être riche en Cu, riche en Ag ou être constitué d'une zone riche en Cu et d'une autre riche en Ag. La proportion variable de ces deux zones conduit alors à une DEC à peu près uniforme sur une large gamme de concentration et c'est bien ce qu'on observe pour les températures comprises entre T = 250 et T = 300 K.

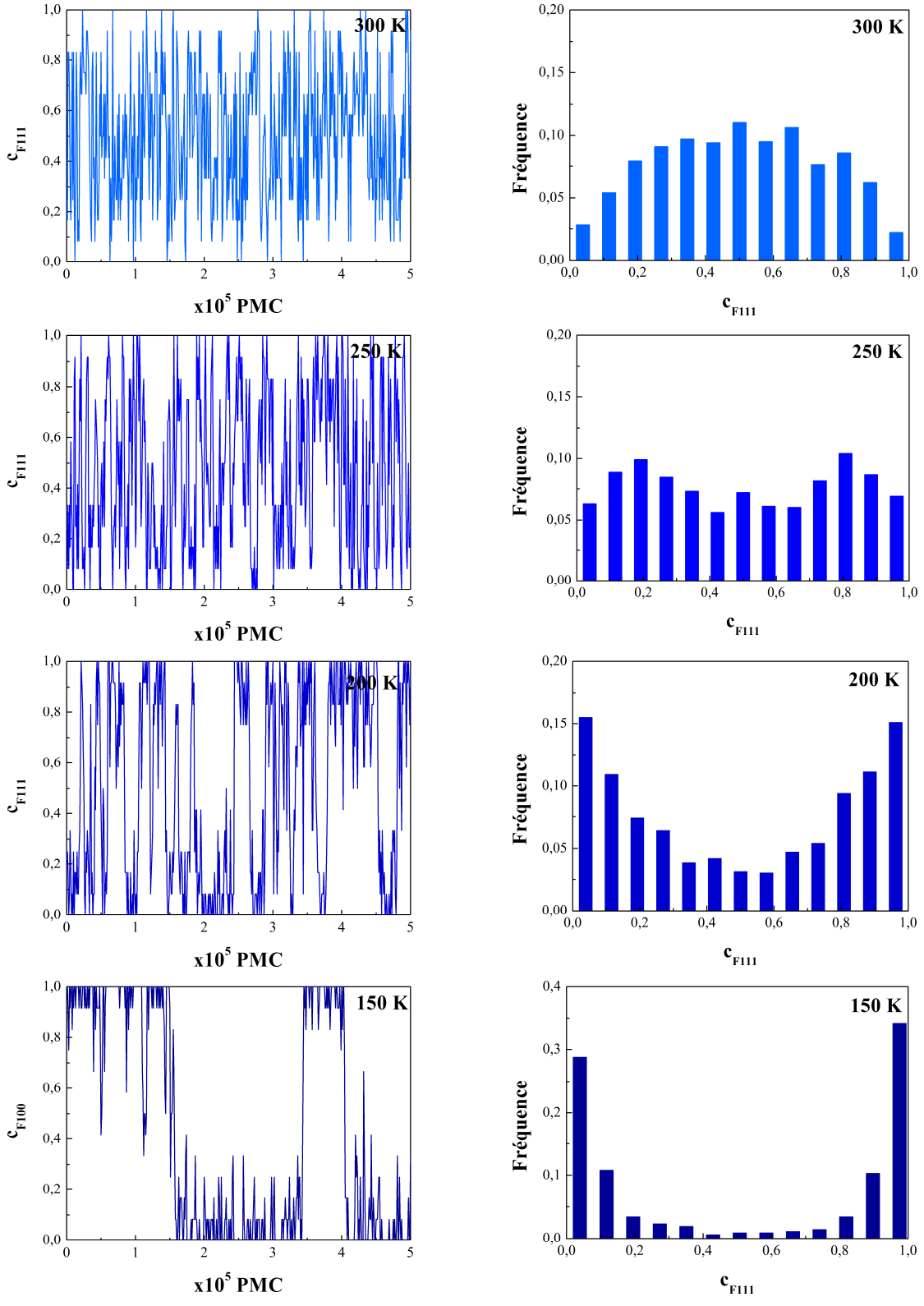


Figure 6.*8* *Evolution de la concentration d'une facette (111) en fonction du nombre de macropas MC (a) et DEC associées (b) obtenues pour différentes températures* ***dans l'ensemble p-GC****. A chaque température, la valeur de Δμ est choisie de telle sorte que la concentration des facettes (111) soit proche de 0,5.*

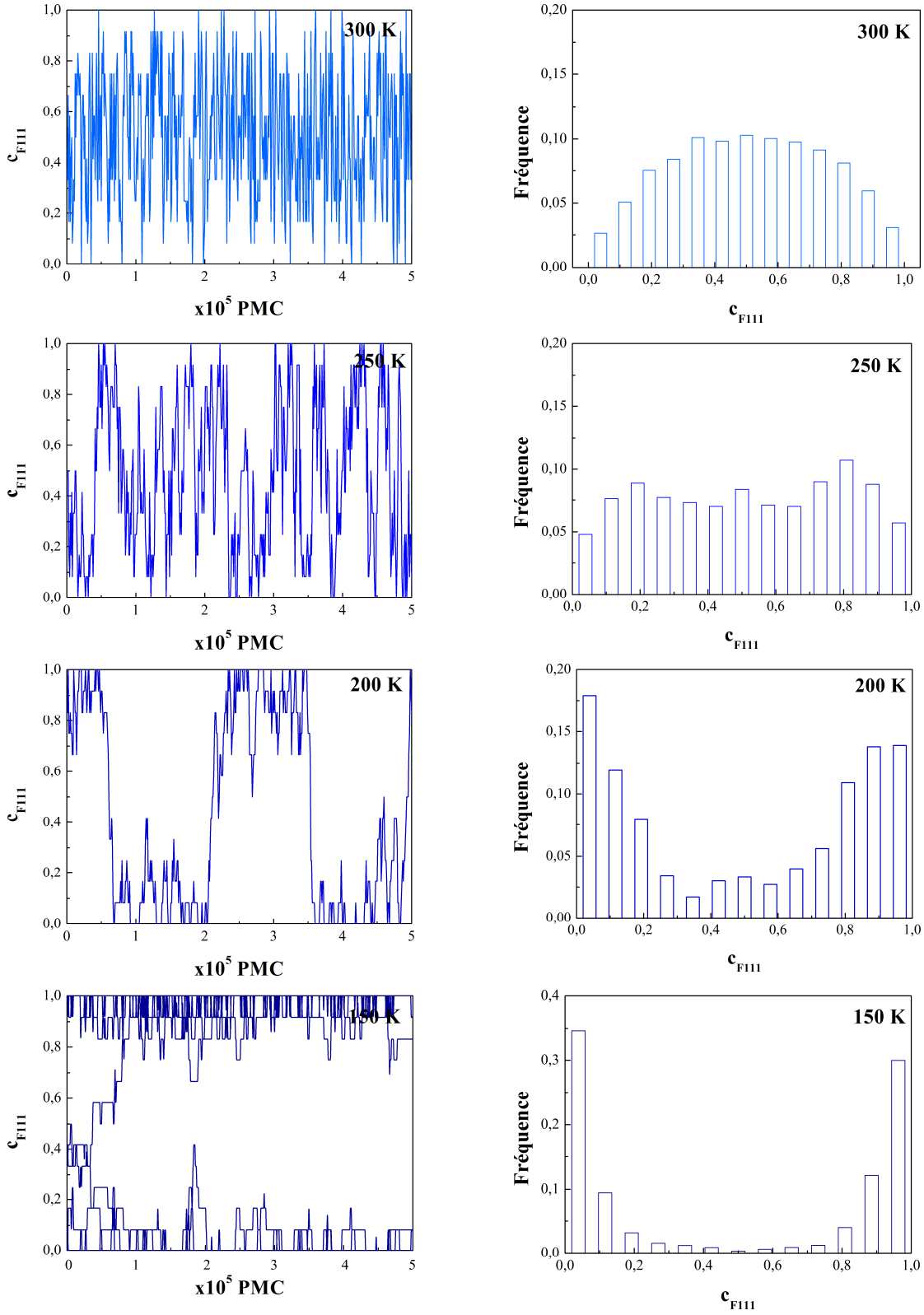


Figure 6.9 *Evolution de la concentration d'une facette (111) en fonction du nombre de macropas MC (a) et DEC associées (b) obtenues pour différentes températures* ***dans l'ensemble canonique****. A chaque température, la valeur de N_{Ag} est choisie de telle sorte que la concentration des facettes (111) soit proche de 0,5.*

6.2.2 Isotherme générale : l'espoir déçu !

Pour obtenir le diagramme de phase des facettes (100), nous nous étions appuyés sur l'isotherme générale $\Delta\mu(N_{Ag})$ dans l'ensemble canonique et sur la boucle de type van der Waals qui y apparaissait sous la température critique (cf. **§ 5.2.4**). L'exploitation des extrema pour définir les limites d'instabilité structurale et du théorème des aires égales pour déterminer les limites de solubilité nous avait permis d'obtenir le diagramme de phase dans ses composantes chimiques et structurales. Peut-on suivre la même démarche pour obtenir le diagramme de phase des facettes (111) ?

Dans ce but, nous présentons les isothermes $\Delta\mu(N_{Ag})$ (**fig. 6.10a**) et $\Delta\mu(c_{F111})$ (**fig. 6.10b**) obtenues dans les ensembles canonique et p-GC à différentes températures.

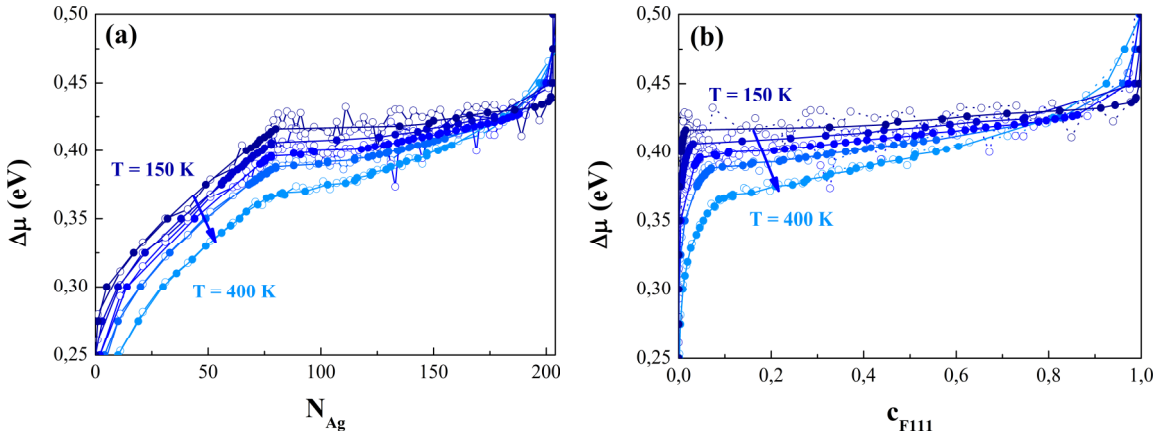


Figure 6.10 *Isothermes $\Delta\mu(N_{Ag})$ (a) et $\Delta\mu(c_{F111})$ (b) pour différentes températures (T = 150, 200, 250, 300 et 400 K) obtenues par simulations Monte Carlo dans les ensembles canonique (tirets et cercles) et p-GC (trait continu et disques). Le bleu est d'autant plus foncé que la température est basse.*

Le comportement de ces isothermes est pratiquement similaire dans les deux ensembles. Ceci n'est guère étonnant du fait du caractère individuel de l'équilibre dynamique qui affecte les facettes (111). Dès lors, l'ensemble canonique est en fait un ensemble canonique multi-objet, qui est donc équivalent à l'ensemble p-GC. Or, dans l'ensemble p-GC, l'isotherme générale $\Delta\mu(N_{Ag})$ (ou $N_{Ag}(\Delta\mu)$) n'a jamais de boucle (comme on peut le vérifier à partir de la **figure 5.1b, § 5.1.1**). En cas de bistabilité, le saut attendu pour N_{Ag} $(\Delta\mu)$ pour un milieu infini se transforme en effet en une partie très raide mais continue, du fait que N_{Ag} est donné par la somme pondérée de la contribution des deux états, la pondération évoluant continûment avec $\Delta\mu$; c'est l'effet bien connu d'élargissement des transitions du premier ordre pour un milieu fini.

En allant un peu plus loin dans l'analyse, on remarque que, dans le cas présent, l'ensemble p-GC est lui-même un ensemble p-GC multi-objet. Une conséquence est que la concentration de **l'ensemble** des facettes (111), qui est la quantité qui intervient dans l'isotherme générale via N_{Ag}, ne présente pas de bistabilité contrairement au cas de la concentration **d'une** facette (111). La présence d'une boucle dans l'isotherme $\Delta\mu(N_{Ag})$, que ce soit dans l'ensemble canonique ou dans l'ensemble p-GC, est donc définitivement exclue, quelle que soit la température. Ainsi, contrairement au cas des facettes (100), il n'est pas possible d'appliquer le théorème des aires égales afin d'extraire l'équivalent des limites de solubilité.

Une de perdue, dix (ou plutôt huit !) de retrouvées : tel est l'espoir que nous avons eu en considérant qu'à défaut de pouvoir observer une boucle sur l'isotherme générale $\Delta\mu(N_{Ag})$ (ou $\Delta\mu(c_{F111})$) dans l'ensemble canonique, il devrait être possible d'observer une telle boucle sur chacune des huit isothermes (identiques entre elles) : $\Delta\mu(c^*_{F111})$, où c^*_{F111} désigne la concentration d'une facette (111) particulière et non de l'ensemble des facettes (111). L'idée, séduisante a priori, s'est heurtée à la très petite taille des facettes (111), chacune n'étant composée que de 12 sites. Compte tenu des effets de bord qui induisent un effet de mouillage incomplet à partir des arêtes **[3]** et de l'imprécision sur le calcul de $\Delta\mu$, nous n'avons pas pu caractériser réellement de boucle sur l'isotherme $\Delta\mu(c^*_{F111})$.

Néanmoins, nous avons développé dans l'**annexe C** des calculs de $\Delta\mu$ portant sur un réseau (rigide) 2D (111) unique de 144 sites et également sur un ensemble multi-objet constitué de plusieurs de ces réseaux en coexistence pour montrer comment évolue l'isotherme entre l'ensemble canonique mono-objet, i.e. $\Delta\mu(c^*_{F111})$ et les ensembles canonique multi-objet et p-GC, i.e. $\Delta\mu(c_{F111})$. Dans ces conditions favorables (« facette » de plus grande taille et réseau rigide), les calculs montrent que l'exploitation des isothermes pour 1 facette particulière dans l'ensemble canonique peut effectivement conduire à la détermination du diagramme de phase. La démarche est donc à retenir pour des agrégats de plus grande taille que le PW_{405}.

6.2.3 Diagramme de phase des facettes (111)

A défaut de pouvoir utiliser le théorème des aires égales à partir des isothermes de l'ensemble canonique pour obtenir le diagramme de phases des facettes (111), nous avons opté pour une méthode fondée sur l'analyse des DEC, certes moins précise, mais tout de même acceptable, du moins pour des températures pas trop proches de T_c. Cette méthode repose sur la détermination des barycentres des états riches en cuivre et riches en argent apparaissant dans la DEC **d'une** facette (111), lorsque la DEC est bimodale. Cette méthode s'est révélée pertinente pour déterminer avec précision les limites de bimodalité $c_\alpha(T)$ et $c_\beta(T)$ à suffisamment basse température. Au voisinage de la température critique, les DEC par facette perdent leur aspect bimodal et deviennent pratiquement constantes sur une large plage de concentration (cf. **figs 6.8b et 6.9b**), ce qui rend délicate la détermination des limites de bimodalité à l'approche de T_c.

La **figure 6.11** présente le diagramme de phase des facettes (111) ainsi déterminé, selon les deux modes de représentation déjà utilisés pour les facettes (100) :

- le premier est la représentation en fonction de N_{Ag} (ou, de façon équivalente, de c_{nom}), cette représentation étant la plus adaptée par rapport aux expériences, pour lesquelles N_{Ag} est le paramètre de contrôle le plus accessible ;
- le second est la représentation en fonction de la concentration des facettes (111).

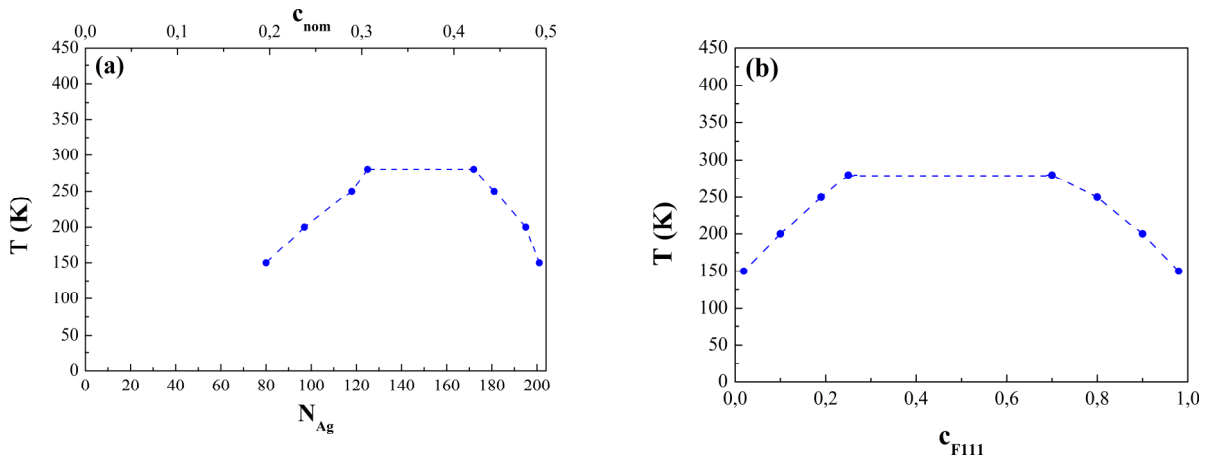


Figure 6.11 *Diagramme de phase pour une facette (111) de la coquille du PW_{405} en fonction de N_{Ag} (ou de c_{nom}) (a) et de c_{F111} (b).*

La représentation en fonction de N_{Ag} (**fig. 6.11a**) permet de connaître la plage en N_{Ag} (ou en c_{nom}), où il est possible d'observer un équilibre dynamique pour les facettes (111). Néanmoins, il est peu réaliste de penser pouvoir observer expérimentalement, du moins dans un proche avenir, les oscillations de concentration au sein d'une même facette. Outre les limitations expérimentales pour une telle observation dynamique, notons les limitations cinétiques qui rendent peu probable l'observation de telles oscillations : le transport de matière que cela nécessite, i.e. l'échange d'atomes d'argent et de cuivre entre deux facettes (111) dans le cas d'un agrégat isolé, semble interdire l'observation de l'équilibre dynamique à basse température. Par contre, la version statique de la bistabilité, à savoir la coexistence de facettes (111) riches en Cu et riches en Ag au sein d'une même nanoparticule, a beaucoup plus de chance de pouvoir être observée … pour autant qu'elle soit recherchée.

La représentation en c_{F111} (**fig. 6.11b**) est moins utile pour un expérimentateur désirant trouver la plage en concentration nominale permettant l'observation de la bistabilité. Néanmoins, cette représentation fournit l'évolution en fonction de T de la concentration des facettes (111) riches en cuivre et riches en argent, ce qui peut se révéler utile si certaines propriétés physiques ou chimiques liées à ces facettes dépendent de leur concentration, non pas moyennée sur l'ensemble des facettes (111), mais de la concentration de chaque facette. On peut en particulier penser à des propriétés optiques, voire catalytiques ou magnétiques … si on étend le présent résultat à d'autres systèmes que le système Cu-Ag.

La légère asymétrie du diagramme de phase près de T_c, avec une solubilité légèrement plus grande du côté riche en argent que du côté riche en cuivre, demanderait à être confirmée par des méthodes plus précises pour déterminer le diagramme de phase dans cette plage de température. Un résultat plus robuste et quelque peu étonnant est l'augmentation de la température critique par rapport à l'estimation déduite de la valeur de l'interaction d'alliage déterminée par l'approche duale ($V_{F111,F111}$ = -9 meV). Nous avons vu que cette valeur conduisait à une estimation de la température critique d'environ 210 K en champ moyen pour une surface infinie, ce qui correspond à une température exacte allant de 120 K à 130 K, compte tenu de la surestimation de T_c en champ moyen, tant pour un réseau de coordinence 4 (facteur de surestimation égal à 1,76) que de coordinence 6 (facteur de surestimation égal à 1,64) **[4]**. Cette augmentation de la température critique d'une facette par rapport à la surface infinie correspondante va à l'encontre de l'idée communément admise que la température critique d'un objet fini est plus petite que celle de l'objet infini. Néanmoins, cette augmentation de T_c pour les objets de petite taille a été démontrée très récemment par E. Maras dans le cadre d'une étude de chaînes linéaires bimétalliques à tendance à l'ordre

homoatomique **[5]**. Une bimodalité est ainsi obtenue sous une température critique qui diminue quand la taille de la chaîne augmente pour tendre asymptotiquement vers 0 quand la taille tend vers l'infini. L'origine de ce comportement se trouve dans les valeurs relatives de la longueur de corrélation et de la taille de l'objet. Une longueur de corrélation plus grande que la taille de l'objet favorise l'apparition de la bimodalité et permet d'expliquer une augmentation de T_c quand la taille diminue. Une étude de l'évolution de la température critique en fonction de la taille d'un réseau rigide 2D (extension de l'étude d'E. Maras sur la chaîne linéaire) devrait permettre de mieux quantifier cet effet.

6.2.4 Comparaison des diagrammes de phase des facettes (111) et (100)

Dans le chapitre précédent, l'étude détaillée du comportement des facettes (100) a permis de mettre en évidence un couplage fort entre la structure de l'ensemble de ces facettes et leur composition, le diagramme de phase correspondant ayant alors un volet structural et un volet chimique. Le volet structural donne accès aux limites d'instabilité mécanique, alors que le volet chimique illustre les limites de solubilité induites par le changement structural. Inversement, les facettes (111) se comportent indépendamment les unes des autres, sans modification structurale associée à la variation de composition. Le diagramme de phase correspondant est donc purement chimique. La **figure 6.12** présente la superposition des diagrammes de phase pour les deux types de facettes, en fonction soit de N_{Ag} (**fig. 6.12a**), soit de la concentration de la facette correspondante (**fig. 6.12b**).

La différence d'origine physique des transitions affectant les deux types de facette a une répercussion évidente sur les diagrammes de phase. L'origine structurale de la transition pour les facettes (100) conduit à des limites de solubilité pratiquement indépendantes de N_{Ag}, alors que l'origine chimique de la transition pour les facettes (111) conduit à une dépendance beaucoup plus marquée en fonction de N_{Ag}. En fonction de c_p, le diagramme de phase des facettes (111) a l'allure classique obtenue pour un modèle d'Ising à 2D **[2]**, alors que celui des facettes (100) est nettement plus exotique, du fait du couplage avec les isothermes des autres sites (cf. **chapitre 5**).

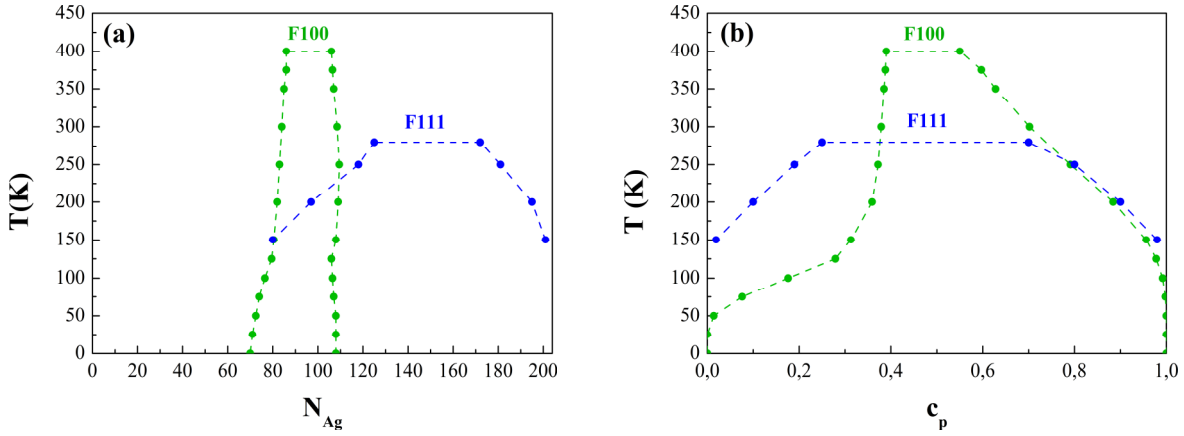


Figure 6.12 *Superposition des diagrammes de phase pour les facettes (100) et les facettes (111) de la coquille du polyèdre de Wulff de 405 atomes. Ces diagrammes sont représentés en fonction soit de N_{Ag} (a) soit de c_p avec p = F(100) ou F(111) (b).*

La température critique des facettes (111) se révèle nettement plus basse que celle des facettes (100) : 300 K par rapport à 400 K. Ce résultat est là encore une conséquence de l'origine physique différente de la transition de phase pour les deux types de facette. Si les deux transitions relevaient d'un simple modèle d'Ising, le traitement en champ moyen de celui-ci prévoit un rapport des températures critiques égal à celui des nombres de coordination intra-plan, soit $T_c^{(111)} / T_c^{(100)} = 1,5$ **[2]**. Or la **figure 6.12** indique que $T_c^{(111)} / T_c^{(100)} \approx 0,75$, preuve supplémentaire si besoin en était que la transition de phase des facettes (100) ne relève pas d'un modèle d'Ising standard. Rappelons cependant la difficulté d'évaluer les températures critiques du fait des points suivants :

– Pour les facettes (111) le champ moyen surestime la température critique par un facteur compris entre 1,64 et 1,76 (selon le nombre de coordination moyen que l'on considère pour ces facettes) **[4]**. Pour les facettes (100), le champ moyen se révèle pratiquement exact, du fait qu'il n'y a pas d'ordre local sur ces facettes ; en revanche, la pente de l'enthalpie libre de permutation ΔG_{F100}^{perm} en fonction de c_{F100}, qui est responsable de la transition de phase, n'est plus contrôlée par l'effet d'alliage, où intervient le nombre de coordination intra-plan, mais par un gain d'enthalpie d'origine structurale qui ne dépend pas de ce nombre de coordination. Ceci explique pourquoi le rapport des températures critiques entre les deux facettes n'est plus corrélé avec le rapport des nombres de coordination intra-facette.

– Pour les facettes (111), le fait de considérer des facettes finies et non des surfaces infinies dans le modèle d'Ising conduit à une augmentation de la température critique (contrairement à la règle, souvent énoncée comme universelle, que la température critique des objets finis est inférieure à celle des objets infinis équivalents) ; pour les facettes (100), une telle considération n'a pas vraiment lieu d'être du fait que la surface infinie Ag / Cu (100) n'a pas la même structure que les facettes (100) d'argent entourant le cœur de cuivre. Si l'environnement hexagonal intra-plan est identique dans les deux cas, la densité atomique de la surface infinie est en effet plus basse que celle des facettes (100), du fait d'expulsions d'atomes (qui conduisent à la surstructure c(10×2)) qui n'apparaissent pas pour les facettes.

D'une manière plus générale, la détermination précise des températures critiques des différentes classes de site est une vraie problématique en soi en raison de l'étalement des DEC associées aux fluctuations de concentration à l'approche de T_c. Pour les systèmes infinis et semi-infinis, l'évolution de la chaleur spécifique, C_p, en fonction de la température permet de déterminer la température critique avec précision, via la caractérisation du pic dans la courbe $C_p(T)$ **[6]**. Néanmoins, l'étude de la chaleur spécifique se révèle délicate pour les systèmes hétérogènes, comme le sont les nanoparticules bimétalliques **[3]**. Sa mise en place dans des études futures fait partie des perspectives ouvertes par ce travail.

Les résultats obtenus sur les facettes (111) peuvent se résumer de la manière suivante :

– A basse température, chaque facette (111) est individuellement le lieu d'une bistabilité chimique, qui se traduit par des oscillations de composition au cours des simulations Monte Carlo, et cela dans les deux ensembles thermodynamiques considérés. Ainsi, la densité d'états configurationnels (DEC) relative à chaque facette est bimodale, indiquant l'existence d'un état riche en cuivre et d'un autre riche en argent. Ce caractère bimodal de la DEC disparaît à haute température, ce qui permet de définir une température critique voisine de 300 K.

– Le fait que la bistabilité des 8 facettes (111) soit une caractéristique individuelle, et non collective comme pour les facettes (100), permet de considérer l'ensemble canonique comme un ensemble canonique multi-objet. Dès lors, il est équivalent à l'ensemble p-GC, les facettes se servant mutuellement de réservoir.

- La différence entre le comportement individuel des facettes (111) et le comportement collectif des facettes (100) est liée aux forces motrices qui pilotent les bistabilités observées pour les deux types de facette : principalement structurale pour les facettes (100), uniquement chimique pour les facettes (111). Cette distinction essentielle a pu être élucidée grâce à l'approche duale, qui se révèle être un complément très précieux des simulations MC avec relaxations.

- Le suivi des DEC pour une facette (111) en fonction de la température a permis d'obtenir le diagramme de phase de ces facettes. La comparaison avec celui des facettes (100) conduit à un résultat original : la température critique des facettes (111) se révèle plus basse que celle des facettes (100), alors que le modèle d'Ising prévoit l'inverse. Cela est une conséquence de l'origine structurale de la bistabilité des facettes (100).

Bibliographie

[1] L. Delfour, J. Creuze et B. Legrand, Phys. Rev. Lett. **103**, 205701 (2009).

[2] F. Ducastelle, *Order and Phase Stability in Alloys* (North-Holland, 1991).

[3] F. Lequien, Thèse, Université Paris-Sud (2008).

[4] M. E. Fisher, Rep. Prog. Phys. **30**, 615 (1967).

[5] E. Maras, Thèse, Université Paris-Sud (2012).

[6] D. P. Landau et K. Binder, *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge University Press, 2000).

Chapitre 7 : Les arêtes : une véritable nano-armature !

Nous avons étudié dans les chapitres précédents le comportement des deux types de facette du PW_{405}, à savoir les facettes (100) et les facettes (111). Nous avons montré l'importance du couplage structuro-chimique pour les premières, qui induit un comportement collectif des facettes (100), alors que les secondes sont le lieu d'une transition de phase purement chimique affectant individuellement chaque facette (111). L'analyse des simulations MC à l'aide d'un formalisme de champ moyen sur réseau s'est révélée remarquablement féconde pour analyser l'origine physique de ces comportements. Une conséquence très inattendue de cette analyse a été de mettre en évidence une variation inattendue de l'enthalpie libre de permutation des arêtes ΔG_A^{perm} (cf. **chapitre 5** et **annexe B**). Du coup, alors que le comportement des arêtes n'avait pas suscité d'analyse plus poussée jusque là, leur isotherme de ségrégation paraissant bien standard, nous avons décidé d'analyser l'origine du comportement de ΔG_A^{perm}.

Dans un premier temps nous rappellerons les résultats du **chapitre 5** concernant les enthalpies libres de permutation des arêtes à différentes températures (**§ 7.1**). Le calcul des enthalpies de permutation à 0 K (**§ 7.2**) nous permettra de mettre en évidence un effet que nous ne suspections pas jusqu'alors et qui nous conduira à détailler à nouveau les isothermes des arêtes obtenues jusqu'ici (**§ 7.3**). Nous verrons enfin que tous ces résultats conduisent à une nouvelle vision des arêtes, qui peuvent être vues, grâce au calcul des pressions locales, comme une véritable nano-armature de la structure de l'agrégat (**§ 7.4**).

7.1 L'étrange comportement de ΔG_A^{perm}

Rappelons ici les caractéristiques essentielles de l'enthalpie libre de permutation des arêtes ΔG_A^{perm} déduite des simulations Monte Carlo à l'aide du formalisme de champ moyen (**chapitre 5**). La **figure 7.1a** montre qu'à basse température (T = 150 K), ΔG_A^{perm} croît avec N_{Ag} pour $N_{Ag} < 86$. Ce régime correspond à la montée de l'isotherme de ségrégation des arêtes (cf. **fig. 5.18**), ce qui signifie que les caractéristiques de ΔG_A^{perm} dans ce régime se répercute directement sur l'isotherme. Cette remarque, qui peut sembler superfétatoire, prend toute son importance par rapport aux régimes qui suivent la transition structuro-chimique des facettes (100), i.e. pour $N_{Ag} > 106$. En effet, après la décroissance observée de ΔG_A^{perm} lors de cette

transition structuro-chimique, on observe un palier s'étendant de $N_{Ag} = 106$ jusqu'à $N_{Ag} \approx 175$, avant d'observer une très forte décroissance entre $N_{Ag} \approx 175$ et $N_{Ag} = 204$ (structure cœur-coquille). Or, dans ce dernier régime, la concentration des arêtes est pratiquement égale à 1 (cf. **fig . 5.18** et **fig. 7.1b**), ce qui signifie que le comportement assez exotique de ΔG_A^{perm} n'a aucune conséquence visible sur l'isotherme de ségrégation des arêtes ! En d'autres termes, quand le comportement de ΔG_A^{perm} ne semble pas très original ($N_{Ag} < 86$), il gouverne l'isotherme de ségrégation des arêtes, alors que quand ce comportement est exotique ($N_{Ag} > 106$), il n'a pas de conséquence sur l'isotherme. On a connu situation plus enthousiasmante pour motiver une étude détaillée … et pourtant, nous verrons que nos efforts seront malgré tout récompensés !

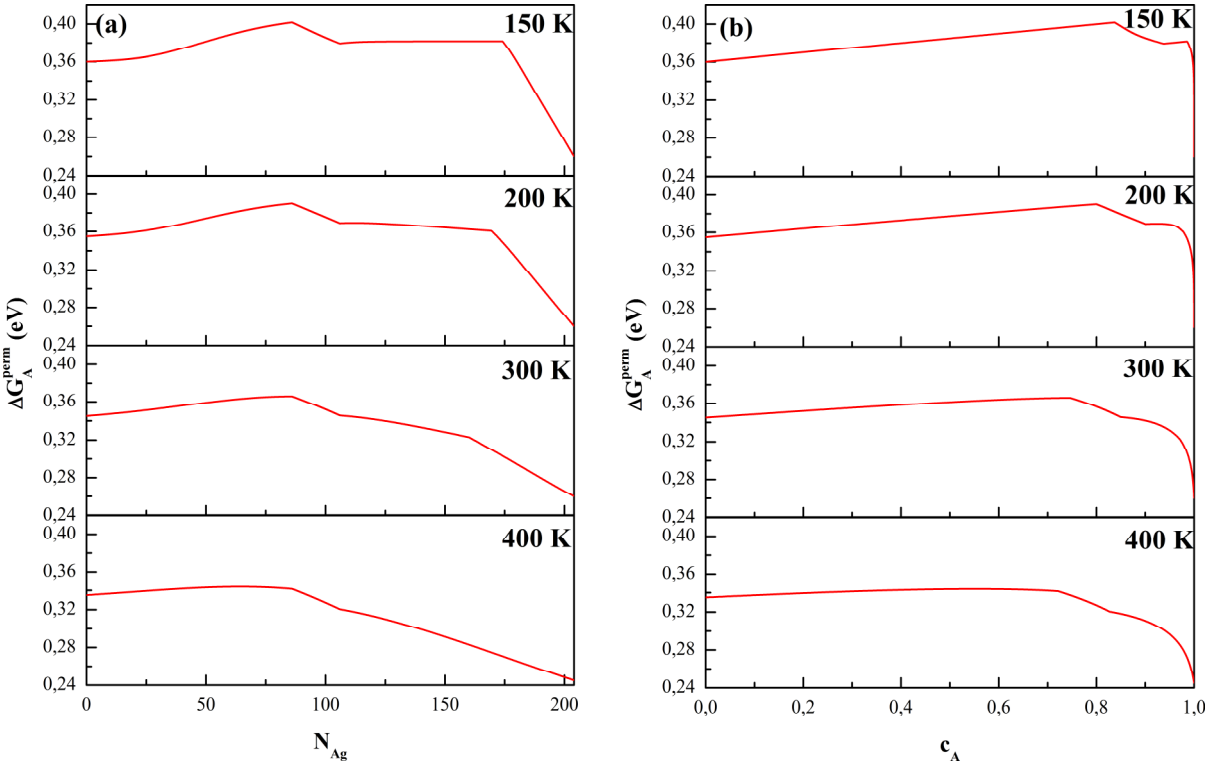


Figure 7.1 *Enthalpies libres de permutation pour les sites d'arêtes déduites des simulations MC via l'approximation de champ moyen à différentes températures en fonction de N_{Ag} (a) et de la concentration des arêtes c_A (b).*

Quand la température augmente, tous les comportements s'adoucissent. Ainsi, le caractère croissant de ΔG_A^{perm} pour $N_{Ag} < 86$ s'atténue, alors que les deux régimes suivants, palier puis forte décroissance, se transforment petit à petit en un régime unique de décroissance modérée qui couvre la plage de c_A compris entre 0,8 et 1 (cf. **fig. 7.1b**).

Nous nous concentrerons tout d'abord sur l'analyse de la partie croissante de ΔG_A^{perm}, i.e. celle correspondant à $N_{Ag} < 86$ (borne indépendante de T, comme il a été remarqué dans le **chapitre 5**). Ce régime, qui est donc borné par l'apparition de la transition structuro-chimique des facettes (100), correspond à une variation de c_A allant de 0 à 0,8 à basse température ($T = 150$ K) et de 0 à 0,7 à $T = 400$ K (cf. **fig. 7.1b**). Ce domaine couvre donc la plus grande partie de l'intervalle où la concentration des arêtes varie.

Remarquons que les arêtes constituent le seul type de site où un tel comportement est observé, tous les autres sites p ($p \equiv$ sommet, facette (100) et (111)) montrant une décroissance ou une valeur quasi-constante de leurs enthalpies libres de permutation ΔG_p^{perm}, que ce soit en fonction de c_p ou de N_{Ag} (cf. **annexe B**).

Dans un modèle d'Ising traité en champ moyen, la pente de ΔG_p^{perm} en fonction de c_p est principalement reliée à l'interaction d'alliage V_{pp} (cf. **§ 2.4**). Or cette interaction est négative en volume et sur les facettes (111) (tendance aux paires homoatomiques) et quasiment nulle sur les facettes (100), cf. **chapitres précédents**. Elle induit donc une pente négative ou nulle de ΔG_p^{perm} en fonction de c_p, en bon accord avec les résultats issus des simulations Monte Carlo. La pente positive de $\Delta G_A^{perm}(c_A)$ pourrait donc venir d'un changement de signe de l'interaction d'alliage V_{AA} entre sites d'arêtes par rapport à sa valeur volumique, ce qui conduirait à une tendance à former des paires hétéroatomiques le long des arêtes. La valeur de V_{AA} cohérente avec la pente observée à basse température est : $V_{AA} \approx 15$ meV (cf. **§ 5.2.4**). Or le calcul direct de cette interaction à 0 K selon la procédure explicitée **chapitre 2** (**§ 2.4.2**) conduit à $V_{AA} = 0{,}3$ meV. Un écart d'un facteur 50 va bien au-delà de ce qui peut être toléré, (même par un théoricien lucide sur les approximations faites !). Il faut donc en conclure que la pente positive observée pour $\Delta G_A^{perm}(c_A)$ ne peut être due à l'effet d'alliage, autrement dit aux interactions chimiques.

7.2 Analyse directe à 0 K

Si l'interaction qui tend à augmenter $\Delta G_A^{perm}(c_A)$, et donc à rendre de plus en plus difficile la ségrégation d'Ag sur les sites d'arêtes au fur et à mesure que la concentration en argent sur ces sites augmente, n'est pas d'origine chimique, quelle peut en être son origine ? On peut suspecter une origine élastique : lorsqu'on remplace des petits atomes (Cu) par des gros (Ag) sur les sites d'arête, les arêtes sont de plus en plus en compression du fait qu'elles ne peuvent pas adapter librement leur longueur. Elles sont en effet contraintes par les facettes

qui restent pures en petits atomes (Cu) dans le domaine où les arêtes s'enrichissent en Ag ($N_{Ag} < 80$).

Pour quantifier cet effet, nous avons calculé à 0 K l'enthalpie de permutation sur les arêtes en fonction de la concentration en Ag sur celles-ci. Dans ce calcul, nous avons imposé que les sommets soient purs en Ag et les facettes pures en Cu pour reproduire les conditions observées lors de la montée de l'isotherme des arêtes à basse température. Plus précisément, nous avons placé des atomes d'argent de façon aléatoire sur les sites d'arête en laissant une arête pure en cuivre pour ne pas faire intervenir l'interaction d'alliage. En fait, ce calcul détaillé nous a conduits à laisser deux arêtes pures en Cu pour calculer $\Delta H_A^{perm}(c_A)$ du fait qu'il y a deux types d'arêtes :

- Les 12 arêtes joignant 2 facettes (111), qui ne comportent qu'un seul site ;
- Les 24 arêtes joignant 1 facette (111) et 1 facette (100), qui comportent deux sites.

Jusqu'ici, nous les avions regroupés dans l'analyse des simulations Monte Carlo pour ne pas multiplier les isothermes, mais en toute rigueur toute inéquivalence cristallographique peut conduire à une inéquivalence des propriétés chimiques. Notons que cette question de regrouper ou non des sites pas strictement équivalents d'un point de vue cristallographique (même s'ils ont même nombre de coordination, ce qui constitue généralement le premier critère pour les propriétés énergétiques) se pose également pour les facettes. On pourrait en effet distinguer les sites situés à la périphérie des facettes par rapport à ceux situés au cœur de celles-ci (ce qui a été fait pour des études portant sur le phénomène de mouillage **[1**, **2]**), mais on se heurte vite à une complexité de représentation (à l'extrême, on aboutit à une isotherme par site strictement inéquivalent … et à des figures totalement illisibles !). Notons que le même problème se posera, ou commence à se poser, pour l'analyse des observations expérimentales. La multiplication des variables que sont les concentrations des sites inéquivalents risque en effet de poser un problème de fiabilité des procédures de fit entre données expérimentales et modèles proposés.

Le résultat obtenu pour $\Delta H_A^{perm}(c_A)$ est montré **figure 7.2**. On observe les points suivants :

- Les deux types d'arêtes (à 1 et 2 sites) ont des comportements bien différents ; nous noterons désormais $\Delta H_{A,i}^{perm}$ (ou $\Delta G_{A,i}^{perm}$) les enthalpies (libres) de permutation des arêtes ayant i sites (i = 1 ou 2) ;

– $\Delta H_{A,1}^{perm}$ augmente fortement avec la concentration c_A, alors que $\Delta H_{A,2}^{perm}$ présente une très faible variation jusqu'à $c_A \approx 0{,}8$; $\Delta H_{A,i}^{perm}$ augmente fortement pour les deux types d'arêtes au-delà de cette valeur ;

– du fait que $\Delta H_{A,1}^{perm}$ est inférieur à $\Delta H_{A,2}^{perm}$ quand $c_A \to 0$, mais augmente plus rapidement avec c_A, on observe un croisement des 2 courbes pour $c_A \approx 0{,}5$, ceci laissant prévoir un croisement des isothermes pour les deux types d'arêtes en fonction de c_A ou de N_{Ag} à basse température.

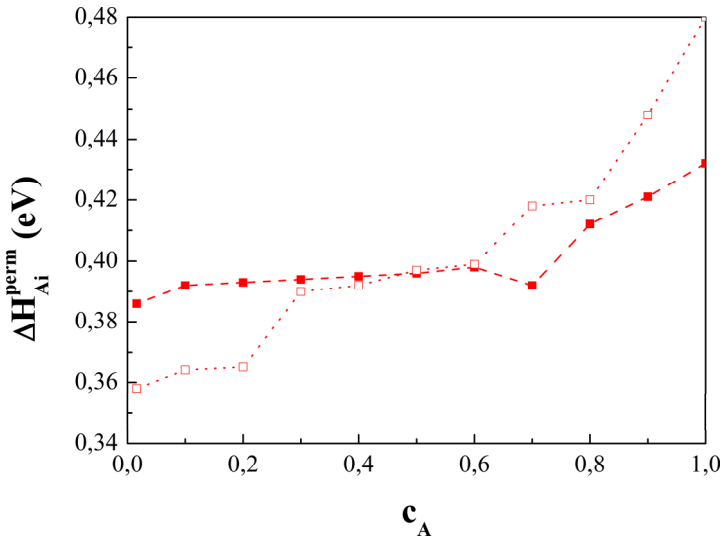


Figure 7.2 *Enthalpies de permutation calculées à 0 K pour les arêtes à 1 site (carrés vides) et à 2 sites (carrés pleins) en fonction de la concentration des arêtes, c_A. Dans ces calculs, les sommets sont purs en Ag et les facettes pures en Cu, de même que le cœur de l'agrégat.*

A ce stade, nous pouvons dire que les calculs directs à 0 K confirment l'augmentation de $\Delta H_A^{perm}(c_A)$ avec c_A (et donc avec N_{Ag}) observée via l'analyse des isothermes des simulations Monte Carlo. Cette augmentation étant supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celle qui pourrait provenir des interactions d'alliage, son origine ne peut être qu'élastique. Par ailleurs, ces calculs ont mis en évidence une forte hétérogénéité entre arêtes à 1 site et arêtes à 2 sites. Ceci va nous conduire à réanalyser dans la section suivante les isothermes de ségrégation issues des simulations Monte Carlo en distinguant désormais les deux types d'arêtes.

Examinons maintenant le comportement de ΔG_A^{perm} après la transition structuro-chimique des facettes (100), i.e. pour $N_{Ag} > 106$ (**figure 7.1**). A $T = 150$ K, palier puis forte

décroissance de $\Delta G_A^{perm}\left(N_{Ag}\right)$ apparaissent en fait lors de la variation de l'isotherme des facettes (111), toutes les autres concentrations des sites de la coquille (S, A et F(100)) étant proches de 1 (cf. **fig. 5.18**). Il est du coup naturel de porter ΔG_A^{perm} en fonction de c_{F111} pour pouvoir analyser la cause de l'apparition du duo « palier + décroissance » à basse température et son évolution vers un comportement plus régulier quand T augmente (**fig. 7.3**).

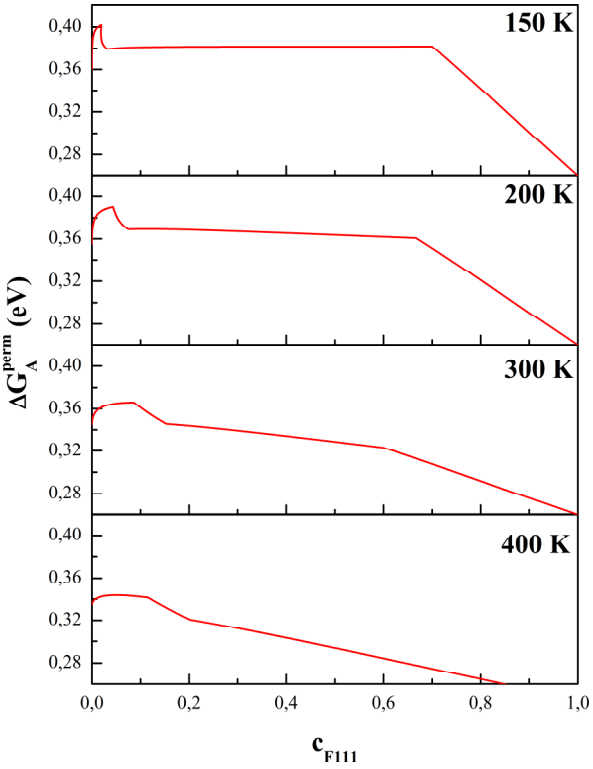
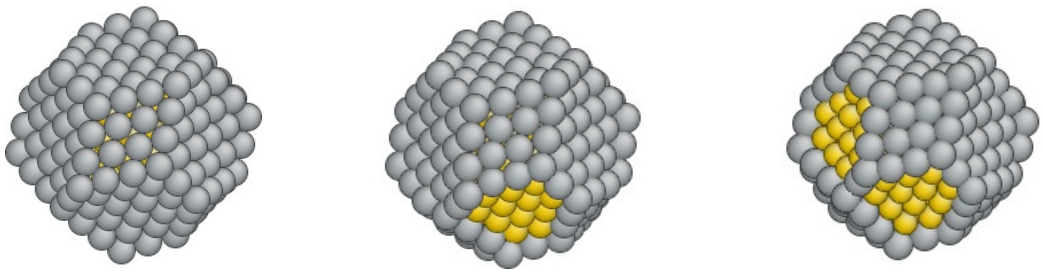


Figure 7.3 *Enthalpies libre de permutation des arêtes en fonction de c_{F111} obtenues à partir de l'analyse en champ moyen des simulations MC à différentes températures.*

La **figure 7.3** indique l'existence d'une valeur critique séparant le palier du régime de décroissance raide de ΔG_A^{perm}, valeur que l'on peut estimer à $c_{F111} \approx 0{,}7$ à $T = 150$ K. Cette valeur critique semble décroître faiblement quand la température augmente puis disparaît entre $T = 300$ et $T = 400$ K. Il n'est pas anodin de remarquer que cette température où les deux régimes se fondent en un seul correspond grossièrement à la température critique des facettes (111), cf. **chapitre 6**.

Nous avons dès lors entrepris des calculs à 0 K de l'enthalpie de permutation sur les arêtes, alors que le nombre de facettes (111) pures en Ag varie. Partant de la configuration cœur-coquille, i.e. où tous les sites de la coquille sont purs en Ag et les sites des couches de cœur sont purs en Cu, nous avons calculé ΔG_A^{perm} quand 1 facette puis 2 facettes deviennent

pures en Cu (cf. **figure 7.4**). Dans le cas de la présence de 2 facettes pures en Cu, nous les avons placées de façon adjacente, en accord avec les configurations obtenues dans les simulations MC.



(a) (b) (c)

Figure 7.4 *Configurations relaxées de la nanoparticule PW_{405} utilisée pour les calculs de $\Delta H_{A,i}^{perm}$ à 0 K dans la configuration cœur-coquille avec toutes les facettes (111) pures en argent (a), une facette (111) pure en cuivre (b) et deux facettes (111) pures en cuivre (c). Dans ce dernier cas, on distingue bien l'arête à 1 site joignant les deux facettes (111) pures en Cu. Les atomes d'Ag sont représentés en gris et ceux de Cu en jaune.*

Ces calculs sont détaillés en **annexe D**, mais nous résumons ici les points essentiels qui s'en dégagent.

Dans la configuration cœur-coquille, il y a une différence importante pour ΔH_{A}^{perm} entre les arêtes à 2 sites et celles à 1 site : les arêtes à 2 sites sont moins favorables à l'enrichissement en Ag ($\Delta H_{A2}^{perm} \approx 270$ meV) que celles à 1 site ($\Delta H_{A1}^{perm} \approx 195$ meV). Il y a donc une différence de 75 meV, ce qui n'est pas rien puisque cela est supérieur à la différence des enthalpies de permutation entre arêtes et sommets (45 meV) et égal à la différence entre arêtes et facettes (100) (75 meV) dans la limite infiniment diluée en Ag (cf. **tableau 4.3**).

Quand 1 facette (111) reste pure en Cu, on observe les effets suivants :

- $\Delta H_{A,1}^{perm}$ augmente d'environ 140 meV pour les 3 arêtes à 1 site bordant la facette pure en Cu ;
- $\Delta H_{A,2}^{perm}$ augmente d'environ 105 meV pour les 3 arêtes à 2 sites bordant la facette pure en Cu ;
- $\Delta H_{A,i}^{perm}$ reste constant pour les arêtes ne bordant pas la facette pure en Cu, avec donc une différence de 75 meV entre les arêtes à 2 sites et celles à 1 site.

Quand 2 facettes (111) restent pures en Cu, $\Delta H_{A,i}^{perm}$ a le même comportement que lorsque 1 facette reste pure en Cu ; le seul changement (outre les nombres respectifs des différents sites) est la présence d'une arête à 1 site commune aux 2 facettes pures en Cu. Sur ce site, $\Delta H_{A,1}^{perm}$ augmente encore d'environ 125 meV par rapport à son équivalent pour une arête à 1 site bordant 1 facette pure en Cu … ou encore de 265 meV par rapport à 1 arête à 1 site dans la configuration cœur-coquille, ce qui est plus que conséquent !

Pour passer de cette analyse de chaque arête bordant les différentes facettes (111) à l'analyse d'une arête moyenne, l'**annexe D** montre comment utiliser l'équation fondamentale de la ségrégation. Il apparaît alors que c'est cette prise de moyenne entre des valeurs très différentes de $\Delta G_{A,i}^{perm}$, selon que les arêtes bordent ou non des facettes pures en Cu et selon leur nombre de sites, qui explique l'existence d'un palier et d'un régime de décroissance raide. L'accord entre le calcul analytique et le calcul numérique est étonnamment bon et permet d'expliquer également la variation de ΔG_{A}^{perm} avec la température. En particulier, quand la température devient supérieure à la température critique des facettes (111), toutes les facettes (111) deviennent équivalentes et il n'y a plus lieu de séparer des arêtes bordant ou non des facettes (111) restées pures en Cu, alors que d'autres seraient pures en Ag.

Les arêtes sont donc un lieu privilégié pour mettre en évidence les hétérogénéités structurales et/ou chimiques. Le fait de regrouper tous les sites qui les composent dans l'analyse en champ moyen est périlleux. Cependant, même si la prise de moyenne qui en résulte est sujette à discussion, elle permet de faire ressortir des comportements exotiques et d'en analyser les causes à l'aide de calculs énergétiques ciblés que nous n'aurions pas entrepris sinon. A la fin de ce chapitre, nous verrons comment le calcul des pressions locales s'est révélé un bon moyen pour rationaliser l'ensemble de ces résultats, tant dans la partie croissante de ΔG_{A}^{perm}, i.e. quand les arêtes s'enrichissent en Ag, que dans le régime « palier puis forte décroissance » qui correspond à l'augmentation du nombre de facettes (111) pures en argent (du moins à basse température).

Rappelons que seul le régime de ΔG_{A}^{perm} croissant a des conséquences sur les isothermes des arêtes, puisque ces dernières sont pratiquement pures en Ag lors de l'enrichissement des facettes (111) en Ag. C'est donc dans le régime de ΔG_{A}^{perm} croissant que nous avons réanalysé les simulations Monte Carlo pour confirmer ou infirmer la prédiction d'hétérogénéité chimique entre les différentes arêtes à basse température.

7.3 Comportement des deux types d'arête à température non nulle

Nous avons donc repris les isothermes à T = 150 K dans l'ensemble p-GC en différenciant cette fois-ci les arêtes à 1 site de celles à 2 sites. Les résultats montrés **figure 7.5** se révèlent très spectaculaires. Les isothermes des deux types d'arêtes sont effectivement très différentes et se croisent bien quand leur concentration est proche de 0,5. On observe même une décroissance de l'isotherme des arêtes à 1 site quand $\Delta\mu$ ou N_{Ag} augmente ! Cependant, cela ne conduit pas à une transition de phase ou à une bistabilité entre deux états pour ces arêtes, car la courbe $N_{Ag}(\Delta\mu)$ reste une fonction croissante dans l'intervalle pertinent en N_{Ag}, comme en témoigne l'isotherme générale dans l'ensemble canonique (cf. **fig 5.17a**).

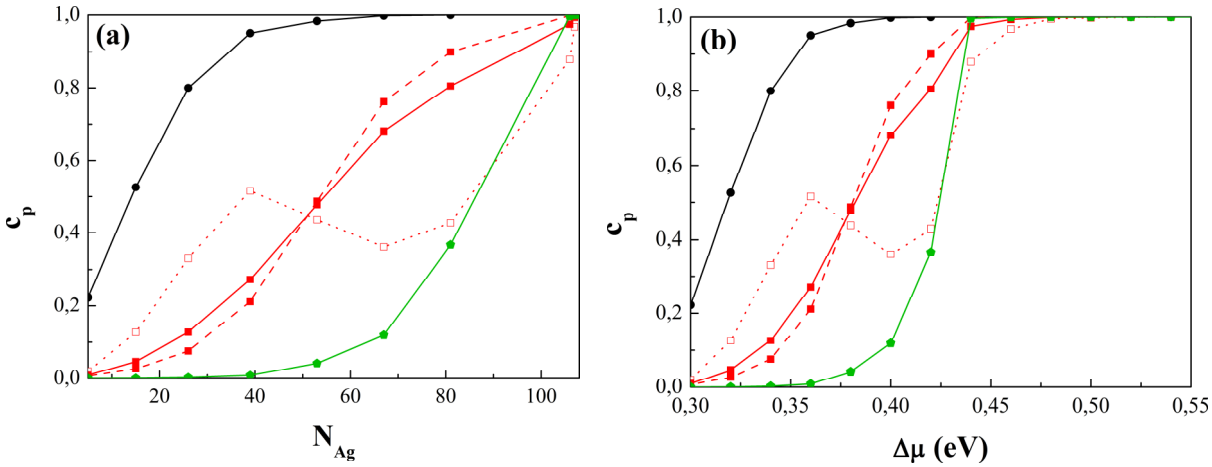


Figure 7.5 *Isothermes à T = 150 K dans l'ensemble p-GC pour les différents types de sites de la coquille : Sommet (○), arêtes (□), facettes (100) (⬠). Pour les arêtes, on distingue celles à 1 site (carrés vides) et celles à 2 sites (carrés pleins). Δμ augmente progressivement avec un pas de 20 meV. Les isothermes sont portées en fonction de N_{Ag} (a) et de Δμ (b). Les isothermes pour les facettes (111) ne sont pas montrées car la concentration de ces sites reste nulle.*

A partir de ces isothermes, nous pouvons en déduire les enthalpies libres de permutation $\Delta G_{A,i}^{perm}(c_A)$ via le formalisme sur réseau dans l'approximation de champ moyen (**fig. 7.6a**). L'accord avec le calcul direct à 0 K est remarquable jusqu'à $c_A \approx 0{,}8$ (ou $N_{Ag} \approx 75$), cf. **fig. 7.2**, surtout si on tient compte du terme entropique qui conduit à une diminution des valeurs de $\Delta G_{A,i}^{perm}(c_A)$ avec T, de façon similaire à tous les autres sites de surface (cf. **chapitres précédents**).

Au-delà de $c_A \approx 0{,}8$, la croissance rapide des $\Delta H_{A,i}^{perm}(c_A)$ observée à 0 K (**figure 7.2**) est remplacée par une décroissance non moins rapide, au moins pour $\Delta G_{A,2}^{perm}(c_A)$, **figure 7.6a**. Cela provient du couplage avec les facettes (100) qui n'avait pas été pris en compte dans le calcul à 0 K, où ces facettes avaient été maintenues pures en Cu. Pour démontrer ce point, nous avons fait des simulations MC à T = 150 K en autorisant des permutations uniquement sur les sites de sommets et d'arêtes, les autres sites restant purs en cuivre. Jusqu'à $c_A \approx 0{,}8$, les simulations autorisant ou non les permutations sur les facettes (100) sont quasiment indiscernables (**figs. 7.6a-b**). En revanche, pour $c_A > 0{,}8$, les simulations où les permutations sont restreintes aux sommets et aux arêtes montrent bien une croissance des $\Delta G_{A,i}^{perm}(c_A)$ (**fig. 7.6b**), croissance similaire à celle des calculs à 0 K menés dans les mêmes conditions (**fig. 7.2**).

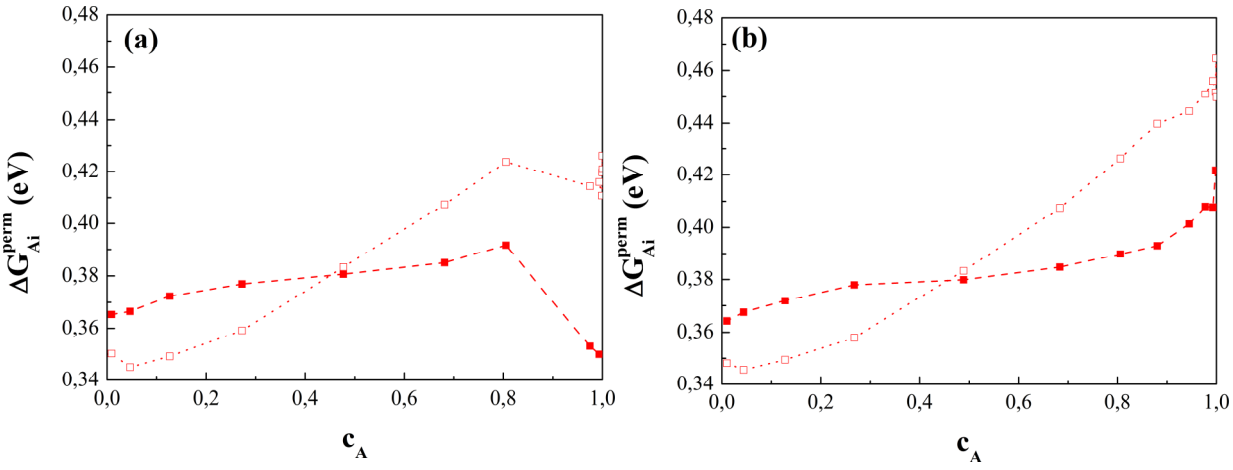


Figure 7.6 *Enthalpies libres de permutation sur les arêtes à 1 site (carrés vides) et à 2 sites (carrés pleins) déduites de simulations MC à T = 150 K dans l'ensemble p-GC en autorisant les permutations sur les sommets, les arêtes et les facettes (100) (a) ou sur les seuls sommets et arêtes (b).*

La différence de comportement entre les deux types d'arête et le caractère non monotone de l'isotherme des arêtes à 1 site peuvent donc être attribués aux effets élastiques grâce à l'analyse détaillée des enthalpies de permutation dans le cadre du modèle sur réseau effectif traité en champ moyen. Cette analyse nous a permis de montrer que les arêtes à 1 site sont plus contraintes que les arêtes à 2 sites lorsque les arêtes commencent à s'enrichir en argent, alors que les facettes restent pures en Cu. Lorsque les facettes (100) commencent à s'enrichir en Ag, l'agrégat se dilate, ce qui conduit à relaxer les contraintes sur les arêtes et à favoriser d'autant plus la ségrégation de l'argent via la diminution des $\Delta G_{Ai}^{perm}(c_A)$.

7.4 Effet de la pression locale sur les arêtes

Dans cette section, nous nous proposons de montrer que la pression locale est un bon guide pour analyser la dépendance des enthalpies de permutation des arêtes avec leur environnement. De façon sous-jacente, il y a l'idée simple que la contribution de l'effet de taille à l'enthalpie de permutation $\Delta H_{p}^{perm,taille}$ peut être corrélée avec la pression locale (même si nous avons vu les limites d'une telle corrélation dans le cas de Ag(Cu) alors qu'elle semble fonctionner dans le cas de Cu(Ag), cf. **§ 4.3.2**). La **figure 7.7** montre comment varie $\Delta H_{A,i}^{perm,taille}$ en fonction de la pression dans les différentes configurations utilisées pour calculer $\Delta H_{A,i}^{perm}$, i.e. pour la configuration cœur-coquille et pour les configurations avec une et deux facettes (111) pures en cuivre, tous les autres sites de la coquille étant purs en Ag.

La première observation est qu'il existe une très bonne corrélation entre la pression locale et la contribution de l'effet de taille à l'enthalpie de permutation dans les trois situations considérées. Quand certaines facettes (111) sont pures en cuivre, les arêtes bordant ces facettes sont le lieu d'une forte pression positive (compression) qui peut aller jusqu'à environ 3 GPa pour l'arête à 1 site joignant les deux facettes (111) pures en Cu (**fig. 7.7c**). Si on compare la **figure 7.7a** (configuration cœur-coquille où toutes les facettes (111) sont pures Ag) et la **figure 7.7c** (configuration dans laquelle deux facettes (111) sont pures Cu et les autres sont pures Ag), on observe une nouvelle inversion pour la contribution de l'effet de taille à l'enthalpie de permutation (ou pour la pression) entre arêtes à 1 et à 2 sites : la pression est minimale pour les arêtes à 1 site dans la première configuration (cœur-coquille) et devient maximale dans la deuxième configuration, du moins pour l'arête à 1 site bordant les deux facettes (111) pures en Cu. On peut donc s'attendre à une telle inversion entre les pressions (ou $\Delta H_{A,i}^{perm,taille}$) pour les deux types d'arêtes entre la configurations où toutes les facettes (111) sont pures en Cu et celle où toutes les facettes (111) sont pures en Ag.

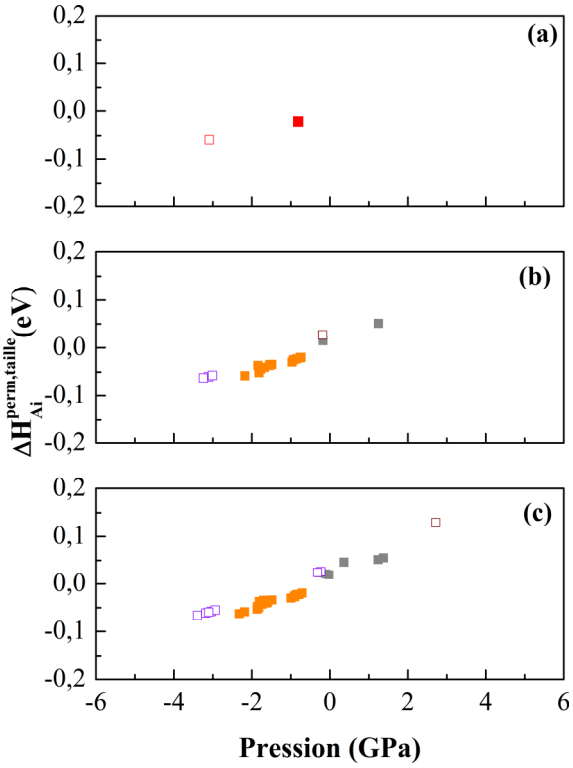


Figure 7.7 *Variation de la contribution de l'effet de taille à l'enthalpie de permutation des arêtes (à 1 et 2 sites) calculée à 0 K en fonction de la pression locale dans les configurations suivantes : structure cœur-coquille (a), avec une facette (111) pure en cuivre (b) et avec deux facettes (111) pures en cuivre (c). Les arêtes à 1 site sont représentées par des carrés vides et les arêtes à 2 sites par des carrés pleins. Les arêtes qui bordent les facettes (111) pures en cuivre sont en marron pour celles à 1 site et en gris pour celles à 2 sites. Les arêtes qui ne bordent pas les facettes (111) pures en cuivre sont présentées en violet pour les arêtes à 1 site et en orange pour les arêtes à 2 sites.*

Pour suivre plus généralement l'évolution de la pression et des $\Delta H_{A,i}^{perm,taille}$ sur les deux types d'arêtes lors de l'enrichissement progressif de la coquille en Ag, nous avons calculé ces quantités dans les configurations suivantes :

- agrégat pur en Cu ($N_{Ag} = 0$),
- sommets purs en Ag ($N_{Ag} = 24$),
- sommets et arêtes purs en Ag ($N_{Ag} = 84$),
- sommets, arêtes et facettes (100) purs en Ag ($N_{Ag} = 108$),
- sommets, arêtes, facettes (100) et (111) purs en Ag, i.e. la configuration cœur-coquille ($N_{Ag} = 204$),
- agrégat pur en Ag ($N_{Ag} = 405$).

La **figure 7.8a** montre que les arêtes jouent le rôle d'une véritable nano-armature. Elles sont ainsi soumises à une compression maximale quand elles sont pures en Ag, i.e. en gros atome, ainsi que les sommets, alors que le reste de l'agrégat reste pur en Cu, i.e. en petit atome. Au fur et à mesure que les facettes s'enrichissent en Ag, cette compression sur les arêtes diminue jusqu'à retrouver une pression négative quand le cœur devient lui-même pur en Ag. La différence entre les arêtes à 1 et 2 sites est très marquée : ainsi, la pression est beaucoup plus forte sur les premières que sur les secondes quand les arêtes jouent le rôle d'armature pour l'agrégat, i.e. quand sommets et arêtes sont purs en Ag, le reste des sites étant pur en Cu. En revanche, la pression est moins forte sur les arêtes à 1 site que sur celles à 2 sites dans la configuration cœur-coquille, comme cela a été noté précédemment.

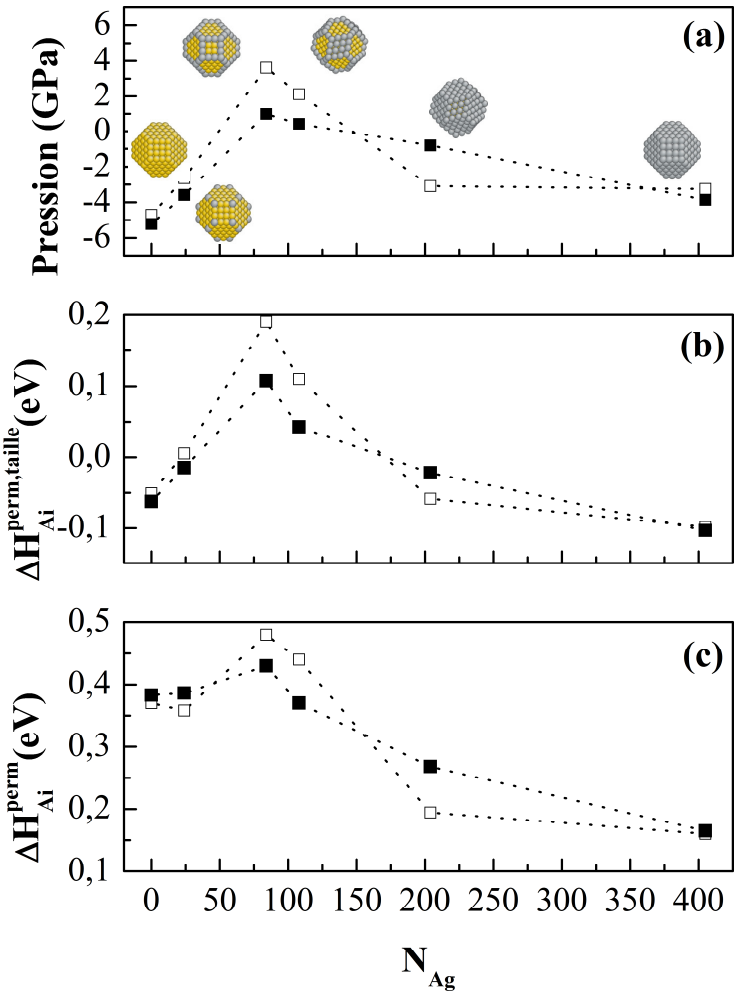


Figure 7.8 *Variation de la pression locale (a), de la contribution de l'effet de taille à l'enthalpie de permutation (b) et de l'enthalpie de permutation (c) pour les arêtes à 1 site (carrés vides) et à 2 sites (carrés pleins) pour les différentes configurations de la nanoparticule schématisées en (a), les atomes de cuivre étant représentés en jaune et ceux d'argent en gris.*

La corrélation entre pression locale et contribution de l'effet de taille à l'enthalpie de permutation conduit à une même hiérarchie entre les deux types d'arêtes pour ces deux quantités, avec l'inversion déjà notée entre la configurations où les facettes (111) sont pures en Cu (N_{Ag} = 108) et celle où ces facettes sont pures en Ag (configuration cœur-coquille, N_{Ag} = 204), cf. **fig. 7.8b**. Si on porte l'enthalpie de permutation dans le même mode de représentation, et non plus la seule contribution de l'effet de taille à cette quantité, on remarque que les deux quantités ont des évolutions très similaires (**fig. 7.8c**). La différence la plus notable est un léger décalage vers le haut de $\Delta H_{A,2}^{perm}$, ce qui conduit à une nouvelle inversion de la hiérarchie entre $\Delta H_{A,2}^{perm}$ et $\Delta H_{A,1}^{perm}$ entre la configuration où les arêtes sont pures en Cu (N_{Ag} = 24) et celle où les arêtes sont pures en Ag (N_{Ag} = 84). C'est cette inversion qui est à la base du croisement des isothermes entre ces deux types de site et qui est illustrée **figure 7.5** (**§ 7.3**).

Une autre manière d'illustrer la très forte corrélation entre pression locale et contribution de l'effet de taille à l'enthalpie de permutation pour les arêtes est de porter l'ensemble des résultats des **figures 7.7** et **7.8a-b** sur une même figure. La **figure 7.9** montre ainsi une variation globalement linéaire entre $\Delta H_{A,i}^{perm,taille}$ et la pression locale.

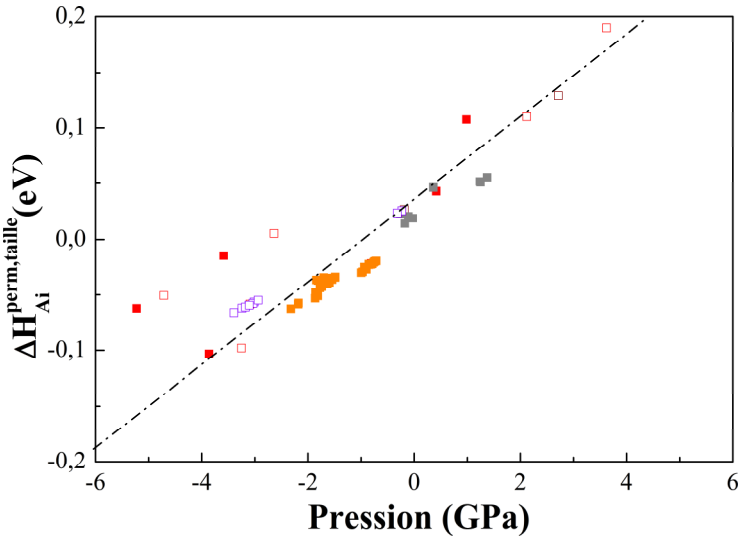


Figure 7.9 *Synthèse concernant la variation de la contribution de l'effet de taille à l'enthalpie de permutation des arêtes (à 1 et 2 sites)* $\Delta H_{A,i}^{perm,taille}$ *en fonction de la pression locale pour les configurations des* ***figures 7.7*** *et* ***7.8****. Le code des couleurs est identique à celui de la* ***figure 7.7****.*

La pente, d'environ 34 meV / GPa, est en très bon accord avec les résultats obtenus dans la limite infiniment diluée Cu(Ag), cf. § **3.3.2**, ainsi qu'avec ceux de V. Moreno *et al.* **[3]**. On remarque néanmoins que les points correspondant aux arêtes pures en Cu, i.e. ceux pour l'agrégat pur Cu et pour celui où seuls les sommets sont purs en Ag, s'écartent notablement de la variation linéaire moyenne, montrant que la corrélation entre pression locale et $\Delta H_{A,i}^{perm,taille}$ n'est qu'un guide et ne relève pas d'une loi exacte, comme cela avait déjà été noté dans le chapitre 3, en particulier dans la limite diluée Ag(Cu).

7.5 Discussion

Ce chapitre nous a permis d'illustrer une nouvelle fois l'intérêt de l'interprétation des simulations MC avec relaxations par un formalisme sur réseau effectif traité dans l'approximation de champ moyen. Appliquée au cas des arêtes, cette approche nous a permis de montrer l'existence d'un fort effet élastique sur les arêtes quand elles s'enrichissent en argent. Quand les facettes sont encore pures en cuivre et que les arêtes sont pures en argent, ces dernières jouent alors le rôle d'une véritable nano-armature, dont la compression s'atténue au fur et à mesure que les facettes s'enrichissent en argent.

Au vu des différences observées entre les arêtes à 1 site et celles à 2 sites, nous ne pouvons qu'insister sur les précautions à prendre pour définir les classes de sites dans un agrégat bimétallique, que ce soit pour analyser les simulations Monte Carlo ou les observations expérimentales. La tentation est grande, en effet, de regrouper des sites ayant des caractéristiques semblant proches, ici les deux types d'arêtes qui ont même nombre de coordination. Cela peut pourtant conduire à passer à côté de différences très marquées sur les concentrations de ces différents sites … et ce travail en est un très bon exemple, puisque la mise en évidence de ces différences a été très tardive ! A contrario, multiplier le nombre de classes de sites inéquivalents peut vite conduire à des résultats difficilement lisibles et il est peu probable que les techniques expérimentales arrivent à avoir une vue aussi détaillée des nanoalliages dans un proche avenir !

Pour conclure ce chapitre, rappelons-en les résultats essentiels :

- l'analyse des simulations MC via le champ moyen a montré une augmentation de ΔG_A^{perm} en fonction de c_A, suivie d'un palier et d'une forte décroissance quand c_A tend vers 1 (ou, de façon plus physique, quand c_{F111} augmente), ces deux derniers stades étant d'autant plus marqués que la température est basse ;

- l'augmentation de ΔG_A^{perm} n'est pas due à l'interaction effective d'alliage entre sites d'arêtes, qui est quasiment nulle, mais à un effet purement élastique ;

- l'existence d'arêtes inéquivalentes (arêtes à 1 et 2 sites) se traduit par une différence d'enthalpie de permutation entre ces deux types d'arêtes, ainsi que par une différence très marquée de leurs isothermes ; on note en particulier une décroissance très spectaculaire de la concentration sur les arêtes à 1 site, alors que la concentration nominale augmente et ceci par un pur effet de pression locale ;

- cette pression locale est aussi à l'origine du palier puis de la forte décroissance de ΔG_A^{perm} quand le nombre de facettes (111) pures en cuivre diminue, ce comportement disparaissant quand les facettes (111) s'homogénéisent, i.e. au-dessus de leur température critique ; palier et décroissance raide font alors place à une décroissance régulière et plus douce.

Bibliographie

[1] F. Lequien, J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand, Faraday Discuss. **138**, 105 (2008).

[2] F. Lequien, J. Creuze, F. Berthier, I. Braems et B. Legrand, Phys. Rev. B **78**, 075414 (2008).

[3] V. Moreno, J. Creuze, F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia et B. Legrand, Surf. Sci. **600**, 5011 (2006).

Chapitre 8 : De la coquille vers le cœur

Après avoir analysé le comportement des différents sites de la coquille en utilisant les apports complémentaires des ensembles canonique et p-GC ainsi que ceux de l'approche duale, nous allons suivre cette même démarche pour les couches de cœur de l'agrégat. Dans le **chapitre 4**, nous avions présenté les résultats obtenus pour ces couches de cœur via des simulations « naïves » dans l'ensemble canonique, i.e. sans la détermination de la courbe $\Delta\mu(c)$ correspondante.

Or, nous avons vu dans le cas des facettes (100) (**chapitre 5**) que seule cette courbe permettait de mettre en évidence l'aspect chimique de la transition structuro-chimique pour des simulations réalisées dans l'ensemble canonique, et ce grâce à l'apparition d'une boucle de van der Waals. De ce point de vue, les simulations dans l'ensemble p-GC se révèlent plus riches d'information, puisqu'elles démontrent sans ambiguïté le caractère tant structural que chimique de la bistabilité **collective** de ces facettes. Néanmoins, cette bistabilité n'est accessible par les simulations qu'à des températures suffisamment élevées pour que le système puisse basculer d'un état à l'autre pendant les temps de simulation. A température plus basse, cette bistabilité est remplacée par un cycle d'hystérésis, qui rend beaucoup plus délicate l'analyse de l'origine de la transition.

Dans le cas des facettes (111) (**chapitre 6**), nous avons vu qu'ensembles canonique et p-GC étaient pratiquement équivalents, du fait que les facettes (111) présentaient une bistabilité chimique **individuelle**. Dans ce cas, l'ensemble canonique est en fait un ensemble canonique multi-objets dans lequel les facettes (111) jouent le rôle de réservoir les unes envers les autres, de façon semblable au réservoir symbolisé par la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ de l'ensemble p-GC. La courbe $\Delta\mu(c)$, identique alors dans les deux ensembles, devrait présenter un palier horizontal, caractéristique des transitions de phase du premier ordre, si les facettes étaient infinies. Du fait de leur caractère fini, la transition de phase est adoucie car les deux phases coexistent thermodynamiquement sur une certaine plage en $\Delta\mu$, ce qui conduit à remplacer le palier horizontal de la courbe $\Delta\mu(c)$ par un palier légèrement croissant.

Dans le cas du volume infini, ou plus exactement d'une boîte tripériodique finie, (**chapitre 3**), l'isotherme $\Delta\mu(c)$ dans l'ensemble canonique s'est là encore révélée très précieuse. Rappelons sa forme caractéristique avec deux extrema, liés au coût énergétique des

interfaces dans le régime biphasé, pour une boîte, certes tripériodique, mais néanmoins finie. Via l'application du théorème des aires égales, le diagramme de phase est alors plus accessible que dans l'ensemble p-GC pour lequel l'exploitation de l'isotherme $\Delta\mu(c)$ est rendue délicate par la présence d'un cycle d'hystérésis. La méthode (chanceuse !) que nous avons mise au point, i.e. le p-GCB, permet de retrouver une isotherme riche d'informations mais n'est pertinente que lorsque les relaxations empêchent l'apparition de l'ordre local jusqu'au basculement vers une des phases stables.

De l'ensemble de ces résultats, il ressort donc que l'isotherme $\Delta\mu(c)$ issue de l'ensemble canonique est d'autant plus utile que le système peut être considéré comme mono-objet (comme la boîte tri-périodique ou les facettes (100) qui ont un comportement collectif) et non comme un ensemble multi-objets (comme les facettes (111) au comportement individuel). Les simulations dans l'ensemble p-GC se révèlent très pertinentes si la bistabilité peut s'établir sur la durée des simulations. Dans le cas contraire, la bistabilité fait place à un cycle d'hystérésis qui rend beaucoup plus délicate l'exploitation détaillée des simulations dans cet ensemble.

Au vu de ces considérations, il semble donc essentiel de mener l'étude des couches de cœur dans les deux ensembles thermodynamiques en prenant soin de détailler l'isotherme $\Delta\mu(c)$ calculée dans l'ensemble canonique. La pertinence d'un ensemble thermodynamique par rapport à l'autre reposera en particulier sur le comportement collectif ou individuel des couches de cœur. En cas de comportement individuel de chacune de ces couches, une analyse en « poupée russe » n'est pas à écarter, du fait que chaque couche est composée de sommets, arêtes et facettes de différentes orientations cristallographiques. Chacune de ces classes de site est alors susceptible d'adopter un comportement aussi varié que leur équivalent en surface.

Dans ce chapitre, nous allons donc nous attacher à compléter l'analyse du comportement des couches de cœur présenté dans le **chapitre 4**, en nous appuyant principalement sur l'isotherme $\Delta\mu(c)$ de l'ensemble canonique et sur la comparaison avec les calculs dans l'ensemble p-GC. Cela nous permettra d'éclairer la distinction, aussi importante que subtile, entre ségrégation et démixtion, et ce même pour un agrégat de petite taille comme le PW_{405}. Cette distinction sera corrélée avec les différentes configurations pouvant être observées : cœur-coquille, Janus ou noyau de cerise, et également avec l'évolution structurale de la surface (structure losange ou carrée des facettes (100)). Une analyse des forces motrices via la méthode duale sera présentée par la suite pour mieux comprendre l'existence de sites privilégiés pour la ségrégation de l'un ou l'autre des constituants dans ces couches de cœur.

Enfin, le diagramme de phase des couches de cœur sera discuté, avant de présenter un diagramme de phase généralisé pour l'ensemble de l'agrégat, prenant en compte la diversité de ses sites.

8.1 Etude du cœur dans les deux ensembles thermodynamiques à 300 K

8.1.1 Représentation en N_{Ag}

Nous comparons tout d'abord les isothermes obtenues à T = 300 K dans les deux ensembles en fonction de N_{Ag} (**fig. 8.1**), reprenant ainsi les résultats de la **fig. 4.10** pour ce qui concerne les simulations dans l'ensemble canonique. Rappelons que les deux couches de cœur, notées C_2 et C_3, contiennent respectivement 122 et 79 sites (cf. **tableau 4.1**), le site central, parfois appelé site de cœur, ayant été regroupé avec la couche C_3 sauf mention contraire.

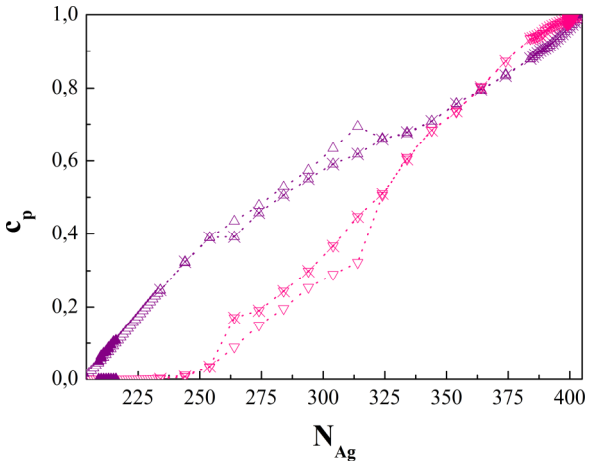


Figure 8.1 *Isothermes $c_p = f(N_{Ag})$ des couches de cœur C_2 et C_3 obtenues à T = 300 K dans les ensembles canonique (montée : triangles vides, descente : triangles vides avec croix) et p-GC (montée : triangles pleins, descente : triangles pleins avec croix). Dans l'ensemble canonique, le pas en N_{Ag} est égal à 10 dans l'intervalle en N_{Ag} compris entre 235 et 385, le pas étant ramené à 1 en dehors de cet intervalle. Dans l'ensemble p-GC, le pas en $\Delta\mu$ est de 5 meV, ce pas étant ramené à 1 meV au voisinage des sauts de concentration.*

Les caractéristiques principales de ces isothermes dans l'ensemble canonique ont déjà été mentionnées dans le **chapitre 4**, à savoir la non-réversibilité entre N_{Ag} = 250 et 325 et le croisement entre les isothermes des deux couches vers N_{Ag} = 360. A ce stade, ces isothermes ne donnent aucune information sur une séparation de phase intervenant dans le cœur et rappelant la lacune de miscibilité du diagramme de phase des alliages massifs. Les isothermes obtenues dans l'ensemble p-GC ne brillent pas par l'étendue du domaine couvert en N_{Ag} ! Pour les isothermes de montée, on observe un saut entre N_{Ag} = 215 et 402, ce saut s'étendant

entre N_{Ag} = 400 et 182 pour les isothermes descendantes. Pour les valeurs de N_{Ag} où ces isothermes peuvent être tracées, que ce soit en montée ou en descente, elles correspondent exactement aux isothermes obtenues dans l'ensemble canonique. Ainsi, on peut conclure que les isothermes dans l'ensemble p-GC montrent l'existence de deux états pour le cœur, l'un riche en cuivre, l'autre riche en argent. Ceci évoque très fortement la lacune de miscibilité observée dans l'alliage massif. Les sauts de concentration observés montrent que la bistabilité n'a pas pu s'établir dans le temps des simulations, laissant ainsi place à un phénomène d'hystérésis qui se verra mieux dans la représentation en $\Delta\mu$ (voir section suivante).

8.1.2 Représentation en $\Delta\mu$

La **figure 8.2** présente les mêmes isothermes que celles de la **figurer 8.1**, mais dans la représentation en $\Delta\mu$. Dans l'ensemble p-GC, cette représentation est la plus naturelle du fait que les isothermes sont obtenues en faisant varier $\Delta\mu$. Dans l'ensemble canonique en revanche, cela signifie que le calcul de $\Delta\mu$ dans l'ensemble canonique a été ajouté par rapport aux résultats du **chapitre 4**, permettant ainsi de représenter les variations de C_2 et C_3 en fonction de $\Delta\mu$ et non plus de la variable naturelle dans cet ensemble, i.e. N_{Ag}. Ajoutons que nous avons pu améliorer la précision du calcul de $\Delta\mu$ par la méthode de Widom en ne considérant les permutations virtuelles nécessaires à ce calcul que sur les sites de cœur et non sur l'ensemble des sites de l'agrégat, i.e. cœur + coquille. Cette restriction ne concerne naturellement pas les permutations réelles de l'algorithme Monte Carlo.

Dans l'ensemble p-GC, le cycle d'hystérésis, qui était difficilement visible dans la représentation en N_{Ag} (**fig. 8.1**), devient la caractéristique principale dans la représentation en $\Delta\mu$, l'hystérésis couvrant la plage en $\Delta\mu$ s'étendant entre 0,42 eV et 0,52 eV. La branche basse des isothermes montre qu'avant le saut (montant), il y a un léger enrichissement en argent de la couche C_2 ($c_2 \approx 0{,}1$), alors que la couche C_3 reste pratiquement pure en cuivre. Inversement, la branche haute de ces isothermes montre que les deux couches s'enrichissent très peu en cuivre jusqu'au saut (descendant). On peut dès à présent en conclure que la solubilité de l'argent dans le cœur de cuivre et celle du cuivre dans le cœur d'argent seront très faibles, à l'image de ce qui est observé dans le diagramme de phase de l'alliage massif à cette température.

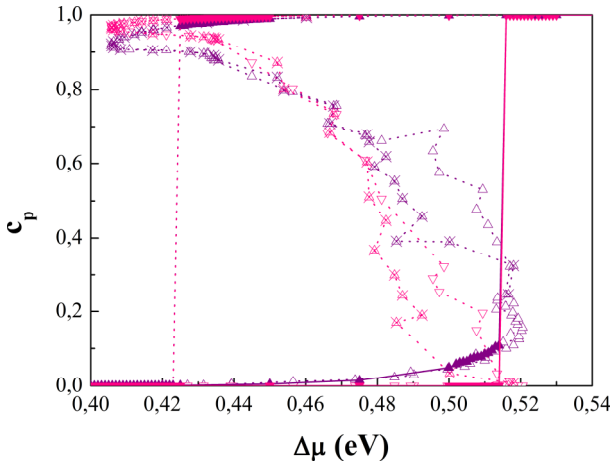


Figure 8.2 *Isothermes $c_p = f(\Delta\mu)$ des couches de cœur C_2 et C_3 obtenues à T = 300 K dans les ensembles canonique (montée : triangles vides, descente : triangles vides avec croix) et p-GC (montée : triangles pleins, descente : triangles pleins avec croix). Dans l'ensemble p-GC, les isothermes sont obtenues avec un pas en $\Delta\mu$ de 5 meV ce pas étant ramené à 1 meV au voisinage des sauts de concentration. Dans l'ensemble canonique, le pas en N_{Ag} est égal à 10 dans l'intervalle en N_{Ag} compris entre 235 et 385, le pas étant ramené à 1 en dehors de cet intervalle.*

Dans l'ensemble canonique, la caractéristique essentielle des isothermes est la présence de boucles, et donc d'extrema en $\Delta\mu$. Si ces extrema sont assez proches des limites du cycle d'hystérésis de l'ensemble p-GC, ils ne sont cependant pas confondus. Ainsi, la largeur de la boucle dans l'ensemble canonique est légèrement supérieure à celle du cycle d'hystérésis de l'ensemble p-GC.

Si l'existence d'une boucle dans les isothermes de l'ensemble canonique ne fait aucun doute, les courbes semblent cependant difficiles à analyser en raison des différences observées entre les isothermes montante et descendante, différences déjà notées dans la représentation en N_{Ag} (**fig. 8.1**). Pour surmonter cette difficulté, nous avons essayé de voir si une des isothermes (montante ou descendante) était à privilégier par rapport à l'autre. Pour cela, nous avons superposé les isothermes générales $\Delta\mu(N_{Ag})$, montante et descendante, avec la courbe donnant la différence d'énergie ΔE entre les configurations des isothermes montante et descendante en fonction de N_{Ag} (**fig. 8.3**).

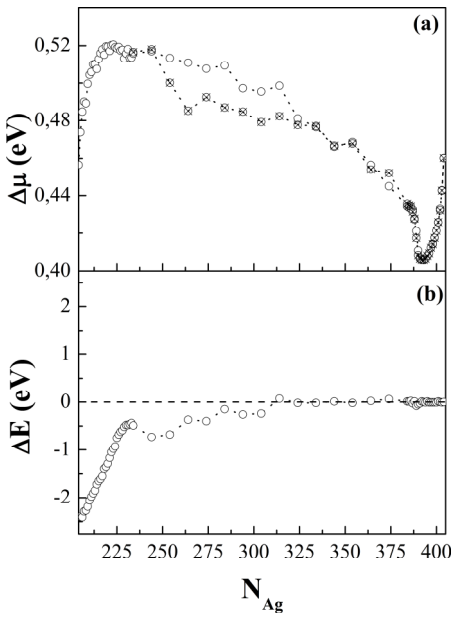


Figure 8.3 *Isothermes $\Delta\mu = f(N_{Ag})$ de montée (cercles) et de descente (cercles avec croix) obtenues dans l'ensemble canonique lors du remplissage du cœur de la nanoparticule en Ag à T = 300 K (a) ; différence d'énergie (en valeur moyenne) entre les configurations obtenues en montée et en descente : $\Delta E = E_{montée} - E_{descente}$ (b). $\Delta E < 0$ indique que les configurations de la montée sont plus stables. Rappelons que la coquille est pure en Ag dans cette gamme de N_{Ag}. Les isothermes sont réversibles dans l'intervalle en N_{Ag} compris entre 325 et 405.*

La superposition de ces deux courbes montre que l'isotherme montante conduit à des configurations plus stables que l'isotherme descendante dans l'intervalle en N_{Ag} s'étendant de 205 à 325. Au-delà, les isothermes sont confondues et conduisent aux mêmes configurations, d'où un $\Delta E = 0$. Une inspection des configurations instantanées des isothermes montante et descendante montre que les différences proviennent essentiellement de la structure des facettes (100), les transitions losange → carré de l'isotherme montante et carré → losange de l'isotherme descendante étant décalées l'une par rapport à l'autre. Le calcul de la différence d'énergie entre ces configurations permet de conclure que la transition losange → carré (isotherme montante) se produit plus facilement que la transition inverse (carré → losange lors de l'isotherme descendante).

Par la suite, pour l'ensemble canonique, nous ne considèrerons plus que l'isotherme montante que nous représentons **figure 8.4**, tant sous la forme de l'isotherme générale $\Delta\mu(N_{Ag})$ (**fig. 8.4a**) que des isothermes particulières $\Delta\mu(c_p)$ (**fig. 8.4b**). L'expérience montrant qu'une rotation de 90° (doublée d'une symétrie miroir !) peut changer la vision que

l'on a d'une courbe, nous montrons également les représentations réciproques $N_{Ag}(\Delta\mu)$ (**fig. 8.4c**) et $c_p(\Delta\mu)$ (**fig. 8.4d**).

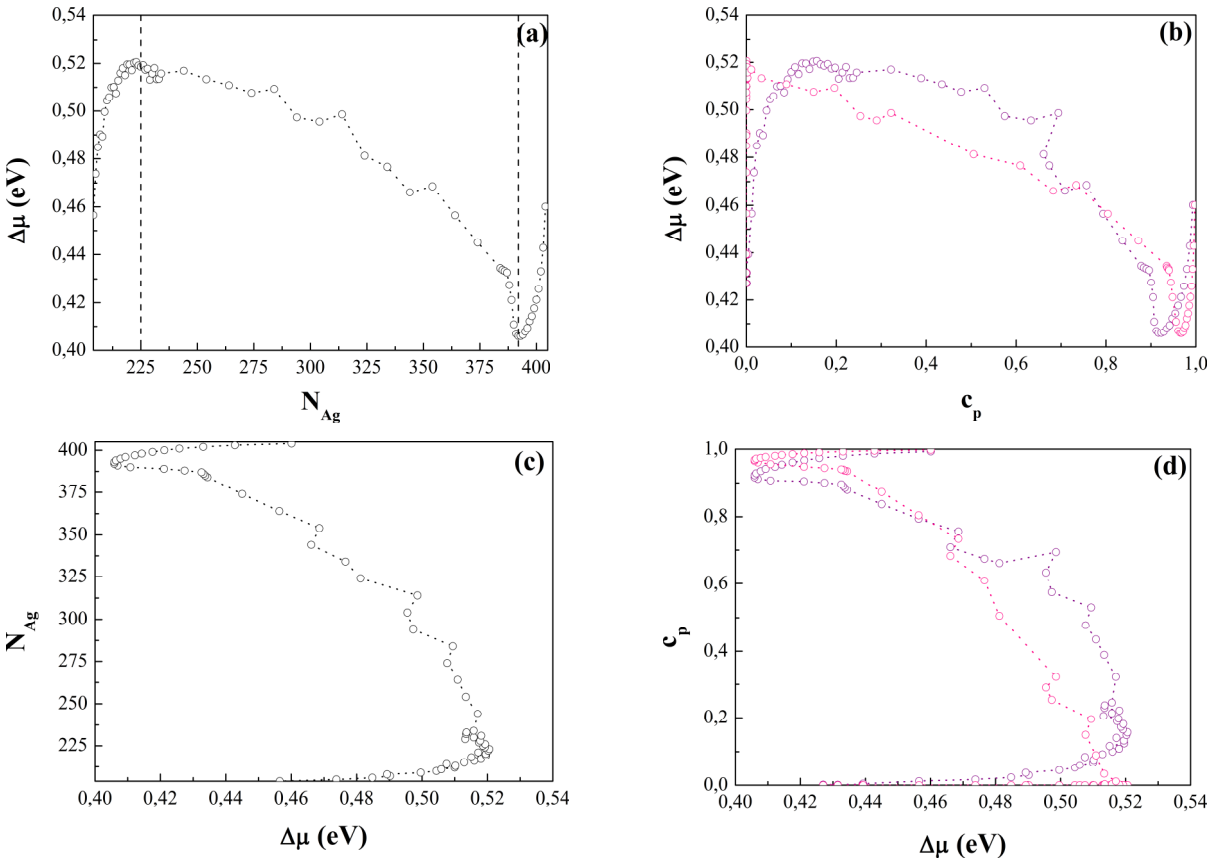


Figure 8.4 *Isotherme $\Delta\mu = f(N_{Ag})$ (a) et $\Delta\mu = f(c_p)$ (b) pour les couches de cœur C_2 et C_3 de la nanoparticule obtenues à T = 300 K dans l'ensemble canonique, ainsi que les isothermes inverses $N_{Ag} = f(\Delta\mu)$ (c) et $c_p = f(\Delta\mu)$ (d). Les positions des extrema de $\Delta\mu$ sont indiquées par les pointillés verticaux. Les simulations sont effectuées avec 10^6 macropas MC avec un balayage croissant en N_{Ag}.*

L'isotherme générale $\Delta\mu(N_{Ag})$ (**fig. 8.4a**) va nous permettre de distinguer les différentes régions du diagramme de phase de l'agrégat attaché aux couches de cœur. On peut dès à présent relever la position des extrema de $\Delta\mu$, qui correspondent à $N_{Ag} = 225 \pm 5$ et $N_{Ag} = = 390 \pm 2$. La dissymétrie de la barre d'incertitude entre ces deux valeurs reflète la différence très marquée qui existe entre la topologie des deux extrema de la courbe $\Delta\mu(N_{Ag})$. Le maximum attaché au cœur riche en cuivre ($N_{Ag} = 225$) est suivi par une courbe très plate, alors que le minimum attaché au cœur riche en argent (($N_{Ag} = 390$) est précédé par une variation très raide de $\Delta\mu$. Inversement, les pentes précédant le premier extremum et suivant le second extremum sont très comparables. Toutes ces caractéristiques trouveront une explication dans les sections suivantes.

8.1.3 Définition des différents stades d'enrichissement du cœur : ségrégation et démixtion

L'isotherme générale présentée **figure 8.4** permet de justifier et d'affiner la définition des différents stades d'enrichissement du cœur esquissée dans le **chapitre 4 (§ 4.2.4**). En référence avec l'analyse présentée dans le **chapitre 5** des concepts de démixtion inter-agrégat et intra-agrégat, nous allons nous tenir dans cette section au cadre de l'agrégat isolé. Les extrema de l'isotherme $\Delta\mu(N_{Ag})$ correspondent alors à la stabilité du premier précipité dans un cœur sursaturé, précipité d'argent dans un cœur sursaturé de cuivre pour le maximum de $\Delta\mu$ et précipité de cuivre dans un cœur sursaturé d'argent pour le minimum de $\Delta\mu$. Insistons sur le fait qu'il s'agit ici de précipités d'équilibre et non de germes critiques au sens cinétique du terme comme cela apparaît dans les théories de germination, même si les ingrédients principaux (gain d'énergie libre en « volume » dû à la sursaturation et coût énergétique de l'interface) sont similaires **[1]**. La différence essentielle est que le précipité formé dans le cœur de l'agrégat a une taille d'équilibre, contrairement aux germes critiques des théories de germination qui ont vocation à croître, coalescer et coaguler pour former la phase précipitée en équilibre avec la matrice.

Au vu de ces considérations, la **figure 8.4** permet de séparer sans ambiguïté les régimes monophasés (pour $N_{Ag} \leq 225$ et $N_{Ag} \geq 390$) du régime biphasé ($225 \leq N_{Ag} \leq 390$), définissant ainsi les trois stades suivants :

– Stade I ($204 \leq N_{Ag} \leq 225$) : ce régime monophasé correspond à une configuration de type cœur-coquille, dans laquelle la coquille d'argent s'épaissit légèrement (**fig. 8.5**). La couche C_2 s'enrichit en effet en argent jusqu'à atteindre une concentration proche de 0,2, alors que la couche C_3 reste pratiquement pure en cuivre (cf. **fig. 8.1)**. La ségrégation d'argent sur la couche C_2 s'initie sur les 24 sous-sommets ; la force motrice de cette ségrégation sub-superficielle d'argent sera analysée dans la section suivante. Si la concentration maximale atteinte sur cette couche en fin de régime (0,2) semble correspondre à la décoration en Ag des 24 sous-sommets sur les 122 sites de cette couche ($24/122 \approx 0{,}20$), la **figure 8.5** montre qu'il n'en est rien, la ségrégation d'argent affectant également les arêtes et les facettes de cette couche à la fin du stade I.

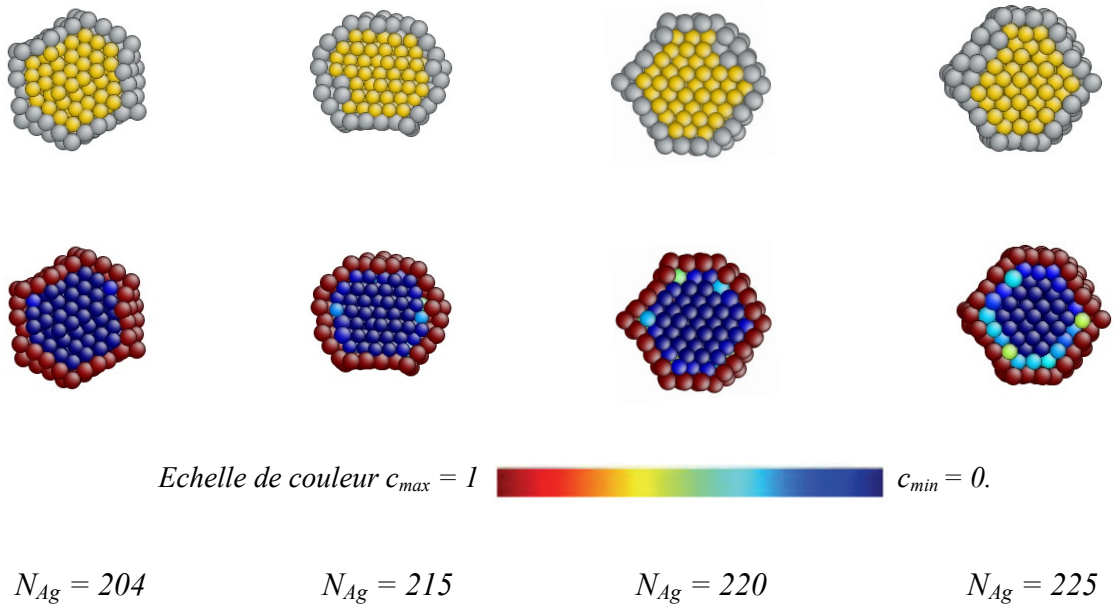


Figure 8.5 *Coupe transversale des configurations instantanées (figures du haut avec Ag en gris et Cu en jaune) et des configurations moyennes (figures du bas) du polyèdre de Wulff obtenues à T = 300K pour différentes valeurs de N_{Ag} comprises dans le stade I.*

– **Stade II** ($225 \leq N_{Ag} \leq 390$) : ce régime biphasé commence par la formation d'un précipité d'argent, qui ne s'étend que sur la couche C_2 jusqu'à $N_{Ag} = 250$ (**fig. 8.6**), comme l'atteste le fait que $c_3 = 0$ jusqu'à cette valeur de N_{Ag} (cf. **fig. 8.1**). Au-delà de cette valeur, le précipité d'argent s'étend également sur la couche C_3 et on observe une configuration de type Janus recouverte par la coquille d'argent (**fig. 8.6**). Dans ce régime II, le cœur a clairement une structure biphasée, dans laquelle le précipité d'argent dans le cœur riche en cuivre se transforme progressivement en cœur riche en argent contenant un précipité de cuivre quand N_{Ag} augmente. Remarquons qu'aussi bien le précipité d'argent que celui de cuivre s'initient sur la couche C_2. C'est cette dernière observation qui explique que la concentration d'argent sur la couche C_2 devient moins élevée que sur la couche C_3 à la fin du régime biphasé, i.e. pour $N_{Ag} > 360$ (cf. **fig. 8.1**), comme cela avait déjà été noté dans le **chapitre 4** (**§ 4.2.4**). Néanmoins, la notion de concentration par couche perd de sa pertinence dans ce régime biphasé, où chaque couche est très hétérogène. Il en aurait été tout autrement si la configuration en noyau de cerise avait été observée, du fait qu'une telle configuration respecte l'analyse de l'agrégat en couches concentriques.

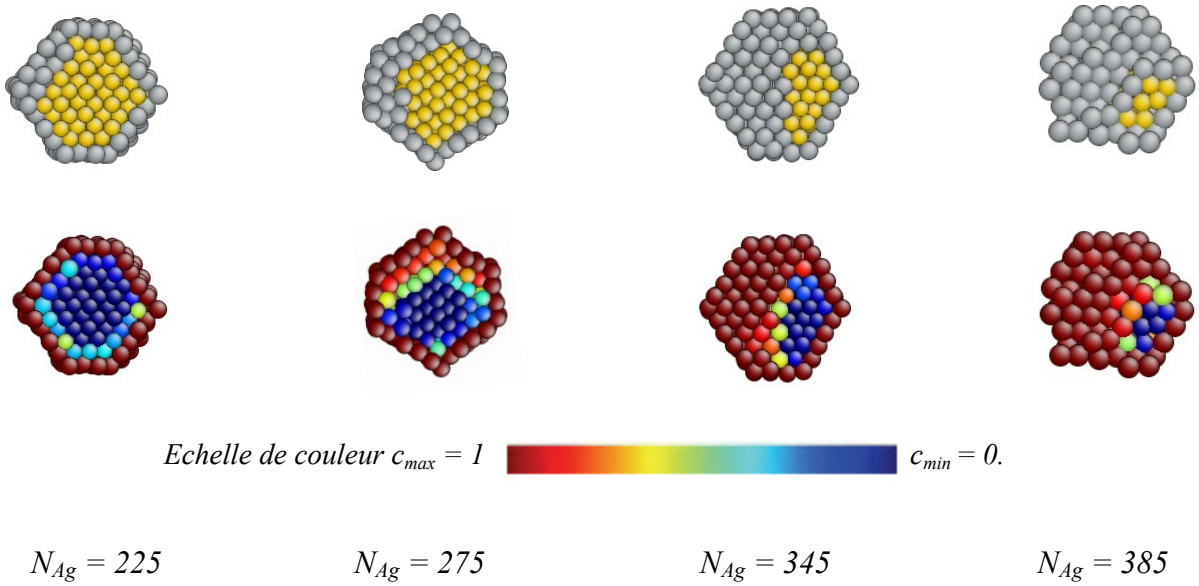


Figure 8.6 *Coupe transversale des configurations instantanées (figures du haut avec Ag en gris et Cu en jaune) et des configurations moyennes (figures du bas) du polyèdre de Wulff obtenues à T = 300 K pour différentes valeurs de N_{Ag} comprises dans le stade II.*

–Stade III ($390 \leq N_{Ag} \leq 404$) : ce stade, qui conclut l'isotherme, correspond à la ségrégation des atomes de cuivre, principalement sur les sous-sommets, i.e. les sommets de la couche C_2 (cf. **figure 8.7**). Ce résultat, qui se révèle en accord avec des études antérieures **[2, 3]**, peut paraître surprenant du fait que les mêmes sites étaient favorables à la ségrégation de l'argent dans le stade I (cf. ci-dessus). La décomposition des enthalpies de permutation, détaillée dans la section suivante, nous permettra de comprendre l'origine de cette inversion. Remarquons que cette inversion de ségrégation sur les sous-sommets de la couche 2 influence très fortement le passage entre les régimes de ségrégation et de démixtion, i.e. entre les régimes I et II d'une part et entre les régimes III et II d'autre part. Dans les deux cas, la précipitation s'initie à partir des sites de ségrégation sub-superficielle, ce qui prévient la formation des configurations en noyau de cerise et favorise les configurations de type Janus. Ainsi, ségrégation et démixtion sont intimement liées … et pourtant très distinctes d'un point de vue thermodynamique !

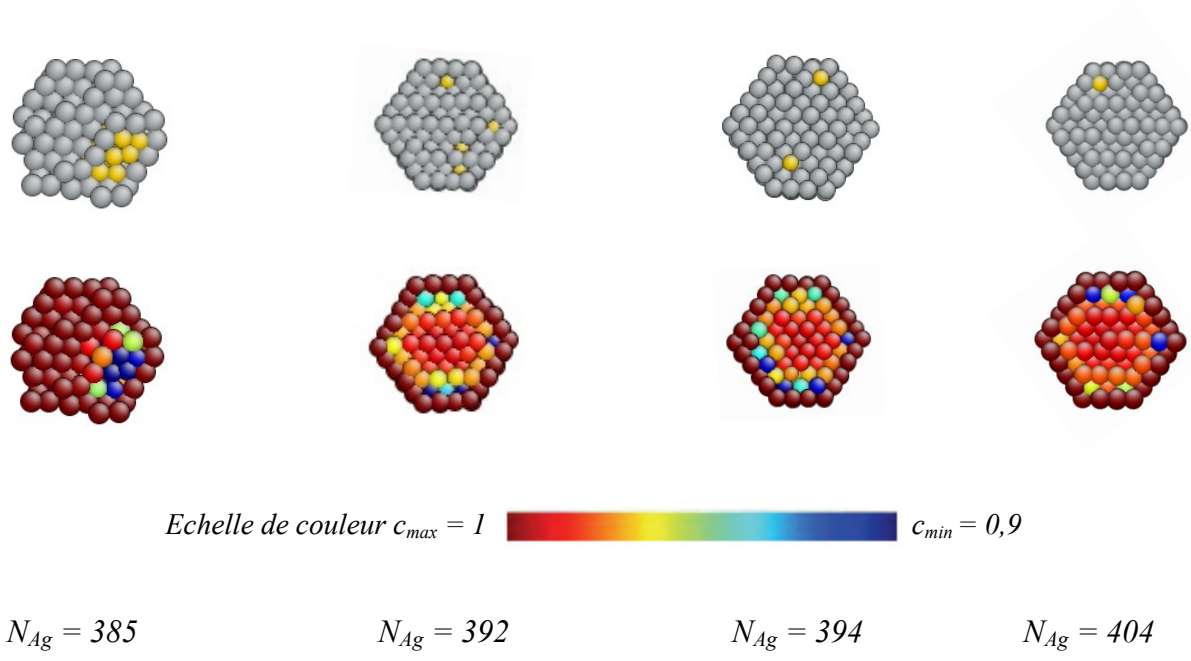


Figure 8.7 *Coupe transversale des configurations instantanées (figures du haut avec Ag en gris et Cu en jaune) et des configurations moyennes (figures du bas) du polyèdre de Wulff obtenues à T = 300 K pour différentes valeurs de N_{Ag} comprises dans le stade III. Pour améliorer le contraste, la borne inférieure de l'échelle de couleur (égale à 0,9) est très différente de celle des* ***figures 8.5*** *et* ***8.6*** *où elle était égale à 0. Nous avons choisi de rappeler également le cas de N_{Ag} = 385 (avec, dans ce cas, c_{min} = 0 dans l'échelle des couleurs) qui fait partie du stade II pour bien illustrer l'évolution des configurations entre les stades II et III.*

Si la distinction entre ségrégation et démixtion est manifeste au vu de l'isotherme $\Delta\mu(N_{Ag})$ de l'ensemble canonique, on peut se demander si elle a une signature aussi évidente sur les configurations chimiques de l'agrégat. L'analyse des configurations montrées **figs. 8.5** à **8.7** suggère que les configurations démixtées ont un caractère de type Janus, à savoir une dissymétrie de l'agrégat avec un côté riche en cuivre et un autre riche en argent. Tirant parti de cette observation, nous avons calculé l'évolution en fonction de N_{Ag} de la distance entre les barycentres des atomes d'argent et de cuivre en considérant uniquement les atomes de coeur. La **figure 8.8** montre un comportement très différent entre régimes de ségrégation (stades I et III), et régime de démixtion (stade II). Dans le régime de démixtion les barycentres de l'Ag et du Cu sont différents. L'accord entre les déterminations des limites de ces régimes par un critère thermodynamique, via la courbe $\Delta\mu(N_{Ag})$, ou par un critère structural, via la distance entre les barycentres des atomes d'argent et de cuivre, est remarquable. Cependant, on peut noter que le critère structural aurait été inopérant dans le cas d'une configuration démixtée de type noyau de cerise.

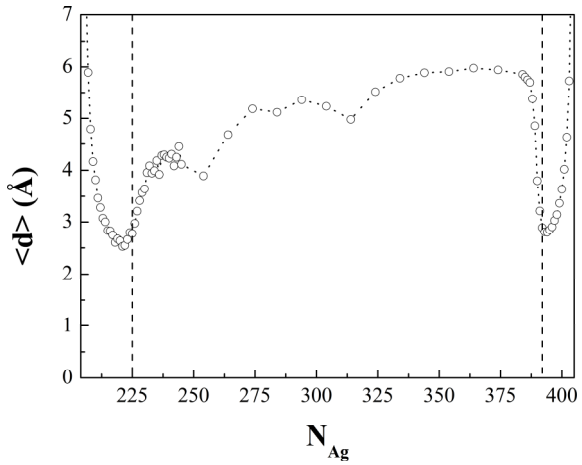


Figure 8.8 *Evolution en fonction de N_{Ag} de la distance entre les barycentres des atomes d'argent et de cuivre pour le cœur de l'agrégat à T = 300 K. Les résultats sont obtenus avec 10^6 macropas MC, la moyenne étant effectuée sur les 5.10^5 derniers. Les lignes verticales en tirets indiquent les limites des stades de ségrégation et de démixtion déterminées à partir des extrema de la courbe $\Delta\mu$ (N_{Ag}).*

A ce stade de l'étude, on peut reprendre la **figure synthétique 4.11** (**§ 4.2.4**) en y ajoutant l'isotherme générale $\Delta\mu(N_{Ag})$, les isothermes de ségrégation des couches de cœur et l'évolution de la distance entre barycentres des atomes d'argent et de cuivre en fonction de N_{Ag} (**fig. 8.9**). Cela permet de vérifier l'existence ou non d'un couplage entre la structure de la coquille et les configurations chimiques des couches de cœur.

Rappelons que la transition inverse losange → carré des facettes (100) observée quand N_{Ag} augmente s'étend sur une plage en N_{Ag} allant de 225 à environ 325. Pour cette dernière valeur, les coordinations intra-facettes retrouvent leurs valeurs de la structure carré, les arêtes à 2 sites (qui sont celles qui bordent les facettes (100)) présentent une brisure de pente (contrairement aux arêtes à 1 site qui ne bordent que des facettes (111)) et les angles des facettes (100) retrouvent des valeurs comprises entre 80° et 100°, qui est l'intervalle couvert par la structure carrée. Il est remarquable que la valeur $N_{Ag} \approx 325$ corresponde également à la variation rapide des isothermes (en particulier celle de la couche C_3) et à un léger « décrochement » dans l'isotherme générale $\Delta\mu(N_{Ag})$. Si ce « décrochement » peut laisser sceptique, sa réalité est néanmoins confortée par le fait de retrouver un « décrochement » similaire, et même plus visible, sur l'isotherme générale obtenue à la descente quand les facettes (100) basculent de carré en losange, i.e. pour $N_{Ag} \approx 260$ (**fig. 8.3a**).

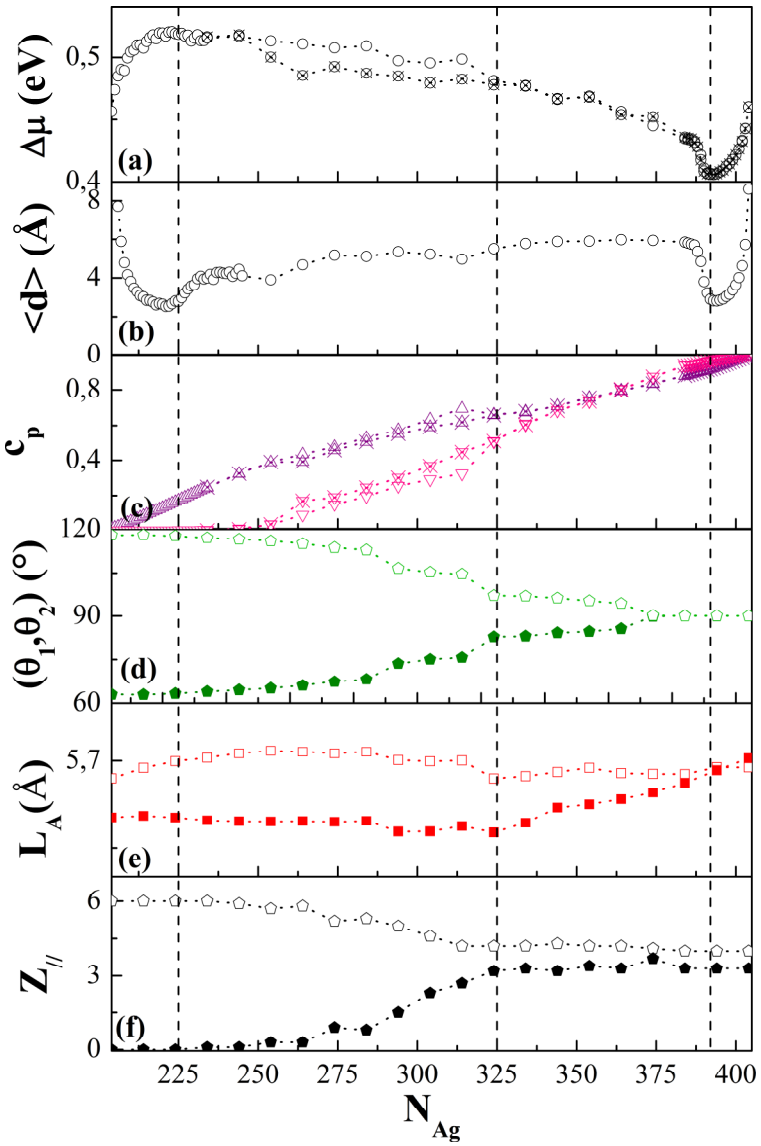


Figure 8.9 *Synthèse des résultats obtenus pour le cœur de l'agrégat dans l'ensemble canonique à 300 K. Isotherme générale $\Delta\mu = f(N_{Ag})$ (montée : cercles, descente : cercles avec croix) (a) ; distance entre les barycentres des atomes d'argent et de cuivre (b) ; isothermes des couches de cœur C_2 et C_3 (montée : triangles, descente : triangles avec croix) (c) ; angles obtus (symboles vides) et aigus (symboles pleins) des facettes (100) (d) ; longueur des arêtes à 1 site (cercles vides) et à 2 sites (cercles pleins) (e) et coordinence intra-facette (100) pour les premiers voisins (symboles vides) et pour les seconds voisins (symboles pleins) (f). Les lignes verticales en tiretés (N_{Ag} = 225 et 390) séparent les stades de ségrégation et de démixtion, alors que la ligne verticale à N_{Ag} = 325 indique le retour des facettes (100) à leur forme carrée. Pour la longueur des arêtes à 2 sites, un rapport égal à 2/3 a été appliqué pour pouvoir la comparer directement à celle des arêtes à 1 site.*

Cette corrélation entre propriétés structurales (angles, longueur des arêtes et nombres de coordination) et chimiques (isotherme générale et isotherme de ségrégation des couches de cœur) n'a pas reçu d'explication simple. Tout au plus peut-on avancer l'hypothèse suivante :

par rapport à la structure carrée, la structure losange favorise plus la présence de l'argent sur la couche C_2 au détriment de la couche C_3. Ceci est attesté par la différence entre les isothermes de ségrégation obtenues en montée (qui gardent plus longtemps la structure initialement losange) et celles obtenues en descente (qui conservent plus longtemps la structure initialement carrée) (**fig. 4.10**). On peut penser que ceci est principalement dû à l'effet de taille. En effet, la structure losange entraîne une plus grande dilatation de la couche C_2 par rapport à la couche C_3, comme en témoignent les variations de l'effet de taille d'une couche à l'autre dans la structure losange (configuration cœur-coquille, **tableau 8.2** de la section suivante) par rapport à la structure carrée (limites diluées, **tableaux 8.1 et 8.3**). Si la corrélation entre changement structural de la surface et variation des isothermes des couches de cœur peut recevoir des débuts d'explication, celle avec la variation de l'isotherme générale $\Delta\mu(N_{Ag})$ nous semble plus complexe à analyser, en partie du fait que cela a lieu dans la partie décroissante de cette isotherme, ce qui ne facilite pas les tentatives d'« explications avec les mains » !

8.2 Ségrégation subsuperficielle : analyse des forces motrices

Dans ce paragraphe, nous allons tenter de comprendre l'évolution des forces motrices de la ségrégation sub-superficielle quand l'agrégat s'enrichit progressivement en argent. Pour cela, nous allons utiliser la décomposition de l'enthalpie de permutation et/ou de ségrégation en ses trois composantes (cf **§ 2.4.2**) pour les trois configurations suivantes : l'agrégat pur en cuivre, la configuration cœur pur en cuivre / coquille pure en argent et enfin l'agrégat pur en argent. Dans les tableaux **8.1** à **8.3**, nous comparons le calcul direct fait à 0 K avec la reconstitution à l'aide des trois composantes (effet de cohésion, d'alliage et de taille).

Le premier résultat qui ressort de ces tableaux est que les enthalpies de ségrégation sur les couches de cœur changent de signe selon le schéma suivant :

- Cu(Ag) : enthalpie de ségrégation **positive** (donc favorable à la ségrégation du cuivre) sur les couches de cœur (**tableau 8.1**) ;
- Cœur-coquille : enthalpie de ségrégation **négative** (donc favorable à la ségrégation de l'argent) sur les couches de cœur (**tableau 8.2**) ;
- Ag(Cu) : enthalpie de ségrégation **positive** (donc favorable à la ségrégation du cuivre) sur les couches de cœur **(tableau 8.3**).

Tableau 8.1 *Enthalpie de ségrégation ΔH_p^{seg} (en meV) sur les divers sites des couches de cœur C_2 et C_3 pour le polyèdre de Wulff dans la limite infiniment diluée en argent et sa décomposition en 3 effets. Un signe positif indique une ségrégation du cuivre, un signe négatif une ségrégation de l'argent. La référence des enthalpies de permutation est celle de l'atome central (975 meV).*

Cu(Ag)	ΔH_p^{seg}	$\Delta H_p^{seg,\Sigma 3effets}$	$\Delta H_p^{seg,coh}$	$\Delta H_p^{seg,alliage}$	$\Delta H_p^{seg,taille}$
S_c2	75	75	-15	-10	100
A_c2	55	45	-15	-10	70
F100_c2	25	15	-10	-10	35
F111_c2	35	25	-5	0	30
S_c3	65	50	0	0	50
A_c3	25	20	0	0	20
F111_c3	35	30	0	0	30

Tableau 8.2 *Enthalpie de ségrégation ΔH_p^{seg} (en meV) sur les divers sites des couches de cœur C_2 et C_3 pour le polyèdre de Wulff dans la configuration cœur-coquille et sa décomposition en 3 effets. Un signe positif indique une ségrégation du cuivre, un signe négatif une ségrégation de l'argent. La référence des enthalpies de permutation est celle de l'atome central (960 meV).*

Cœur / coquille	ΔH_p^{seg}	$\Delta H_p^{seg,\Sigma 3effets}$	$\Delta H_p^{seg,coh}$	$\Delta H_p^{seg,alliage}$	$\Delta H_p^{seg,taille}$
S_c2	-395	-355	-15	-130	-210
A_c2	-300	-280	-15	-110	-155
F100_c2	-270	-265	-10	-90	-165
F111_c2	-275	-255	-5	-60	-190
S_c3	-75	-100	0	0	-100
A_c3	-50	-70	0	0	-70
F111_c3	-40	-70	0	0	-70

*Pour le calcul de l'effet d'alliage dans le **tableau 8.2**, une estimation assez grossière a été obtenue en considérant V_1 = -10 meV. Idéalement, il faudrait recalculer toutes les interactions de paire effectives d'alliage en premiers et seconds voisins entre tous les différents sites de la couche C_2 et tous les différents sites de la coquille (avec les facettes (100) dans la structure losange) pour avoir une valeur correcte de $\Delta H_p^{seg,alliage}$ pour la couche C_2. La comparaison entre le calcul direct ΔH_p^{seg} et $\Delta H_p^{seg,\Sigma 3effets}$ montre que cette approximation conduit à des valeurs très raisonnables de $\Delta H_p^{seg,alliage}$, avec néanmoins une sous-estimation (en valeur absolue) d'environ 305 à 50 meV. Cet écart ne modifie pas l'analyse qualitative tirée du **tableau 8.2**.*

Tableau 8.3 *Enthalpie de ségrégation ΔH_p^{seg} (en meV) sur les divers sites des couches de cœur C_2 et C_3 pour le polyèdre de Wulff dans la limite infiniment diluée en cuivre et sa décomposition en 3 effets. Un signe positif indique une ségrégation du cuivre, un signe négatif une ségrégation de l'argent. La référence des enthalpies de permutation est celle de l'atome central (315 meV).*

Ag(Cu)	ΔH_p^{seg}	$\Delta H_p^{seg,\Sigma 3 effets}$	$\Delta H_p^{seg,coh}$	$\Delta H_p^{seg,alliage}$	$\Delta H_p^{seg,taille}$
S_c2	65	60	-15	0	75
A_c2	45	40	-15	0	55
F100_c2	25	20	-10	0	30
F111_c2	25	20	-5	0	25
S_c3	25	35	0	0	35
A_c3	15	15	0	0	15
F111_c3	15	15	0	0	15

Remarquons de plus que si ces signes concernent l'ensemble des sites des couches de cœur, ce sont systématiquement les sommets de la couche C_2 qui ont l'enthalpie de ségrégation la plus élevée (en valeur absolue). Nous allons donc détailler les enthalpies de ségrégation sur ces sites pour mieux en comprendre l'origine des variations quand N_{Ag} augmente (**Tableau 8.4**).

Tableau 8.4 *Enthalpie de ségrégation $\Delta H_{S_C2}^{seg}$ (en meV) sur les sous-sommets, i.e. les sommets de la couche C_2 pour le polyèdre de Wulff dans les différentes configurations étudiées (limite infiniment diluée en Ag, configuration cœur-coquille et limite infiniment diluée en Cu) et sa décomposition en 3 effets.Un signe positif indique une ségrégation du cuivre, un signe négatif une ségrégation de l'argent.*

S_C_2	ΔH_p^{seg}	$\Delta H_p^{seg,\Sigma 3 effets}$	$\Delta H_p^{seg,coh}$	$\Delta H_p^{seg,alliage}$	$\Delta H_p^{seg,taille}$
Cu(Ag)	75	75	-15	-10	100
Cœur / coquille	-395	-355	-15	-130	-210
Ag(Cu)	65	60	-15	0	75

Le **tableau 8.4** montre que la ségrégation du cuivre sur les sous-sommets et son origine est très comparable dans les deux limites infiniment diluées. Le moteur principal est l'effet de taille, lui-même dû au caractère en compression de ces sites qui favorise la ségrégation du petit atome, i.e. le cuivre (cf. **fig. 4.15**). De manière assez spectaculaire, la configuration cœur-coquille montre une enthalpie de ségrégation favorable à l'argent, qui est environ 6 fois plus forte (en valeur absolue) que l'enthalpie de ségrégation (favorable au cuivre) dans les deux limites diluées. D'où vient cette évolution très spectaculaire ?

Le premier moteur auquel on peut penser est l'effet d'alliage. En effet, dans un système homoatomique, les atomes tendent à s'entourer d'atomes de même espèce. La ségrégation de l'argent sur la coquille entraîne donc une ségrégation d'argent sur la couche sous-jacente (la couche C_2), d'autant plus importante que le nombre de liaisons avec la coquille est grand, ce qui est le cas des sous-sommets. C'est ce même argument qui conduit à des profils de concentration monotones pour la ségrégation superficielle dans les alliages semi-infinis à tendance à la démixtion et à des profils oscillants dans les alliages à tendance à l'ordre.

Le second moteur est peut-être un peu moins intuitif, même s'il se révèle être le plus important. Alors que les sites sous la surface sont en compression (et donc favorables au cuivre) dans les deux limites infiniment diluées, ils se retrouvent en tension (et donc favorables à l'argent) dans la configuration cœur-coquille. En d'autres termes, la coquille d'argent joue le même rôle d'armature envers le cœur de cuivre que les arêtes d'argent envers les facettes de cuivre à la surface. Dans chaque cas, les sites d'argent (arêtes pour l'un, coquille pour l'autre) dilatent les sites restés en cuivre (facettes pour l'un, cœur pour l'autre) tout en étant eux-mêmes comprimés.

Outre l'inversion de l'espèce ségrégant sur les sites subsuperficiels entre la configuration cœur-coquille et les deux limites diluées, on peut noter deux autres spécificités de la configuration cœur-coquille :

- elle présente la différence la plus importante d'enthalpie de ségrégation entre les sites de la couche C_2 et ceux de la couche C_3, ceci à la fois en raison de l'effet d'alliage et de l'effet de taille. C'est ce qui explique que cette couche C_2 s'enrichit en argent dans l'intervalle compris entre N_{Ag} = 204 (cœur-coquille) et 225 (début de la démixtion), alors que la couche C_3 reste pure en cuivre (cf. **fig. 8.1**).
- elle présente également la différence la plus importante d'enthalpie de ségrégation entre les sommets et les sites suivants les plus favorables, à savoir les arêtes, et ceci principalement en raison de l'effet de taille. C'est ce qui explique que la ségrégation sur cette couche est plus inhomogène dans la configuration cœur-coquille que dans la limite diluée Ag(Cu). Dans l'autre limite diluée, i.e. Cu(Ag), la tendance à la ségrégation de cuivre sur la couche C_2 reste virtuelle, tous les sites étant de toute façon purs en cuivre !

Après avoir déterminé l'origine physique de l'inversion de la ségrégation sub-superficielle entre la configuration cœur-coquille et Ag(Cu), il reste à comparer les valeurs

obtenues pour $\Delta H_{S_C2}^{seg}$ par le calcul direct à 0 K et par l'approche duale à partir des simulations MC. Celle-ci se heurte néanmoins à deux difficultés :

- La première est purement numérique : l'approche duale nécessite l'évaluation du terme $\ln(c_p/1\text{-}c_p)$ de **l'équation** (**2.48**). Or, quand la concentration c_p est trop proche de 0 ou de 1, les simulations numériques n'ont plus la précision suffisante pour estimer correctement ce terme et la détermination de ΔH_p^{perm} n'est plus possible. C'est typiquement le cas des couches de cœur (et donc de l'enthalpie de référence nécessaire pour calculer une enthalpie de ségrégation à partir des enthalpies de permutation) pour lesquelles $c_p \approx 0$ pour $N_{Ag} < 204$, i.e. avant d'atteindre la configuration cœur-coquille. C'est également le cas pour les sites de surface pour lesquelles $c_p \approx 1$ pour $N_{Ag} > 204$. Une solution (peu réaliste) pour remédier à cette difficulté serait d'allonger de plusieurs ordres de grandeur la durée des simulations. Une autre, plus intéressante, serait d'appliquer un champ local Δh_p sur les sites incriminés pour abaisser (ou augmenter) artificiellement ΔH_p^{perm}, de façon à obtenir un c_p restant certes proche de 0 ou de 1 mais permettant quand même de remonter à $\Delta H_p^{perm} + \Delta h_p$. Il suffit alors de retrancher le champ Δh_p pour avoir accès à ΔH_p^{perm}. Pour des raisons de temps, nous n'avons pas eu l'occasion de développer cette approche mais elle ne présente a priori pas d'autre difficulté que le choix de Δh_p, dont la valeur doit être suffisamment grande pour permettre le calcul de $\ln(c_p/1\text{-}c_p)$ et suffisamment petite pour ne pas influencer la concentration des autres classes de site.
- La seconde difficulté tient aux configurations biphasées apparaissant pour N_{Ag} compris entre 225 et 390. L'approche en champ moyen utilisée dans la méthode duale suppose que les concentrations sont homogènes sur l'ensemble des sites d'une même classe. Ce n'est plus le cas quand un précipité occupe une partie seulement des sites d'une même classe, comme dans le stade II. C'est le même type d'argument qui rend l'application de la méthode duale peu pertinente dans l'ensemble p-GC dans le régime d'équilibre dynamique des facettes (100) (en remplaçant le critère d'homogénéité sur l'espace par celui sur le « temps » (ou, plus exactement, sur le nombre de macropas MC).

Malgré ces deux difficultés, la **figure 8.10** montre une nouvelle fois la très bonne cohérence entre le calcul direct de ΔH_p^{seg} à 0 K, en l'occurrence de $\Delta H_{S_C2}^{seg}$, et la valeur issue

des simulations Monte Carlo (à T = 300 K) via l'approche duale ; ceci aussi bien dans la configuration cœur-coquille que dans la limite diluée Ag(Cu). Pour compléter ce résultat, nous donnons dans l'**annexe E** les courbes des enthalpies de permutation sur l'ensemble des sites des couches C_2 et C_3, en les comparant aux valeurs obtenues par la méthode directe. Cela permet alors d'en déduire les entropies (vibrationnelles) de permutation sur les différents sites.

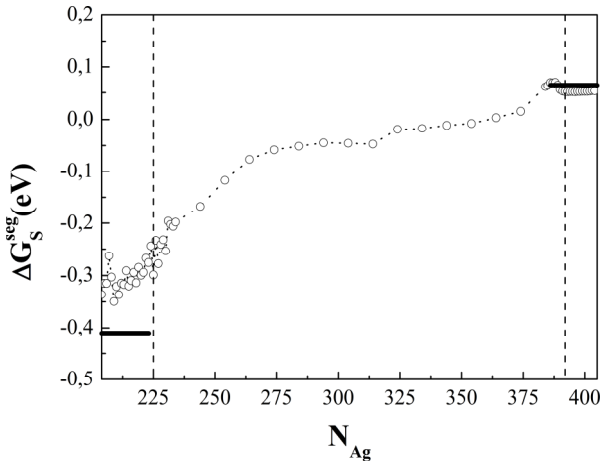


Figure 8.10 *Enthalpie libre de ségrégation pour les sommets de la couche C_2 en fonction de N_{Ag}. Comparaison entre les valeurs obtenues par la méthode duale à partir de simulations MC à T = 300 K dans l'ensemble canonique (cercles) et par un calcul direct à 0 K (segments horizontaux) pour N_{Ag} = 204 (configuration cœur – coquille) et N_{Ag} = 405 (limite diluée en cuivre).*

8.3 Diagramme de phase des couches de cœur

Après avoir déterminé les diagrammes de phase des facettes (100) et (111), nous allons en faire de même pour celui du cœur de l'agrégat. La quantité pertinente pour le faire est l'isotherme générale $\Delta\mu(N_{Ag})$, que nous présentons de nouveau **fig. 8.11**. De même que pour les facettes (100) qui présentaient un comportement collectif et également une boucle, pour l'isotherme générale, certes de nature différente, il convient de définir les grandeurs portées dans le diagramme de phase et leur signification physique. Par cohérence avec les définitions adoptées pour le volume massif, nous conserverons le terme « limite de solubilité » pour les concentrations définies par l'application du théorème des aires égales sur la courbe $\Delta\mu(N_{Ag})$.

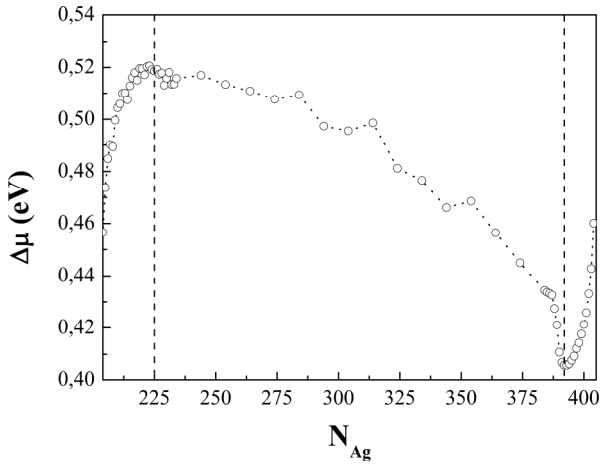


Figure 8.11 *Isothermes $\Delta\mu = f(N_{Ag})$ dans l'ensemble canonique en fonction de N_{Ag} à T = 300 K. La plage couverte est celle qui correspond au remplissage du cœur en argent.*

Il ne faut cependant pas se méprendre sur la signification de ces limites de solubilité. Celles-ci indiquent qu'une population d'agrégats de concentration nominale moyenne comprise entre ces deux limites se scindera en deux populations, chacune avec une concentration nominale égale à une des limites de solubilité. La proportion des agrégats des deux populations suit alors la règle des bras de levier. Si les simulations dans l'ensemble p-GC avaient pu s'affranchir du phénomène d'hystérésis, elles auraient conduit à une bistabilité entre les agrégats correspondant à ces deux limites de solubilité. Ainsi, l'utilisation du théorème des aires égales pour l'isotherme générale $\Delta\mu(N_{Ag})$ dans l'ensemble canonique, i.e. pour un agrégat isolé, permet de suppléer les faiblesses des simulations dans l'ensemble p-GC et de déterminer le comportement d'une assemblée d'agrégats.

Pour un agrégat isolé, nous avons vu que les extrema de l'isotherme générale $\Delta\mu(N_{Ag})$ dans l'ensemble canonique correspondaient aux extrémités du domaine biphasé. Nous proposons dès lors de nommer ces concentrations : limites de précipitation, même si on peut imaginer de meilleures appellations ! Pour résumer, les limites de solubilité ainsi définies correspondent à une séparation de phase inter-agrégat, alors que les limites de précipitation correspondent à une séparation de phase intra-agrégat.

Pour tracer le(s) diagramme(s) de phase, il convient donc de calculer l'isotherme générale à différentes températures. Nous montrons ainsi cette isotherme, portée ici en fonction de c_{coeur} pour faciliter la comparaison avec le diagramme de phase volumique, à différentes températures (**fig. 8.12**).

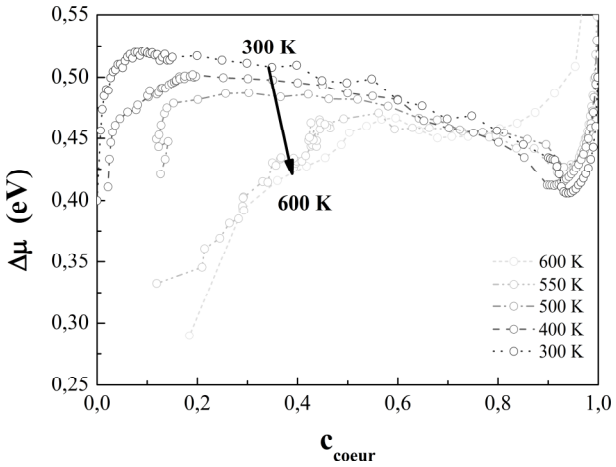


Figure 8.12 *Isothermes $\Delta\mu = f(c_{coeur})$ obtenues dans l'ensemble canonique en fonction de la concentration du cœur (défini ici comme l'ensemble des couches de cœur) à différentes températures.*

L'évolution des limites de solubilité et des limites de précipitation avec la température est très visible sur cette figure, principalement du côté des concentrations de cœur pauvres en argent. Mentionnons que ces courbes ont pu être obtenues malgré un désordre structural de la surface qui commence à apparaître dès T = 400 K, comme cela avait déjà été noté dans le **chapitre 5** (**§ 5.2**). La disparition de la boucle en $\Delta\mu$ a lieu vers T = 600 K mais il est difficile, au seul vu des isothermes, de déterminer avec précision la température critique. En effet, la boucle reste très plate sur un certain intervalle de température, avant de disparaître sans ambiguïté. Nous avons alors utilisé la méthode développée au **§ 3.2.3**, qui permet d'avoir accès à l'énergie libre d'excès $\Delta F^{exc}(N_{Ag})$ par intégration de $\Delta\mu(N_{Ag})$. La variation du maximum de $\Delta F^{exc}(N_{Ag})$ en fonction de T montre que celui-ci s'annule à T = 610 K, ce qui fournit une estimation plus précise de T_c (**fig. 8.13**). Cela confirme l'abaissement par un facteur proche de 2 de la température critique de l'agrégat par rapport à celle du volume infini qui avait été estimée à 1170 K par la même méthode (**fig. 3.11**) **[4]**.

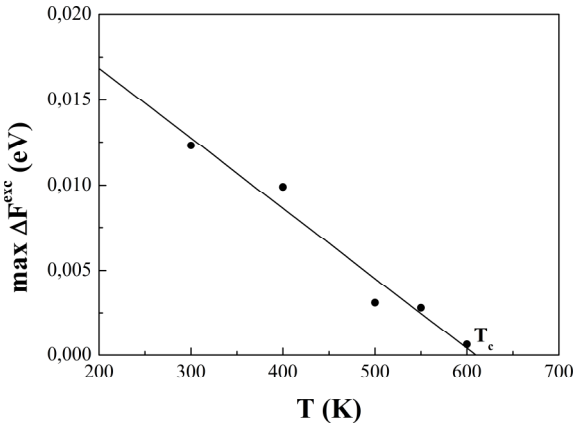


Figure 8.13 *Variation du maximum de l'énergie libre d'excès d'interface* $\Delta F_{\max}^{exc}$ *en fonction de T avec interpolation linéaire donnant une estimation de* T_c.

A l'aide de ces isothermes générales, les diagrammes de phase des couches de cœur peuvent désormais être tracés, tant pour les limites de solubilité (démixtion inter-agrégat via la règle des aires égales) que pour les limites de précipitation (démixtion intra-agrégat via les extrema de $\Delta\mu(N_{Ag})$). Dans les deux cas, les concentrations peuvent être exprimées en terme :

- soit de concentration nominale (ou N_{Ag}),
- soit de concentration de cœur c_{coeur} (considéré comme l'ensemble des couches internes),
- soit de concentration de chaque couche de cœur c_p.

Chacune des représentations a son intérêt, la représentation en N_{Ag} étant la plus propice à une comparaison avec les résultats expérimentaux, celle en c_{coeur} permettant une comparaison avec le diagramme de phase du volume massif et celle en c_p étant celle qui contient le plus d'information, en particulier sur l'hétérogénéité possible du cœur. La **figure 8.14** montre le diagramme de phase du cœur de l'agrégat sous ces trois représentations, la comparaison des limites de solubilité (démixtion inter-agrégat) avec celles du diagramme de phase volumique étant fournie par la **figure 8.15**.

Outre l'abaissement spectaculaire de la température critique de l'agrégat par rapport à celle du volume massif, la **figure 8.15** montre que la dissymétrie du diagramme de phase est inversée entre l'agrégat et le volume. Ainsi, la solubilité (exprimée en c_{coeur}) est plus grande du côté riche en cuivre que du côté riche en argent pour l'agrégat, alors que l'inverse est observé pour le volume massif. De plus, pour des températures inférieures à la température critique de l'agrégat, les limites de solubilité du côté riche en argent sont quasiment identique

pour le volume et pour la nanoparticule, alors que du côté riche en cuivre la limite de solubilité de l'agrégat est beaucoup plus importante que celle de l'alliage massif.

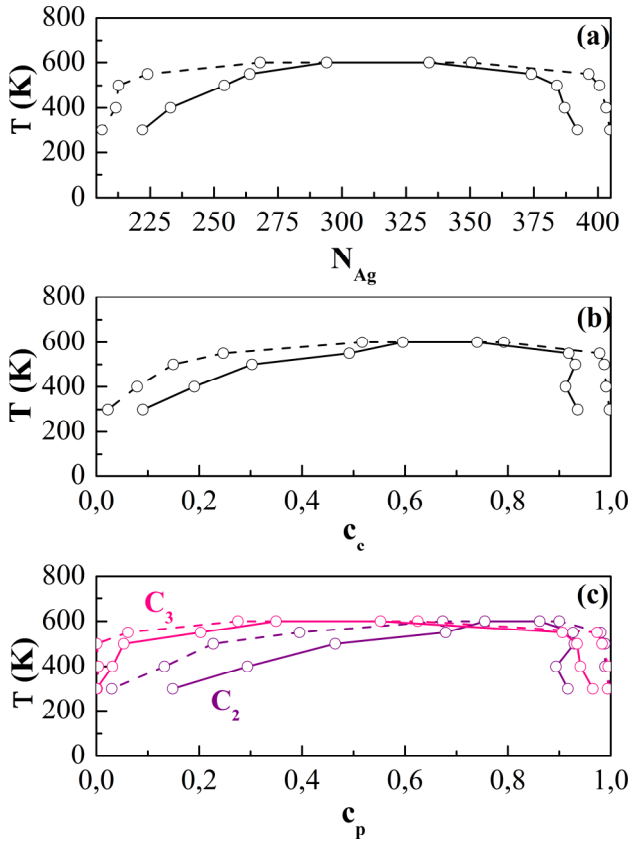


Figure 8.14 *Diagramme de phase montrant les limites de solubilité (démixtion inter-nanoparticule) (tirets) et les limites de précipitation (démixtion intra-nanoparticules) (traits pleins) en fonction de N_{Ag} (a), de la concentration du cœur (b) et de la concentration des couches C_2 et C_3 (c).*

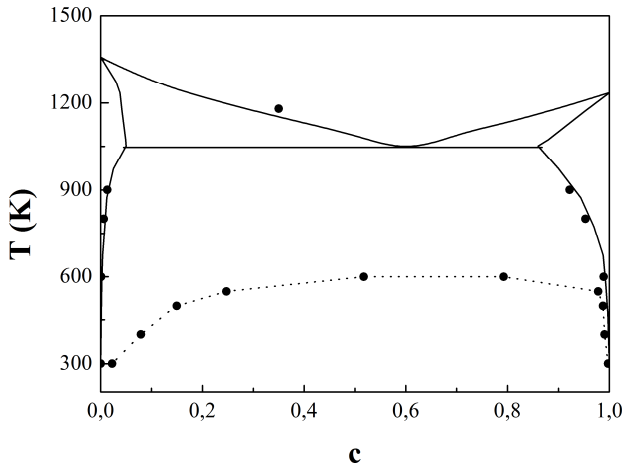


Figure 8.15 *Comparaison du diagramme de phase du cœur de l'agrégat (limites de solubilité inter-nanoparticule dans la représentation en fonction de $c_{cœur}$) (cercles et pointillés) avec celui de volume (cercles), **cf. fig. 3.25**; le diagramme de phase expérimental est également rappelé en trait plein **[5]**.*

La **figure 8.14c** permet de comprendre l'origine de cette différence. La ségrégation sub-superficielle de l'argent sur la couche C_2 conduit en effet à une différence importante entre c_2 et c_3 du côté riche en cuivre, alors que cette différence disparaît pratiquement du côté riche en argent, les deux couches étant pratiquement pures en argent. Cette discussion sur la dissymétrie du diagramme de phase illustre bien la complémentarité des différentes représentations. Elle montre également la nécessité de prendre en compte la possible hétérogénéité qui peut se cacher derrière un regroupement par type de site : ainsi, parler du « cœur » cache l'hétérogénéité entre couches de cœur. On retrouve cette possible confusion sur la fusion ou sur la transition ordre-désordre. Il est en effet souvent dit que les températures critiques associées sont inférieures pour l'agrégat par rapport à celles du volume massif, alors que l'agrégat peut se révéler très fortement hétérogène pour les phénomènes étudiés (fusion ou désordre chimique de la coquille à des températures bien inférieures à celle des couches de cœur). Le comportement moyenné sur l'ensemble de l'agrégat a naturellement un intérêt, d'autant plus que c'est celui qui est souvent le plus accessible expérimentalement, mais il ne doit pas conduire pour autant à une vision homogène de l'agrégat qui est plus l'exception que la règle.

Avant de présenter une tentative de synthèse de l'ensemble des diagrammes de phase caractérisant la nanoparticule (facettes (100), (111) et couches de cœur), il convient de noter que notre analyse des limites de solubilité des couches de cœur est restée assez superficielle, si nous pouvons nous permettre ce mauvais jeu de mot.

En effet, Y. Le Bouar a montré, en utilisant une approche thermodynamique continue, qu'il convenait de distinguer ce que nous avons appelé la limite de précipitation (agrégat isolé) d'une part, et la concentration du cœur après l'apparition du précipité d'autre part **[6]**. Cette dernière concentration dépend de plus de la concentration nominale pour tendre vers ce que nous avons appelé limite de solubilité (ensemble de nanoparticules). Nous n'avons pas cherché à déterminer la variation de la concentration à l'intérieur du précipité ni à l'intérieur de la phase majoritaire, i.e. dans le reste des couches de cœur en fonction de la concentration nominale. La raison essentielle en est le manque de temps, mais nous pensons de plus que cette étude serait très délicate sur un agrégat aussi petit. La détermination de la concentration de la « matrice » (phase majoritaire du cœur) et du précipité (phase minoritaire) se heurte en effet au décompte des sites d'interface entre les deux phases. Sur des phases aussi petites, l'incertitude est grande sur la détermination des sites d'interface qu'il convient de ne pas considérer dans le calcul des concentrations de chaque phase. Nous pensons donc qu'une telle étude prendra tout son intérêt pour des agrégats de taille sensiblement supérieure.

Autre point non abordé dans notre analyse : la discussion sur les valeurs relatives de la longueur de corrélation, qui mesure la distance sur laquelle s'amortit une fluctuation ou une variation de concentration (comme par exemple celle due à la ségrégation superficielle) et le rayon de l'agrégat. Dans la nanoparticule étudiée dans ce travail, nous avons vu qu'il existait encore de larges variations de concentration entre les deux couches de cœur, signe que la longueur de corrélation est plus grande que le rayon de l'agrégat. Dans ce cas, les couches de cœur sont moins couplées entre elles que dans un volume homogène comme l'a montré J. Creuze dans une analyse multicouche en champ moyen de la ségrégation superficielle **[7]**. Dès lors, le diagramme de phase de ces couches doit être intermédiaire entre des diagrammes de phase 3D et 2D, ce qui est un des moteurs de l'abaissement de la température critique que l'on observe. Si la longueur de corrélation devient beaucoup plus petite que le rayon de l'agrégat, les couches de cœur ne sont plus perturbées par la ségrégation superficielle et l'abaissement de la température critique doit être moindre. Il reste naturellement les effets liés au prix énergétique de l'interface matrice/précipité, ainsi que l'effet dit de « déplétion » qui se traduit par une diminution de la concentration de la phase majoritaire quand le précipité apparaît, compte tenu des contraintes de taille finie et de conservation de la matière **[8]**.

8.4 Diagramme de phase généralisé (facettes + cœur)

Après avoir montré le diagramme de phase pour chaque type de site de la coquille (facettes (100) et (111)) et du cœur, nous rassemblons **figure 8.16** ces diagrammes de phase pour ces sites en fonction de N_{Ag} (**figure 8.16a**) et en fonction de la concentration c_p avec p = F(100), F(111), C_1 et C_2 (**figure 8.16b**). A notre connaissance, ce diagramme de phase représente l'ébauche du premier diagramme de phase complet (du moins à l'état solide) d'une nanoparticule. Remarquons que les températures critiques des différents types de sites sont très loin d'être proportionnelles au nombre de coordination pertinent, i.e. le nombre de coordination intra-facette pour les facettes (100) et (111) et le nombre de coordination total pour les couches de cœur. Cette prédiction du champ moyen pour un modèle d'Ising conduit aux rapports suivants **[9, 10]** :

$$T_c^{100} / T_c^{111} = 0{,}67,$$

$$T_c^{100} / T_c^{coeur} = 0{,}33,$$

$$T_c^{111} / T_c^{coeur} = 0{,}5,$$

alors que le diagramme de phase de la **figure 8.16** conduit à :

$T_c^{100} / T_c^{111} = 1{,}33,$

$T_c^{100} / T_c^{coeur} = 0{,}65,$

$T_c^{111} / T_c^{coeur} = 0{,}5.$

Cette comparaison rend bien compte du fait que ce sont les facettes (100) qui s'écartent le plus du comportement prévu par le modèle d'Ising, ce qui est fort logique du fait que la transition de ces facettes est d'origine essentiellement structurale et ne relève donc pas du modèle d'Ising !

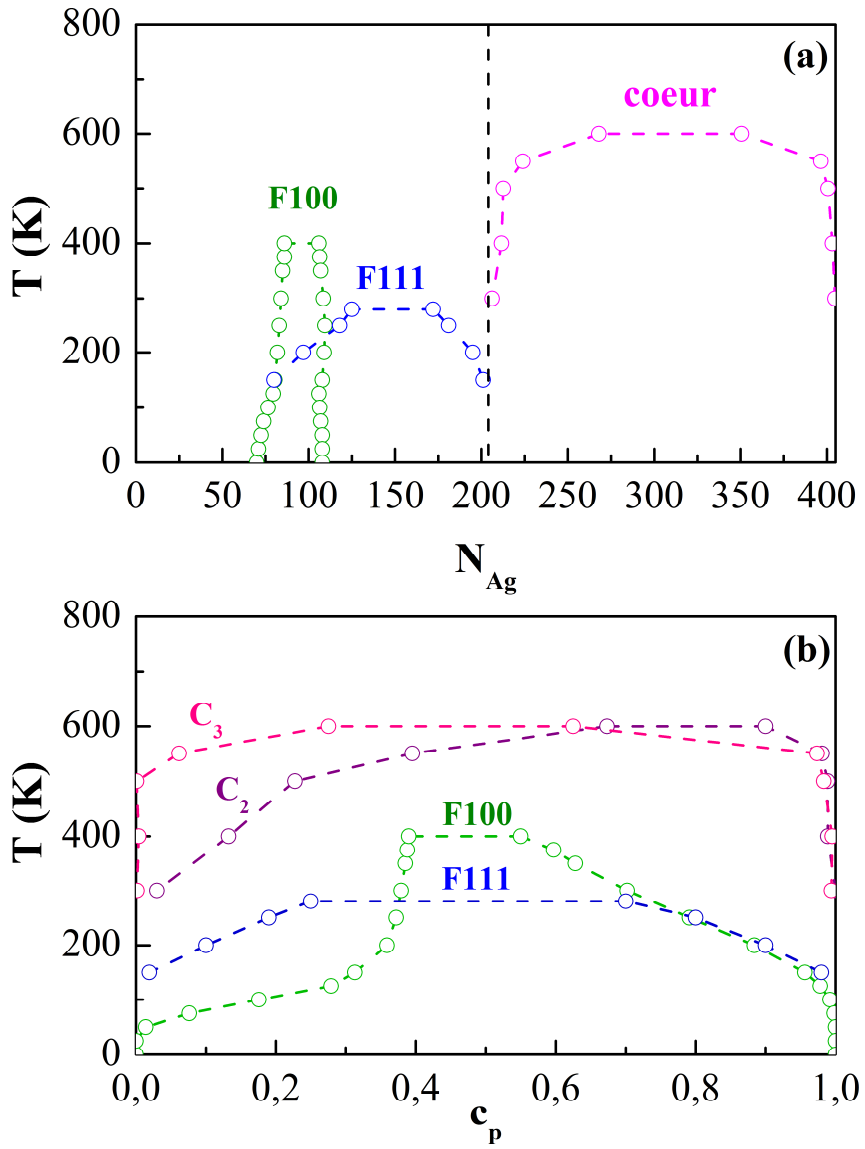


Figure 8.16 *Diagramme de phase des différents types de site de la surface (facettes (100) et (111)) et du cœur (couches C2 et C3) de la nanoparticule en fonction de N_{Ag} (a) et de c_p (b).*

Précisons que la détermination expérimentale des concentrations sur les différents sites de la nanoparticule n'est pas chose aisée à l'heure actuelle. Néanmoins, la représentation en N_{Ag} (ou en concentration nominale c_{nom}) peut déjà se révéler utile pour les expérimentateurs car elle permet de savoir dans quel domaine en N_{Ag} (ou c_{nom}) on s'attend à retrouver :

- pour la couche de surface : une bistabilité structuro-chimique collective des facettes (100) pour une population monodisperse d'agrégats (ensemble p-GC) **[11, 12]** ou une évolution continue de la structure et de la chimie pour un agrégat isolé (ensemble canonique) **[11]**. Pour les facettes (111), le diagramme de phase indique la zone de bistabilité chimique individuelle de ces facettes aussi bien pour un agrégat isolé que pour une population d'agrégats.
- Pour la couche de cœur : une bistabilité pour une population monodisperse d'agrégats (ensemble p-GC) et un état biphasé de type Janus pour un agrégat isolé (ensemble canonique).

Pour conclure ce chapitre consacré à l'étude de la démixtion des couches de cœur, résumons les principaux résultats :

- L'analyse de l'isotherme générale des configurations des couches de cœur permet de définir les différents régimes présents dans les couches de cœur, à savoir un régime de démixtion de type Janus encadré par deux régimes de solutions solides caractérisés par la ségrégation du soluté en position des sous-sommets, soluté d'argent d'un côté, soluté de cuivre de l'autre.

- Ces sites de ségrégation préférentielle servent de germe pour la précipitation et sont favorables à la structure dite Janus observée dans le domaine biphasé. L'origine de cette ségrégation sub-superficielle est très liée aux effets élastiques du côté riche en argent. Du côté riche en cuivre, effet élastique et effet d'alliage liés à la présence de la coquille d'argent entourant un cœur de cuivre conduisent à une force motrice environ 6 fois plus forte que du côté riche en argent.

- L'étude des couches de cœur a permis de montrer un couplage entre la phase précipitée de cuivre et la structure en forme de losange des facettes (100). Ce

couplage peut être un moyen de suivre la configuration chimique de précipitation recouverte par la surface via une analyse purement structurale de cette dernière !

– Notre étude a permis d'élaborer un premier diagramme de phase généralisé de la nanoparticule (coquille + cœur) avec, en particulier, une hiérarchie non conventionnelle des températures critiques des différents sites. De plus, on note un abaissement d'un facteur proche de 2 de la température critique du cœur par rapport à celle du volume massif.

Bibliographie

[1] I. V. Markov, *Crystal Growth for Beginners* (Word Scientific, Singapore, 1995).

[2] F. Baletto, C. Mottet et R. Ferrando, Phys. Rev. Lett. **90**, 135504 (2003).

[3] C. Langlois, D. Alloyeau, Y. Le Bouar, A. Loiseau, T. Oikawa, C. Mottet et C. Ricolleau, Faraday Discussions **138**, 375 (2008).

[4] A. Christensen, P. Stoltze et J. K. Norskov, J. Phys. Condens. Matter **7**, 1047 (1995).

[5] P. R. Subramanian et J. H. Perepezko, J. Ph. Eq. **14**, 62 (1993).

[6] Y. Le Bouar, HDR, Université Paris-Sud (2011).

[7] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, Surface Science **553**, 168 (2004).

[8] A. S. Shirinyan, A. M. Gusak et M. Wautelet, Acta Mater. **53**, 5025 (2005).

[9] J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand, dans *Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties*, p. 227 (Springer Verlag, London, 2012).

[10] F. Ducastelle, *Order and Phase Stability in Alloys* (North-Holland, 1991).

[11] M. Briki, J. Creuze, F. Berthier et B. Legrand, Sol. St. Phenom. **172-174**, 658 (2011).

[12] L. Delfour, stage de Master IPS, Université Montpellier 2 (2007).

Conclusion

Après ce long parcours qui nous a vus passer de l'étude du diagramme de phase volumique de l'alliage Cu-Ag à celle des facettes (100), (111), arêtes et couches du cœur du polyèdre de Wulff de 405 atomes dans ce même système, qu'avons-nous appris sur les nanoalliages en général et sur celui-ci en particulier ? Par ailleurs, la démarche développée (simulations MC dans les ensembles p-GC et canonique avec utilisation de la méthode de Widom dans ce dernier cas, approche duale via un modèle sur réseau traité en champ moyen complété par des calculs en dynamique moléculaire trempée à 0 K) a-t-elle de beaux jours devant elle, tant dans ses champs d'application potentiels que dans ses développements futurs ? Pour répondre à ces questions, nous nous proposons de faire une synthèse des principaux résultats obtenus, avant de présenter quelques perspectives ouvertes par cette étude.

A tout seigneur, tout honneur, commençons par le volume massif ! La méthode classique de Widom dans l'ensemble canonique nous a permis d'obtenir la portion du diagramme de phase correspondant aux températures intermédiaires. Les résultats sont en bon accord avec le diagramme expérimental, ce qui montre surtout que l'ajustement du potentiel d'interaction mixte sur les enthalpies de mise en solution a été correctement fait ! De façon plus originale, mais surtout très chanceuse, nous avons pu développer une méthode, nommée p-GCB (pseudo-grand canonique avec basculement), qui nous a permis d'avoir accès à l'enthalpie libre de permutation (le Graal du thermodynamicien !) dans l'état désordonné sur toute la gamme de concentration et sur une très large gamme de température. Ce résultat est chanceux, car il repose sur le fait de pouvoir conserver le système dans un état désordonné sursaturé avant qu'il ne bascule vers un des états monophasés limitant la lacune de miscibilité. Ceci a été le cas dans Cu-Ag, probablement à cause du fort désaccord paramétrique entre les deux constituants, mais il en va tout autrement dans un modèle sur réseau, un fort ordre local s'installant alors avant le basculement. Notons qu'il n'est pas si fréquent que la prise en compte des relaxations atomiques contribue à simplifier un problème !

A partir de cette enthalpie libre de permutation, nous avons pu remonter aussi bien à l'enthalpie de permutation, qui s'est révélée en parfait accord avec celle calculée par une approche plus directe, qu'à l'entropie (vibrationnelle) de permutation. Cette dernière quantité

est très délicate à obtenir directement et son estimation (allant de 2,5 k_B pour Cu(Ag) à 1 k_B pour Ag(Cu)) est un apport précieux pour quantifier son effet sur le diagramme de phase. Par ailleurs, la connaissance de l'enthalpie de permutation pour les solutions solides de toute concentration nous a permis de valider pour la toute première fois la décomposition de cette quantité en trois composantes couplées (effet de cohésion, d'alliage et de taille) sur toute la gamme de concentration. Cette décomposition nous permet de conclure qu'effets d'alliage et de taille ont sensiblement le même poids dans la tendance à la démixtion du côté riche en cuivre, alors que du côté riche en argent l'effet de taille domine nettement. Par ailleurs, on montre que l'origine de la dissymétrie du diagramme de phase est reliée à celle de l'effet d'alliage (3 fois plus faible du côté riche en Ag que du côté riche en Cu), alors que l'effet de taille ne diminue que de 25% du côté riche en Ag par rapport à celui riche en cuivre. Il est naturellement très tentant d'étendre cette méthode à d'autres alliages à fort effet de taille (par exemple Co-Pt) pour voir si la chance qui nous a souri pour Cu-Ag peut également contribuer à élucider les forces motrices sous-tendant les diagrammes de phases d'autres alliages et à quantifier l'effet de l'entropie vibrationnelle.

Cette même décomposition de l'enthalpie de permutation sur les différents sites de la coquille du polyèdre de Wulff de 405 atomes a permis de montrer que, du côté riche en cuivre, la ségrégation de l'argent est pilotée par l'effet de taille, suivi de l'effet de cohésion, alors qu'elle est pilotée presque exclusivement par l'effet de cohésion du côté riche en argent. De plus, dans ce côté riche en argent, nous avons pu montrer que la tendance à la ségrégation du cuivre dans la couche subsuperficielle (et en particulier sur les sous-sommets) est principalement pilotée par l'effet de taille, cette ségrégation sur les sous-sommets servant de germe à la précipitation du cuivre dans les agrégats riches en argent.

Rappelons un résultat paradoxal qui pourrait se révéler utile pour d'autres nanoalliages : si la hiérarchie habituelle de ségrégation, i.e. sommets / arêtes / facettes (100) / facettes (111), est recouvrée dans les deux limites diluées, en accord avec un modèle simple de liaisons coupées, il s'agit en fait d'un accord accidentel. En effet, comme nous l'avons rappelé, l'effet de taille est dominant du côté riche en cuivre et cet effet, pris isolément, conduit à une hiérarchie différente, à savoir F(100) / S ≈ A / F(111). Il se trouve que les effets de cohésion et d'alliage réunis arrivent à rétablir la hiérarchie usuelle, mais cela pourrait ne pas être le cas dans des systèmes à fort effet de taille et à faible différence d'énergie de

cohésion, Ti(Zr), Ti(Hf) et V(Nb) étant des candidats potentiels … bien que n'étant malheureusement pas de structure cfc !

Les facettes (100) du PW_{405} sont celles par qui tout a commencé ! En effet, la découverte par L. Delfour d'une bistabilité structuro-chimique de ces facettes dans l'ensemble p-GC est à la base de ce travail. L'extension de l'étude à l'ensemble canonique s'est révélée d'une richesse remarquable … pour autant que le calcul de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ y soit associé ! En effet, sans le calcul de $\Delta\mu$, les simulations dans l'ensemble canonique ne permettent de voir qu'une simple évolution structurale des facettes (100) en fonction de la concentration nominale, sans pouvoir déceler une quelconque transition chimique ! Il est à noter que c'est malheureusement la démarche la plus fréquemment adoptée dans les études publiées jusqu'ici et nous espérons que le présent travail suscitera une prise de conscience des limitations des simples simulations dans l'ensemble canonique dans la communauté concernée.

La présence d'une boucle de van der Waals dans la courbe $\Delta\mu(c)$ obtenue dans l'ensemble canonique pour des températures inférieures à 400 K est en parfait accord avec la bistabilité structuro-chimique observée dans l'ensemble p-GC et permet surtout d'en analyser l'origine de manière beaucoup plus détaillée. En effet, les simulations dans l'ensemble p-GC ne permettent pas d'avoir accès aux états dont la concentration des facettes (100), c_{F100}, est comprise entre celles des deux états bistables. L'exploitation de la boucle de van der Waals par la méthode duale a permis de déterminer les limites d'instabilité structurale (qui sont à la structure ce que sont les limites spinodales à la chimie) de ces facettes. Ces limites d'instabilité structurale se révèlent athermiques quand elles sont exprimées en fonction de la concentration nominale, i.e. du nombre d'atomes d'argent, alors qu'elles dépendent de T quand elles sont exprimées en fonction de c_{F100}. Ceci montre que ces instabilités structurales sont pilotées par la concentration de l'ensemble de l'agrégat, et non par celle des seules facettes (100), même si la transition structurale affecte principalement ces facettes. Le théorème des aires égales permet alors de déduire les limites de solubilité des courbes $\Delta\mu(c)$, qui viennent donc compléter les limites d'instabilité structurale pour pouvoir tracer un diagramme de phase complet pour les facettes (100), du moins aux températures accessibles aux simulations Monte Carlo.

La méthode duale s'est montrée alors d'une puissance peu commune, nous permettant d'accéder aux enthalpies libres de permutation sur tous les sites et sur toute la gamme de concentration pour les températures explorées dans les simulations Monte Carlo, et donc aux enthalpies et aux entropies (vibrationnelles) de permutation. Il s'agit là, sans aucun doute, du résultat le plus marquant de ce travail, car il permet l'analyse des forces motrices, tant énergétiques qu'entropiques, de l'ensemble des phénomènes intervenant sur les différents types de site du nanoalliage. Pour les facettes (100), cette approche a ainsi révélé que la transition structuro-chimique n'est en rien reliée aux interactions d'alliage (i.e. à l'effet d'alliage dans la sémantique liée à l'analyse en trois effets), puisque celles-ci sont négligeables sur ces facettes (résultat assez spectaculaire en soi pour un alliage qui est un prototype des alliages à tendance à la démixtion !). Ceci implique qu'il ne doit pas y avoir d'ordre local sur ces facettes. Dans ces conditions, les limites de solubilité déterminées sont l'équivalent des limites d'un diagramme de phase incohérent entre deux métaux de structure cristallographique différente et sans interaction d'alliage dans l'une et l'autre des structures.

Du fait que l'interaction d'alliage est quasiment nulle sur les facettes (100), le diagramme de phase obtenu pour ces facettes en champ moyen est pratiquement exact. Cela permet du coup de le calculer très facilement du fait que les enthalpies libres de permutation ont pu être déterminées à l'aide de l'approche duale. Sa représentation en fonction de N_{Ag} ou de c_{F100} conduit à des caractéristiques très différentes (dissymétrie, caractère réentrant ou non, …), tant pour les limites de solubilité que pour les limites d'instabilité. L'origine d'une telle complexité provient essentiellement du couplage avec les autres types de sites (en particulier avec les arêtes et les facettes (111)). Cela illustre parfaitement les propos de l'introduction pointant la spécificité des nanoalliages comme objets regroupant de nombreux sites inéquivalents devant être en équilibre mutuel.

La confrontation avec les résultats expérimentaux nécessite en tout premier lieu de cerner les conditions expérimentales de l'équilibre : particule isolée ou ensemble de particules. Cela détermine l'ensemble thermodynamique pertinent et la manière dont se manifeste la transition structuro-chimique : simple évolution structurale en fonction de la concentration nominale pour la particule isolée et distribution bimodale pour une population d'agrégats.

A côté de la complexité du comportement des facettes (100), celui des facettes (111) est d'une extrême simplicité. Point de transition structurale, mais uniquement une transition démixtion – désordre de type Ising due à une interaction d'alliage négative comme en volume (i.e. favorisant les paires homoatomiques). Néanmoins, l'aspect multi-objets de l'ensemble des facettes (111), i.e. le fait qu'il y ait 8 facettes (111) dans un agrégat, conduit à des configurations où certaines facettes (111) sont pures en cuivre et d'autres pures en argent au sein d'un même agrégat à suffisamment basse température. Dans un tel cas, il est primordial d'aller plus loin que la simple détermination de la concentration moyenne des facettes (111), tant théoriquement qu'expérimentalement, car il ne revient pas du tout au même, en particulier pour les propriétés physico-chimiques, d'avoir 8 facettes équiatomiques ou 4 facettes pures en Cu et 4 autres pures en Ag. La hiérarchie des températures critiques (300 K pour les facettes (111), 400 K pour les facettes (100)) va à l'encontre de celle prévue par le modèle d'Ising, qui prévoit des températures critiques proportionnelles au nombre de coordination intra-facette (6 pour les facettes (111) et 4 pour les facettes (100)). Cela confirme le fait que les transitions pour ces deux types de facette ne sont pas de même nature.

La connaissance de l'enthalpie libre de permutation des arêtes grâce à la méthode duale nous a permis d'analyser beaucoup plus en profondeur le comportement des arêtes par rapport à ce que nous pensions faire au vu du caractère apparemment très standard de leur isotherme de ségrégation. Ainsi, nous avons mis en évidence une très forte hétérogénéité entre les arêtes à 2 sites joignant les facettes (100) et (111) et celles à 1 site joignant les facettes (111). Pour ces dernières, nous avons même observé un comportement particulièrement exotique, à savoir une décroissance de leur concentration en argent, alors que la concentration nominale de l'agrégat augmente ! Cet effet est dû à une augmentation de la pression locale, les arêtes formant alors une nano-armature pour la nanoparticule. La carte des pressions locales sur les arêtes se révèle également très hétérogène à basse température quand les facettes (111) sont elles-mêmes très hétérogènes, i.e. certaines étant pures Cu et d'autres pures Ag. Même si cela n'a pas d'effet sur la concentration des arêtes qui sont toutes pures en Ag dans cette gamme de concentration nominale, la pression des arêtes bordant les facettes pures en cuivre est très nettement supérieure à celle bordant les facettes pures en argent. On peut alors se poser les questions suivantes : la détermination expérimentale des pressions locales est-elle possible à une échelle aussi fine ? Peut-on imaginer des propriétés physiques ou chimiques qui dépendent de ces pressions locales … et qui pourraient dès lors en fournir une signature ? On peut naturellement penser à l'ajout d'un troisième élément, par exemple un

petit atome qui viendrait décorer les sites les plus en compression … mais cela a toutes les chances de perturber les concentrations de l'ensemble des sites !

Après la coquille vient le cœur, et son étude s'est là encore révélée très riche. La combinaison « MC dans l'ensemble canonique + méthode de Widom » a permis d'obtenir la courbe $\Delta\mu(c)$, et de là les limites de solubilité pour les couches de cœur via le théorème des aires égales. Le diagramme de phases qui en résulte peut être tracé soit en fonction de la concentration nominale, soit en fonction de la concentration des couches de cœur. Le premier mode de représentation est plus utile pour la comparaison avec d'éventuelles mesures expérimentales, alors que le second permet une comparaison avec le diagramme de phase volumique.

Pour une population d'agrégats de concentration nominale moyenne fixée, la lacune de miscibilité pilote la démixtion inter-agrégat. Ainsi, une population d'agrégats, dont la concentration moyenne se situe à l'intérieur de la lacune de miscibilité, adoptera un caractère bimodal. Les concentrations nominales propres à chacun des deux types d'agrégats seront données par les limites de solubilité, alors que les proportions relatives des deux populations seront fournies par la règle du bras de levier.

Pour un agrégat isolé, il est plus opportun de parler en termes de limites de précipitation, qui correspondent aux extrema de la courbe $\Delta\mu(c)$ et non plus aux concentrations données par le théorème des aires égales. Ces extrema sont liés au coût énergétique de l'interface inhérente au biphasage et correspondent donc à l'apparition d'un précipité d'argent dans un cœur de cuivre d'un côté et d'un précipité de cuivre dans un cœur d'argent de l'autre. Ces extrema permettent dès lors de faire une distinction non ambigüe entre les régimes de ségrégation (subsuperficielle en l'occurrence) d'Ag ou de Cu dans les domaines monophasés et les régimes de précipitation préférentielle (d'Ag ou de Cu) dans le domaine biphasé. Malgré la présence de la coquille d'argent dont on aurait pu penser qu'elle serve de germe pour la précipitation de l'argent dans le cœur de cuivre, on note l'existence d'un maximum dans la courbe $\Delta\mu(c)$, i.e. quand le cœur est riche en cuivre. Ceci signifie que l'apparition du précipité d'argent s'accompagne d'un coût interfacial supplémentaire. Celui-ci trouve son origine dans l'apparition d'une configuration Janus ou hémisphérique (avec donc création d'aire interfaciale supplémentaire) et non d'une configuration dite en « noyau de cerise » qui aurait réduit l'aire interfaciale par rapport à la configuration cœur-coquille. Il est

probable que la configuration Janus observée dans le régime biphasée soit stabilisée par un effet élastique, les études sur réseau conduisant plutôt à des configurations en « noyau de cerise ».

Si l'évolution chimique du cœur, lors de l'augmentation de la concentration nominale en Ag, peut se résumer par la séquence :

ségrégation subsuperficielle d'Ag (domaine monophasé)
↓
configuration Janus (domaine biphasé)
↓
ségrégation subsuperficielle de Cu (domaine monophasé)

l'évolution structurale de l'agrégat a encore révélé un couplage structuro-chimique étonnant. S'il était attendu que la structure losange des facettes (100), stable dans la configuration cœur-coquille, rebascule dans la structure carrée quand l'agrégat devient pur Ag, le mode de transformation s'est révélé original. En effet, alors que la transition carré → losange est collective, affectant l'ensemble des facettes (100), la transition inverse : losange → carré affecte chaque facette individuellement. Cela conduit à la coexistence de facettes (100) de structure carrée et losange, ce qui n'était pas le cas lors de la transition carré → losange. Cette caractéristique est directement liée à la structure Janus de démixtion, les facettes (100) à l'aplomb de la partie riche en Cu du cœur restant en losange, alors que celles situées en regard de la partie riche en Ag deviennent carrées. Pour résumer, la transition directe carré → losange est liée à un couplage entre structure et concentration de la **coquille**, alors que la transition inverse est liée à un couplage entre structure de la **coquille** et concentration du **cœur** (avec influence de la configuration chimique de celui-ci). Cette différence essentielle conduit au caractère collectif de la première et individuel de la seconde.

Avant d'aborder les perspectives, il convient de noter que l'ensemble des résultats a été obtenu dans un cadre méthodologique qui s'est révélé très fécond et qui ne demande qu'à trouver d'autres champs d'application. Il repose sur l'utilisation conjointe des simulations MC avec relaxations dans les ensembles p-GC et canonique avec calcul de la courbe $\Delta\mu(c)$ dans ce dernier cas, par exemple par la méthode de Widom. La méthode duale, couplant simulations MC et approche analytique sur réseau dans l'approximation de champ moyen, s'est révélée

essentielle pour élucider l'origine (très diverse !) des comportements des différents types de site. La décomposition des forces motrices en trois effets, auxquels vient s'ajouter la contribution de l'entropie vibrationnelle, est riche à plus d'un titre : elle permet de comprendre la diversité des comportements selon que la contribution de l'effet de taille, par exemple, l'emporte ou non sur les effets de cohésion et d'alliage (rappelons ici les hiérarchies de ségrégation différentes que l'on prévoit selon que l'un ou l'autre des effets domine). Du coup, elle autorise une classification des nanoalliages sur des critères simples (différence des énergies de cohésion, différence des rayons atomiques et tendance à l'ordre ou à la démixtion quantifiée par les énergies de mise en solution). Un point essentiel qui en découle est la liaison avec les calculs ab initio. Si la longueur des simulations MC requises semble exclure l'utilisation directe de ces méthodes pour encore un certain nombre d'années, il semble par contre opportun de calculer des quantités pertinentes par ces méthodes. Or, l'approche duale permet de dégager quelles sont ces quantités, à savoir les enthalpies de permutation sur les différents sites dans certaines configurations : limites diluées, configuration cœur-coquille, voire des configurations intermédiaires d'intérêt où un type de site est pur A, les autres sites étant purs B.

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, l'objectif de ce travail était très modeste : en s'attaquant à **un** nanoalliage pour **une** taille dans **une** structure, il n'était pas question d'épuiser le sujet de la thermodynamique des nanolliages, pas même en restreignant le sujet à ceux à tendance à la démixtion ! La suite logique de ce travail sera donc de l'étendre à différentes tailles en conservant (si possible) la même structure. On suivra alors l'évolution du diagramme de phase du cœur et sa convergence vers le diagramme de phase du volume massif en fonction de la taille. La même étude permettra également de voir comment évolue la structure des facettes et s'il apparait des tailles magiques quand la dimension des facettes devient compatible avec la dimension des mailles des surstructures des surfaces infinies observées lord du dépôt d'une monocouche d'argent sur du cuivre. Le suivi de l'état de contrainte des arêtes en fonction de la taille est également un point important, la nano-armature révélée par le présent travail pouvant être le lieu d'un changement structural si la pression devient trop importante selon la taille. Une question qui reste ouverte est l'analyse plus détaillée de la corrélation entre pression locale et contribution de l'effet de taille aux enthalpies de permutation. Cette corrélation semble forte dans la limite diluée « gros dans petit » et beaucoup moins marquée dans la limite inverse. L'élasticité pourrait se révéler fort

utile pour avancer dans cette voie, bien que son application à des milieux finis et en présence de sites très hétérogènes ne soit pas des plus aisées.

Le phénomène de fusion, dont la complexité dans les nanoparticules a été soulignée dans l'introduction, n'a pas été abordé dans ce travail. Il constitue un thème d'étude en soi et peut être abordé avec la présente approche. Notons à ce sujet le choix quelque peu épineux que nous avons dû faire et qui se pose et se posera dans ce type d'étude : pour les plus hautes températures étudiées, nous avons observé l'apparition d'une structure désordonnée en surface et plus stable que le polyèdre de Wulff, du moins sur une certaine gamme de concentration. Pour conserver la richesse de l'analyse sur réseau et focaliser notre étude sur l'influence de la concentration à structure donnée, nous avons favorisé le maintien du polyèdre de Wulff en jouant sur les conditions de simulation (état initial, rampe en température, en concentration, en $\Delta\mu$, sens de balayage, nombre de pas, etc. …). Le fait d'opter pour une optimisation locale de la structure (comme nous l'avons fait) ou une optimisation globale, plus ambitieuse mais jamais sûre et devant être faite à chaque température et chaque concentration, est délicat. Le choix dépend beaucoup des objectifs poursuivis, en particulier selon que l'on privilégie l'analyse (comme ici) ou l'espoir de réalisme. Si le choix de l'optimisation locale continue à être fait, il conviendra alors d'étendre cette étude à d'autres structures, en particulier à l'icosaèdre pour lequel les effets de contrainte sont grandement amplifiés.

Dans cette étude, nous n'avons pas cherché à déterminer de manière très précise les différentes températures critiques, i.e. celles des facettes (100) et (111), ainsi que celle des couches de cœur. Pour progresser dans cette voie, le calcul des chaleurs spécifiques devrait se révéler fructueux, en particulier dans l'ensemble canonique. La très forte hétérogénéité de sites, et l'existence de plusieurs températures critiques au sein d'un même agrégat, est là encore source de complexité pour un tel calcul. Notons dès lors l'intérêt de mener de front des études sur réseau et des études avec relaxations, les premières permettant de décanter plus facilement les points les plus épineux. C'est effectivement la voie suivie par l'équipe du LEMHE, ce choix méthodologique étant de plus complété par celui de considérer systématiquement (ou presque !) des systèmes 1D, 2D et 3D. Ceci nous amène tout naturellement à considérer les applications du présent travail à d'autres objets d'intérêt métallurgique que les agrégats, tels que les surfaces et les joints de grains. Ces derniers

partagent en effet avec les agrégats le fait d'être constitué de nombreux sites inéquivalents, les questions abordées et les méthodes utilisées pour y répondre étant dès lors très similaires.

Terminons enfin ces perspectives en constatant que l'étude des nanoalliages est un concentré de métallurgie, où l'on retrouve toutes les grandes questions de cette branche de la science des matériaux : ségrégation, germination, précipitation, démixtion cohérente ou incohérente, hétéroépitaxie, rôle des contraintes, transition de phase, etc. Dans ce travail, nous n'avons abordé que les questions relatives à l'équilibre thermodynamique. Il reste naturellement ce qui fait une grande partie du charme et de la complexité de la métallurgie, à savoir les questions cinétiques. C'est un immense domaine auquel il est enthousiasmant de s'attaquer et qui commence par cette simple question : au vu du temps qu'il a fallu à l'homme pour passer de l'âge du cuivre à l'âge des aciers inox dans le massif, quel temps lui faudra-t-il pour passer de l'âge du cuivre-argent à celui des XXX (système encore inconnu !) dans les nanoalliages ?

Annexe A

Enthalpie libre de permutation moyenne dans le régime d'équilibre dynamique en p-GC

Le but de cette annexe est de montrer sous quelle condition il est justifié de déduire une enthalpie libre de permutation à partir des simulations Monte Carlo dans l'ensemble p-GC en présence d'un équilibre dynamique (ED), comme c'est le cas par exemple pour les facettes (100).

La **formule (2.38)** issue du formalisme en champ moyen homogène associe à un état une enthalpie de permutation sur chaque site *p*. En retour, l'**équation (2.48)** permet d'extraire ΔG_p^{perm} de la donnée de c_p et de $\Delta\mu$ par les simulations MC, pour autant que la concentration c_p soit attachée à un état et non à la superposition de deux états, comme c'est le cas dans un régime d'équilibre dynamique. Quelle est alors la pertinence de déduire ΔG_p^{perm} à partir de l'**équation (2.48)** dans un tel régime ?

Pour analyser ce point, nous allons réécrire les équations de champ moyen pour les deux états concernés. Nous désignerons l'état 1 comme étant celui riche en cuivre et avec des facettes (100) carrées et l'état 2 comme étant celui riche en argent et avec des facettes (100) en losange. $\Delta G_p^{perm,1}$ et $\Delta G_p^{perm,2}$ sont les énergies libres de permutation dans chacun de ces états, c_1 et c_2 étant les concentrations correspondantes. Pour chaque état, on peut écrire l'équation fondamentale de la ségrégation :

$$\frac{c_1}{1-c_1} = \exp\left(-\frac{\Delta G_p^{perm,1} - \Delta\mu}{k_B T}\right), \qquad \textbf{(A1)}$$

$$\frac{c_2}{1-c_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_p^{perm,2} - \Delta\mu}{k_B T}\right). \qquad \textbf{(A2)}$$

La concentration d'équilibre *c* dans le régime dynamique s'écrit comme une moyenne pondérée des deux concentrations c_1 et c_2 :

$$c = x.c_1 + (1-x).c_2, \qquad \textbf{(A3)}$$

x dépendant de $\Delta\mu$. En retour, connaissant c et $\Delta\mu$ comme résultat des simulations MC, il est tentant d'en déduire une enthalpie libre moyenne ΔG_p^{perm} à partir de l'équation fondamentale de ségrégation :

$$\frac{c}{1-c} = \exp\left(-\frac{\Delta G_p^{perm} - \Delta\mu}{k_B T}\right). \qquad \textbf{(A4)}$$

Pour établir le lien entre l'enthalpie libre moyenne ΔG_p^{perm} et les enthalpies libres des deux états $\Delta G_p^{perm,1}$ et $\Delta G_p^{perm,2}$, posons :

$$\begin{cases} X_p^1 = -\dfrac{\Delta G_p^{perm,1} - \Delta\mu}{k_B T} \\ X_p^2 = -\dfrac{\Delta G_p^{perm,2} - \Delta\mu}{k_B T} \\ X_p = -\dfrac{\Delta G_p^{perm} - \Delta\mu}{k_B T} \end{cases}. \qquad \textbf{(A5)}$$

Dans le cas où X_p^1, X_p^2 *et* X_p **sont petits devant 1**, ce qui est le cas pour les calculs à $T \geq 300$ K, un développement limité à l'ordre 1 conduit à :

$$\begin{cases} \exp(X_p^1) = 1 + X_p^1 \\ \exp(X_p^2) = 1 + X_p^2 \\ \exp(X_p) = 1 + X_p \end{cases} \qquad \textbf{(A6)}$$

et d'après les **équations** (**A1**-**A3**, **A5** et **A6**) on obtient :

$$\begin{cases} \dfrac{c_1}{1-c_1} = 1 + X_p^1 \\ \dfrac{c_2}{1-c_2} = 1 + X_p^2 \\ \dfrac{c}{1-c} = 1 + X_p \end{cases}. \qquad \textbf{(A7)}$$

A partir des équations (**A7**), on peut en déduire c_1, c_2 et c et en les injectant par la suite dans (**A3**), on obtient alors :

$$\frac{1+X_p}{2+X_p} = \frac{x(1+X_p^1)}{2+X_p^1} + \frac{(1-x)(1+X_p^2)}{(2+X_p^2)}. \qquad \textbf{(A8)}$$

Comme X_p^1, X_p^2 et X_p sont petits devant 1, on peut simplifier les dénominateurs et il reste simplement :

$$X_p = xX_p^1 + (1-x)X_p^2 , \qquad \textbf{(A9)}$$

soit en remplaçant X_1, X_2 et X par leurs expressions :

$$\Delta G_p^{perm} = x\Delta G_p^{perm,1} + (1-x)\Delta G_p^{perm,2} . \qquad \textbf{(A10)}$$

Ce résultat montre que dans un régime d'équilibre dynamique et à suffisamment haute température, l'enthalpie libre de permutation moyenne déduite de la **formule (2.48)** est bien la moyenne pondérée des enthalpies libres de permutation des deux états, la pondération étant égale au poids de chaque état dans l'équilibre dynamique. C'est ce qui explique la variation linéaire des enthalpies libres de permutation dans le régime d'ED observée **figs. 5.12** et **5.17**. A plus basse température, une non-linéarité doit être observée. Dans tous les cas, l'exploitation des enthalpies libres de permutation dans l'ensemble p-GC en présence d'un équilibre dynamique doit être analysée avec soin.

Annexe B

Modèle en champ moyen prenant en compte le couplage structuro-chimique

Le but de cette annexe est de détailler la démarche utilisée pour l'ajustement des enthalpies libres de permutation à partir des résultats issus des simulations Monte Carlo. Nous exprimons les ΔG_p^{perm} (à partir de l'**équation 5.1** du **§ 5.2.4**) à l'aide des différentes quantités énergétiques $\Delta G_p^{imp}(T)$, $\Delta_p(T)$ et $\alpha_{p,q}(T)$ définies dans le **§ 5.2.4**, ainsi que de ΔN_{Ag}. Dans ce qui suit, toutes ces quantités sont exprimées en meV, la température T étant donnée en Kelvin.

Pour les facettes (100), ΔG_{F100}^{perm} peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\Delta G_{F100}^{perm}\left(N_{Ag}, c_S, T\right) = \Delta G_{F100}^{imp}(T) + \left(\frac{\Delta N_{Ag}}{106-86}\right)\Delta_{F100}(T), \qquad \textbf{(B.1)}$$

avec :

$$\Delta G_{F100}^{imp}(T) = 450 - 0{,}15\,T \text{ et } \Delta_{F100}(T) = -\left(65 - 0{,}10\,T\right).$$

Le terme Δ_{F100} est essentiel puisqu'il prend en compte l'effet du changement structural, lui-même provoqué par l'enrichissement en Ag. Ce terme conduit à une dépendance de ΔG_{F100}^{perm} avec c_{F100} (et, de manière secondaire, avec c_{F111}, c_A et c_S) via ΔN_{Ag}. L'enthalpie libre de permutation des facettes (100) à différentes températures est portée en fonction de N_{Ag} et de $\Delta\mu$ (**fig. B1**) et également en fonction des concentrations des différents sites (**figs. B2** et **B3**). Ces figures confirment que ΔG_{F100}^{perm} est remarquablement constant, en dehors du domaine où a lieu l'évolution structurale des facettes (100).

Pour les facettes (111), les valeurs de ΔG_{F111}^{perm} issues des simulations MC (**figs. B4-B6**) montrent une dépendance non seulement en fonction de c_{F111} (cf. **figure B6b**) mais également en fonction de la concentration des sommets c_S (cf. **figure B5a**). L'expression de ΔG_{F111}^{perm} est donnée par :

$$\Delta G_{F111}^{perm}\left(N_{Ag}, c_{F111}, c_S, T\right) = \Delta G_{F111}^{imp}(T) + \left(\frac{\Delta N_{Ag}}{106-86}\right)\Delta_{F111} + \alpha_{F111,F111}\, c_{F111} + \alpha_{F111,S}\, c_S, \quad \textbf{(B.2)}$$

avec :

$\Delta G_{F111}^{imp}(T) = 530 - 0{,}10\,T$ et $\Delta_{F111} = -15$ meV,

$\alpha_{F111,F111} = -70$ meV pour $T > 203$ K,

$\alpha_{F111,F111}(T) = -0{,}34\,T\left(1 - 0{,}1\left(T/203\right)^3\right)$ pour $T < 203$ K,

et $\alpha_{F111,S} = -40$ meV.

Le terme Δ_{F111} est déterminé à partir de la variation de ΔG_{F111}^{perm} dans le régime d'évolution structurale. Il convient néanmoins d'en soustraire le terme dû à la variation de la concentration des facettes (111) dans ce régime. Δ_{F111} ne montre pas de variation en température. Le terme $\alpha_{F111,F111}$ correspond a priori au terme d'interaction chimique (tendance à l'ordre homoatomique sur les facettes (111)) mais il pourrait également contenir une contribution due à l'effet de taille, voire à l'effet structural pour des distorsions des angles des losanges des facettes (100) au-delà des valeurs limites 70° et 110°.

La dépendance en température de $\alpha_{F111,F111}$ introduite en dessous de $T_c^{CM} \approx 203$ K (température critique des facettes (111) pour $\alpha_{F111,F111} = -70$ meV … du moins en champ moyen) est en fait artificielle. Elle provient du fait que les simulations Monte Carlo dans l'ensemble canonique (qui est en fait un ensemble canonique multi-objet pour les facettes (111)) sont équivalentes à des simulations dans l'ensemble p-GC (cf. **chapitre 6** et **annexe C**). Du coup, même à basse température, ces simulations conduisent à des isothermes croissantes pour les facettes (111), i.e. sans boucle de van der Waals, du fait de la présence d'un équilibre dynamique sur une plage étroite en $\Delta\mu$. Pour reproduire la variation monotone de l'isotherme des facettes (111) via le champ moyen, nous avons considéré à chaque température T, une valeur de $\alpha_{F111,F111}(T)$ telle que T_c^{CM} (température critique en champ moyen pour une facette 111)), qui est liée à $\alpha_{F111,F111}$, reste toujours très légèrement inférieure à T. Sans cette dépendance artificielle, l'isotherme des facettes (111) en champ moyen présenterait une boucle de van der Waals en dessous de 203 K.

Pour les arêtes, l'enthalpie libre de permutation ΔG_A^{perm}, montrée **figs. B7 - B9**, est donnée par :

$$\Delta G_{perm}^{A}\left(N_{Ag}, c_A, c_{F111}, T\right) = \Delta G_A^{imp}(T) + \left(\frac{\Delta N_{Ag}}{106-86}\right)\Delta_A(T) + \alpha_{A,A}(T)\, c_A + \widetilde{\alpha}_{A,F111}(c_{F111}, T), \text{ (B3)}$$

avec :

$\Delta G_A^{imp}(T) = 375 - 0{,}10\,T$ et $\Delta_A(T) = -35 - 0{,}05\,T$,

$\alpha_{A,A}(T) = 65 - 0{,}10T$.

Le terme $\widetilde{\alpha}_{A,F111}$ est donné par :

$$\widetilde{\alpha}_{A,F111}(c_{F111}, T) = -(0{,}40T - 60) \times c_{F111}$$
$$- H\left[c_{F111} - \left(0{,}8 - 10^{-3}\,\frac{2T}{3}\right)\right] \times Max\left[\left(\frac{205 - 0{,}55T}{0{,}2 + 10^{-3}\,\frac{2T}{3}}\right), 0\right] \times \left[c_{F111} - \left(0{,}8 - 10^{-3}\,\frac{2T}{3}\right)\right]$$

où *H(x)* est la fonction de Heaviside (*H*(*x*) = 0 pour tout x < 0 et *H(x)* = 1 pour tout x ≥ 0). Ce terme, qui peut paraître un peu compliqué à première vue, prend en compte le fait que la variation de ΔG_A^{perm}, en particulier en fonction de N_{Ag} et c_{F111}, présente deux régimes à T = 150 K et T = 200 K (cf. **figs. B7a** et **B9b**). Ainsi, à T = 150 K, un premier régime est observé pour c_{F111} compris entre 0,1 et 0,7 et un second régime apparaît pour c_{F111} > 0,7 (cf.**fig. B9b**). Le premier régime est reproduit par le premier terme apparaissant dans $\widetilde{\alpha}_{A,F111}$, alors que le second est décrit par le terme contenant la fonction de Heaviside et conduit à une forte décroissance de ΔG_A^{perm}. Malgré cela, le second terme de $\widetilde{\alpha}_{A,F111}$ n'a pas d'influence sur les isothermes reconstituées (cf. **figure 5.21**) car la concentration des arêtes est très proche de 1 dans ce domaine. L'**annexe D** détaille l'origine physique de ce terme de couplage entre arêtes et facettes (111).

Pour les sommets, l'enthalpie libre de permutation ΔG_S^{perm}, montrée **figs. B10- B12**, est donnée par :

$$\Delta G_S^{perm}\left(N_{Ag}, c_{F111}, T\right) = \Delta G_S^{imp}(T) + \left(\frac{\Delta N_{Ag}}{106-86}\right)\Delta_S + \widetilde{\alpha}_{S,F111}(c_{F111}, T), \qquad \textbf{(B.4)}$$

avec

$\Delta G_S^{imp}(T) = 335 - 0{,}10\,T$ et $\Delta_S = -25$ meV.

Le terme $\widetilde{\alpha}_{S,F111}(c_{F111}, T)$ s'écrit alors :

$$\widetilde{\alpha}_{S,F111}(c_{F111}, T) = -95 \times c_{F111}$$
$$- H\left[c_{F111} - \left(0{,}8 - 10^{-3}\frac{2T}{3}\right)\right] \times Max\left[0{,}36\left(\frac{205 - 0{,}55T}{0{,}2 + 10^{-3}\dfrac{2T}{3}}\right), 0\right] \times \left[c_{F111} - \left(0{,}8 - 10^{-3}\frac{2T}{3}\right)\right]$$

où *H(x)* est de nouveau la fonction de Heaviside. De la même façon que pour les arêtes, nous avons ajouté un terme $\widetilde{\alpha}_{S,F111}(T, c_{F111})$, même s'il ne se voit pas dans le tracé des courbes de ΔG_S^{perm}. Ceci vient du fait que la concentration des sommets est trop proche de 1 et la précision numérique devient alors insuffisante. Néanmoins, ce terme de couplage est indispensable pour retrouver les valeurs de ΔH_S^{perm} obtenues par le calcul direct à T = 0 K. Par souci de simplicité, nous avons pris la même expression que pour les arêtes, avec un facteur de réduction de 0,36 pour retrouver la valeur de ΔH_S^{perm} à T = 0 K. L'origine physique de ce terme de couplage entre sommets et facettes (111) est identique à celui couplant les arêtes et ces facettes et l'analyse en est donnée **annexe D**.

Nous présentons ci-dessous, les résultats de l'ajustement de ΔG_p^{perm} pour les différents types de site à différentes températures.

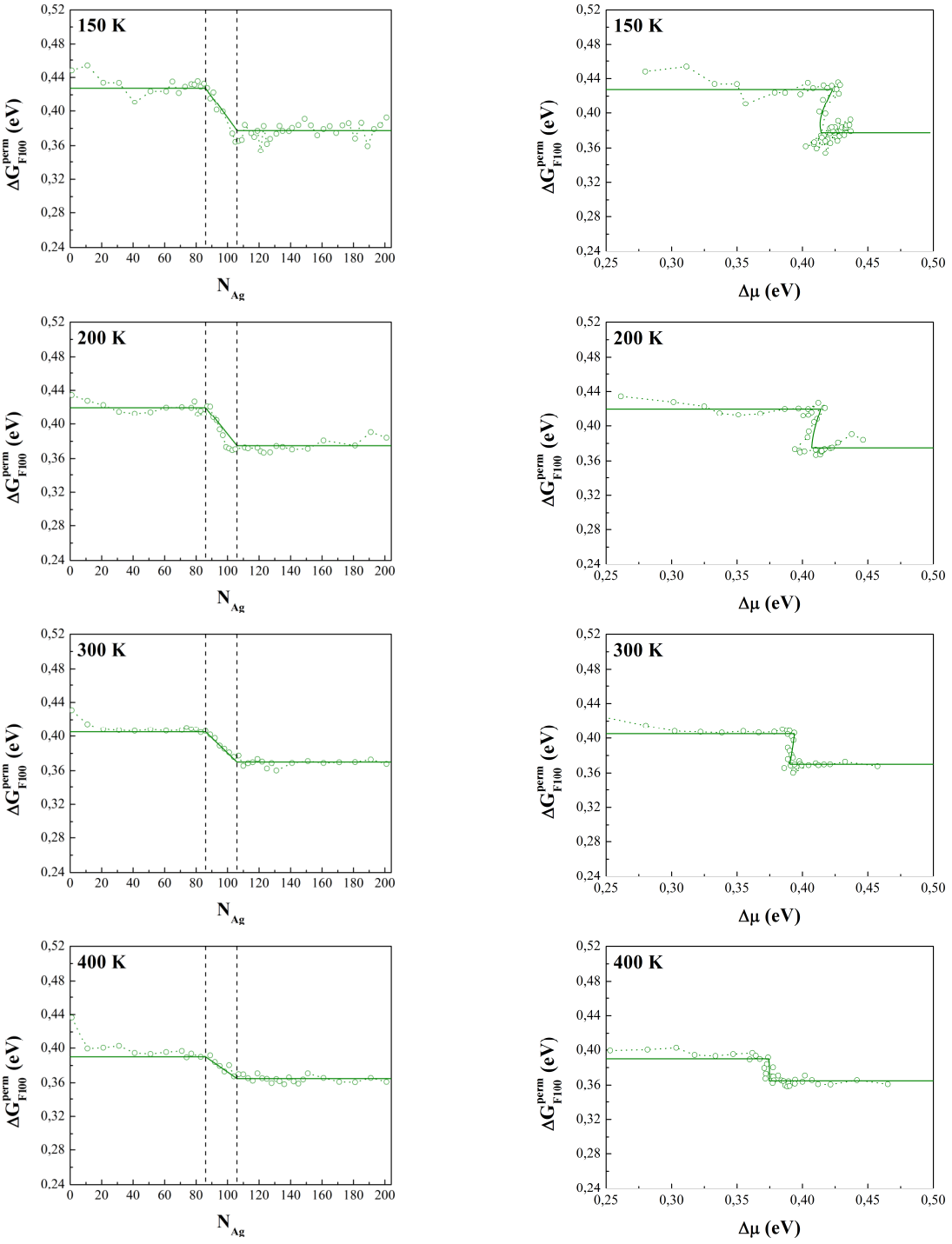


Figure *B1* *Enthalpie libre de permutation des facettes (100) à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de N_{Ag} (a) et Δμ (b). Les tirets verticaux dans (a) indiquent les limites d'instabilité qui sont indépendantes de T. Les traits pleins correspondent à l'ajustement de ΔG_p^{perm} présenté ci-dessus pour reproduire au mieux les résultats des simulations Monte Carlo dans l'ensemble canonique (pointillés et symboles vides).*

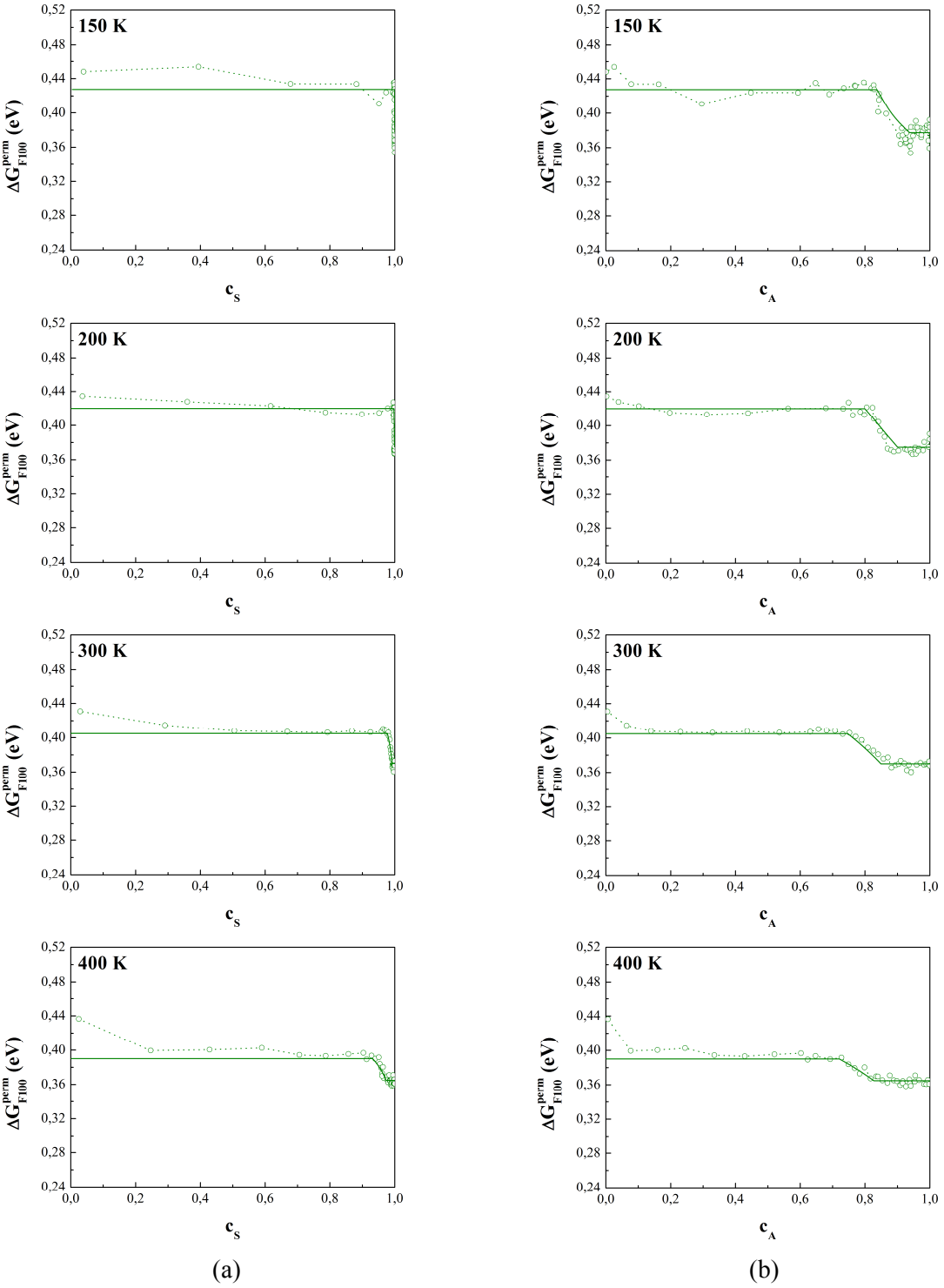


Figure B2 *Enthalpie libre de permutation des facettes (100) à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de c_S (a) et c_A (b).*

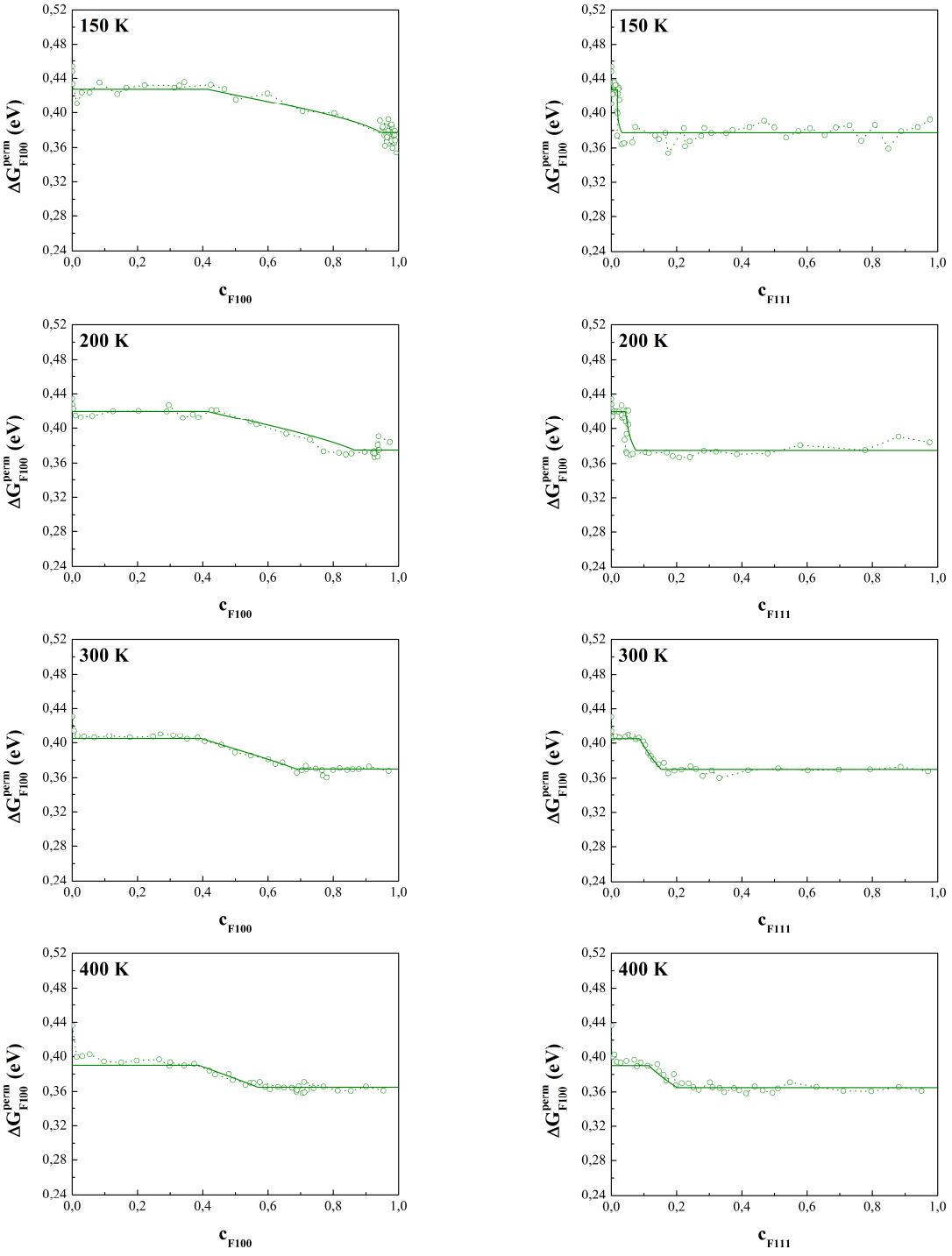


Figure B3 *Enthalpie libre de permutation des facettes (100) à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de c_{F100} (a) et c_{F111} (b).*

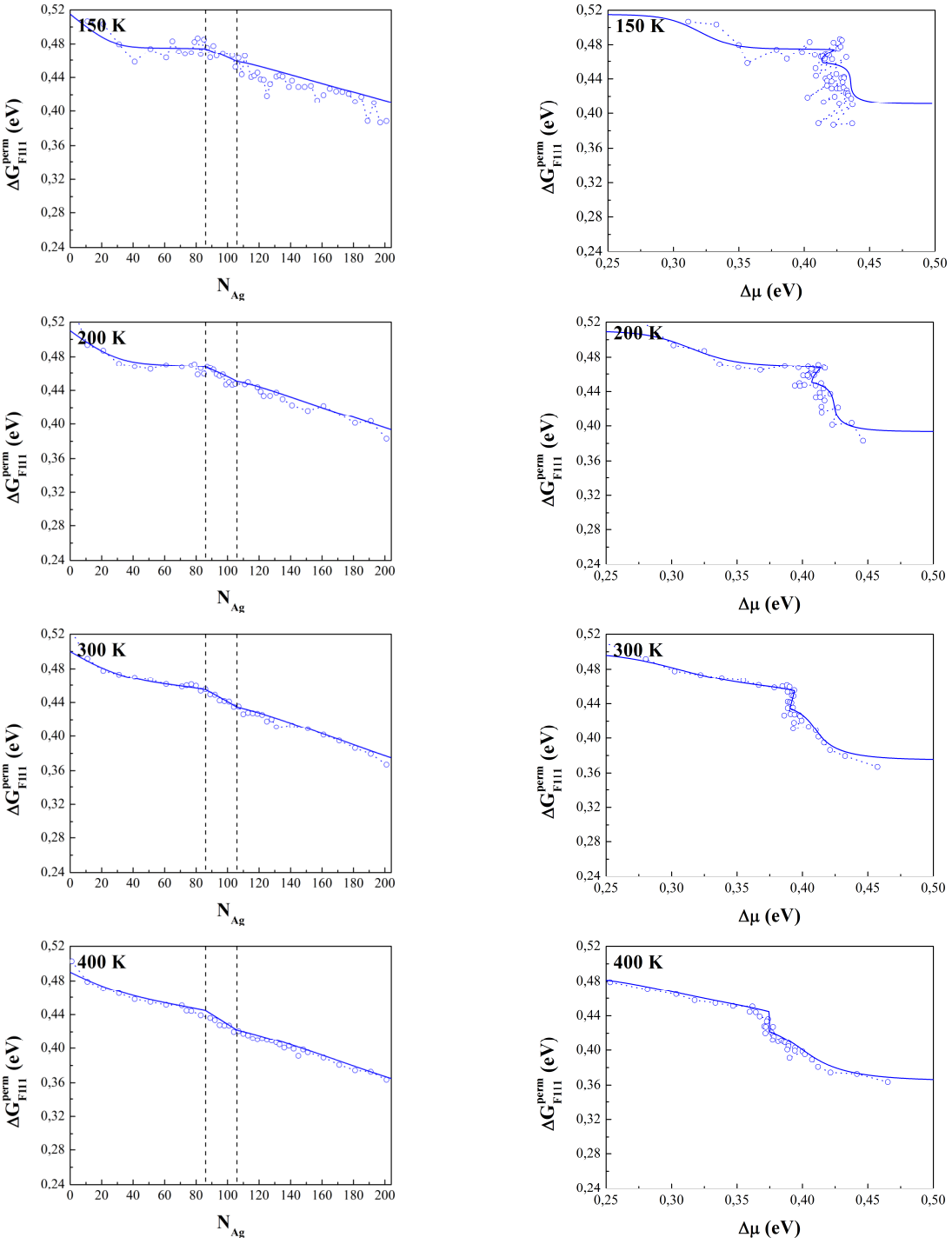


Figure B4 *Enthalpie libre de permutation des facettes (111) à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de N_{Ag} (a) et Δμ (b). Les tirets verticaux dans (a) indiquent les limites d'instabilité qui sont indépendantes de T.*

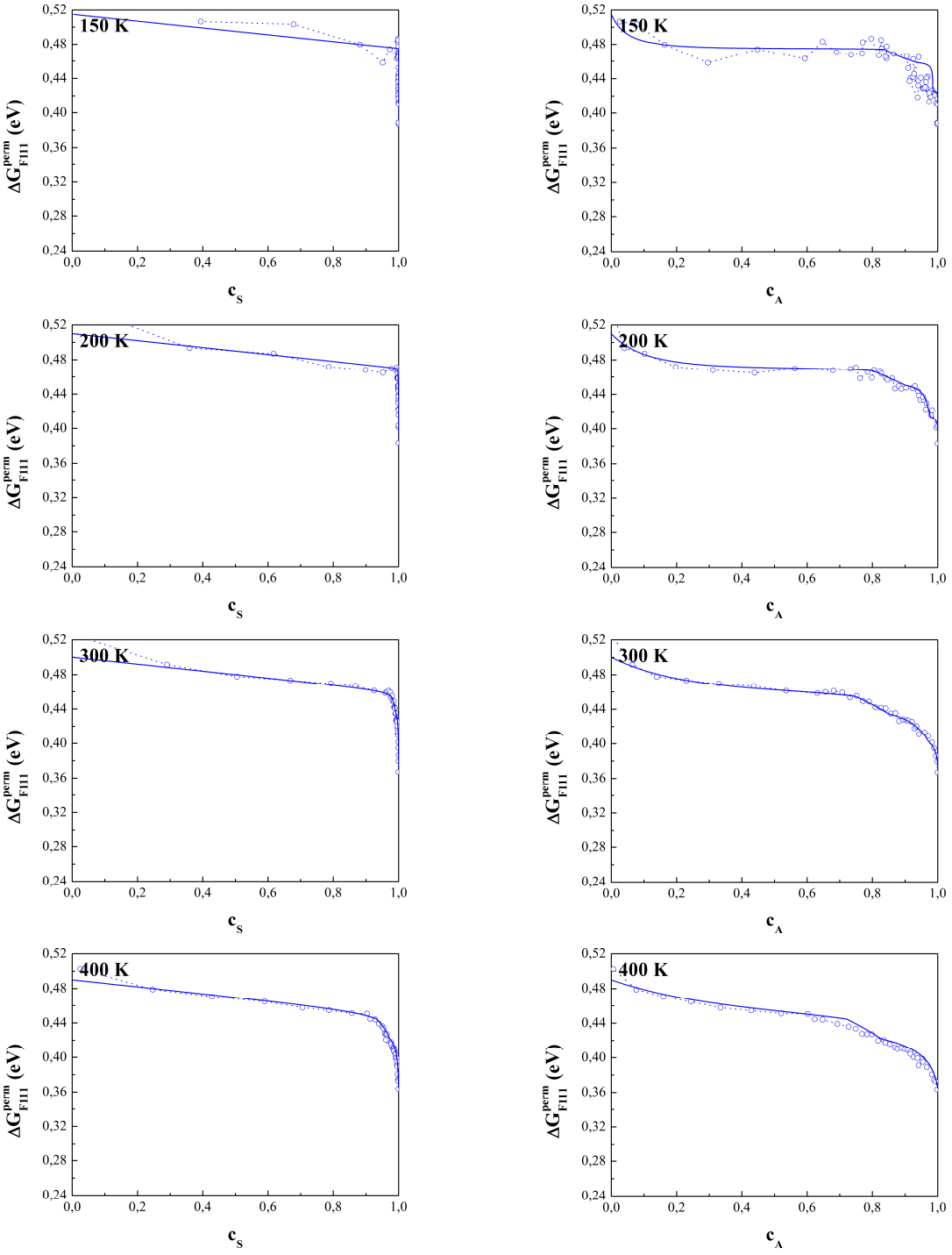


Figure B5 *Enthalpie libre de permutation des facettes (111) à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de c_S (a) et c_A (b).*

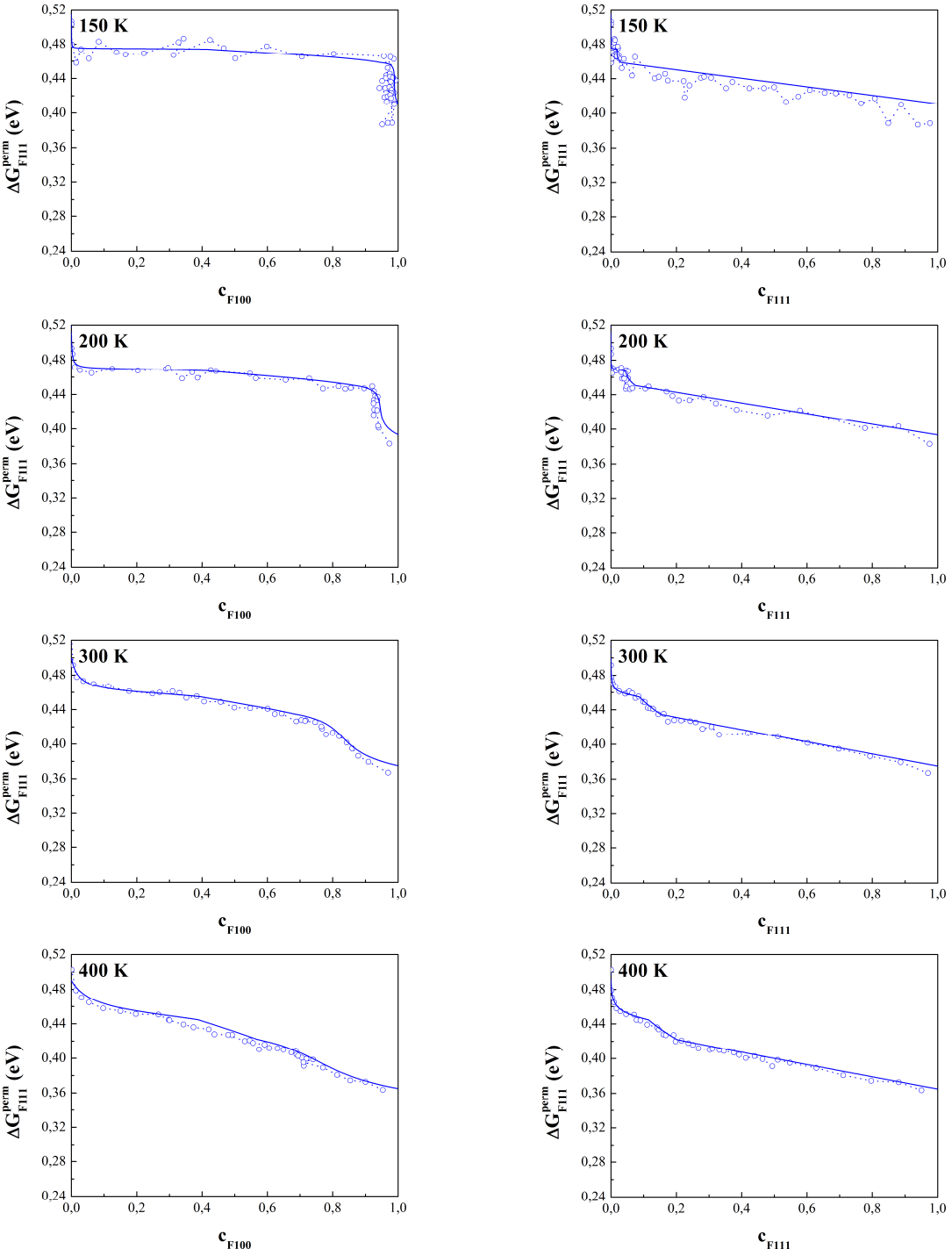


Figure B6 *Enthalpie libre de permutation des facettes (111) à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de c_{F100} (a) et c_{F111} (b).*

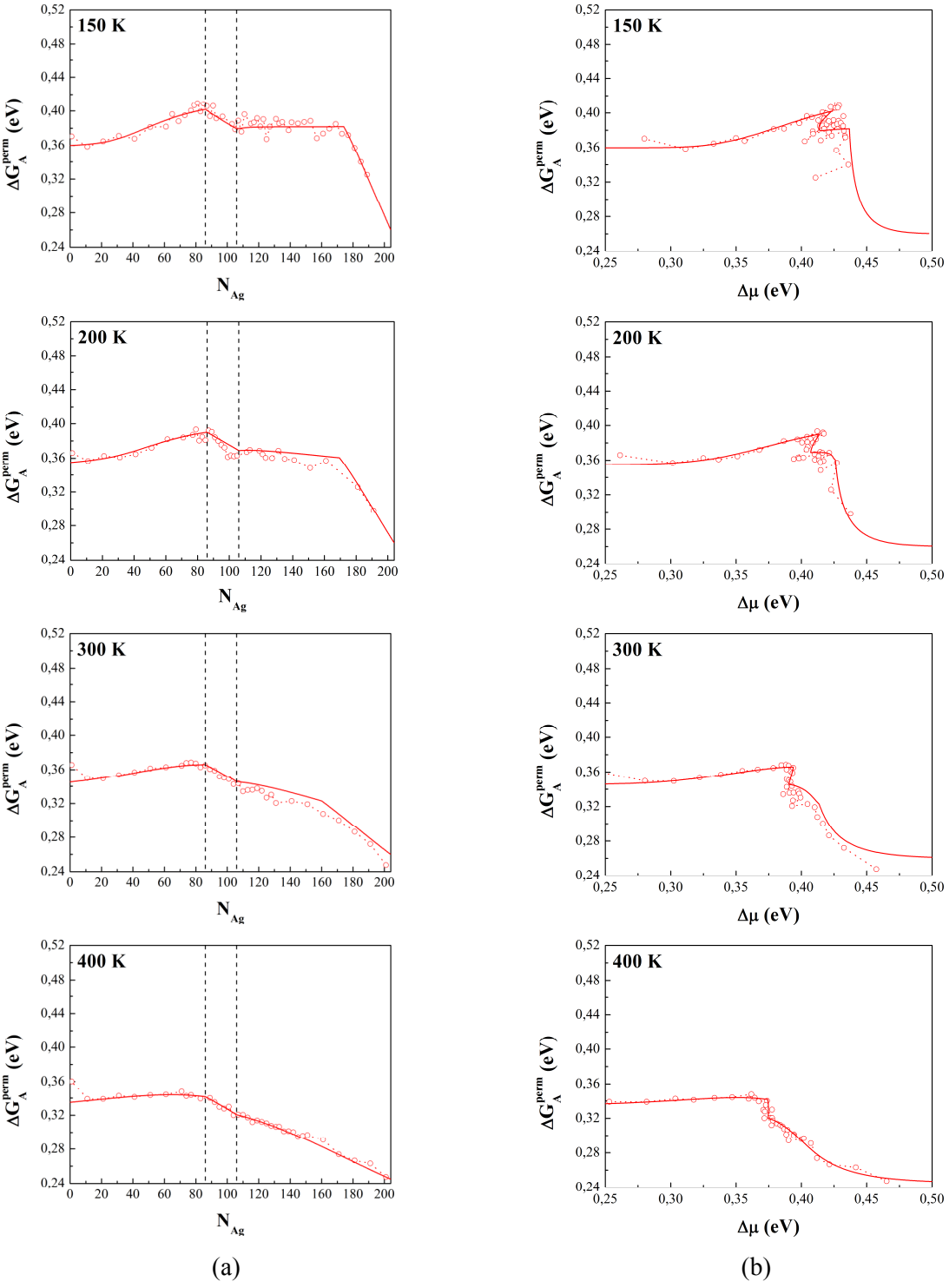


Figure B7 *Enthalpie libre de permutation des arêtes à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de N_{Ag} (a) et de Δμ (b). Les tirets verticaux dans (a) indiquent les limites d'instabilité qui sont indépendantes de T.*

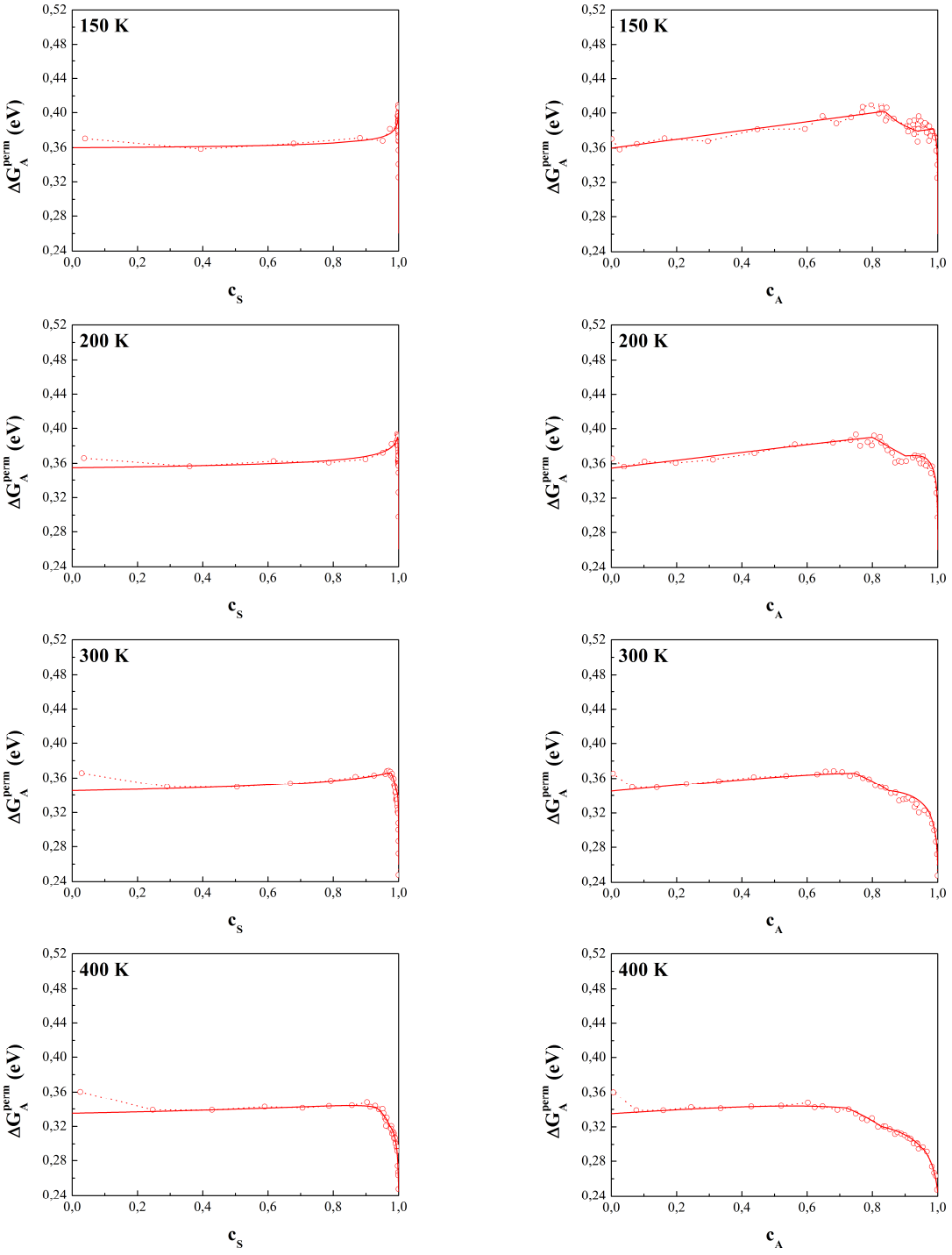


Figure B8 *Enthalpie libre de permutation des arêtes à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de c_S (a) et c_A (b).*

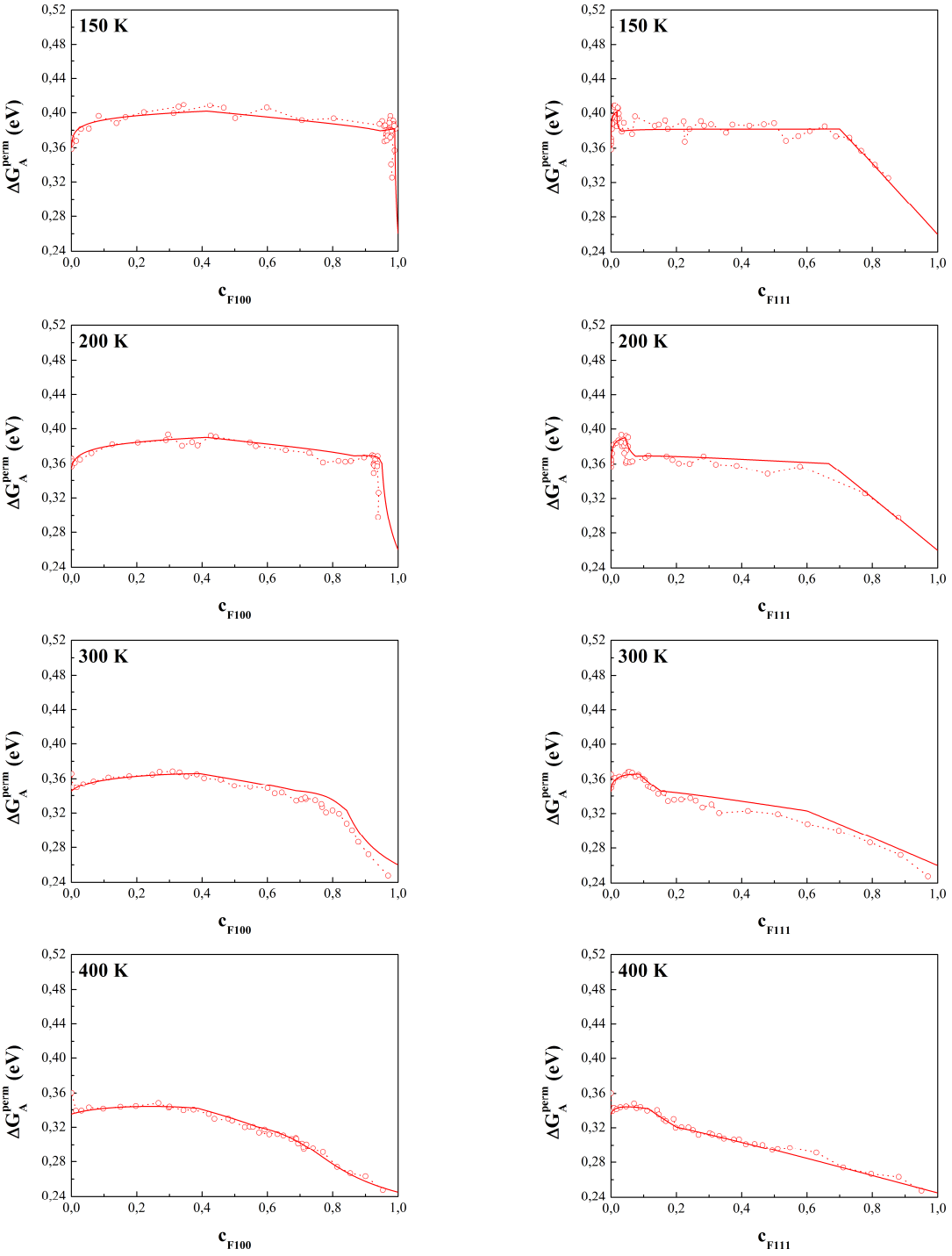


Figure B9 *Enthalpie libre de permutation des arêtes à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de c_{F100} (a) et c_{F111} (b).*

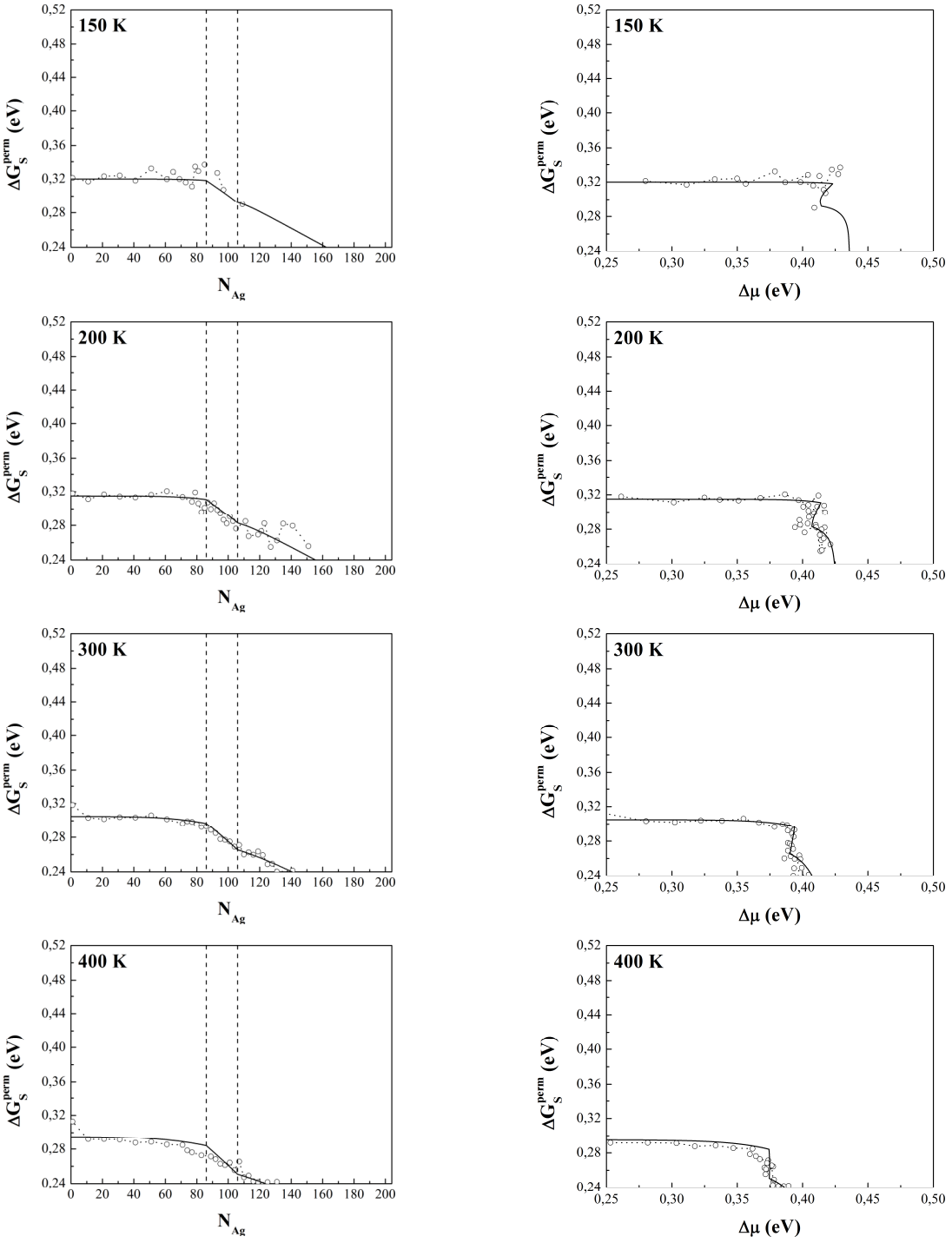


Figure B10 *Enthalpie libre de permutation des sommets à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de N_{Ag} (a) et Δμ (b). Les tirets verticaux dans ΔG_S^{perm} indiquent les limites d'instabilité qui sont indépendantes de T.*

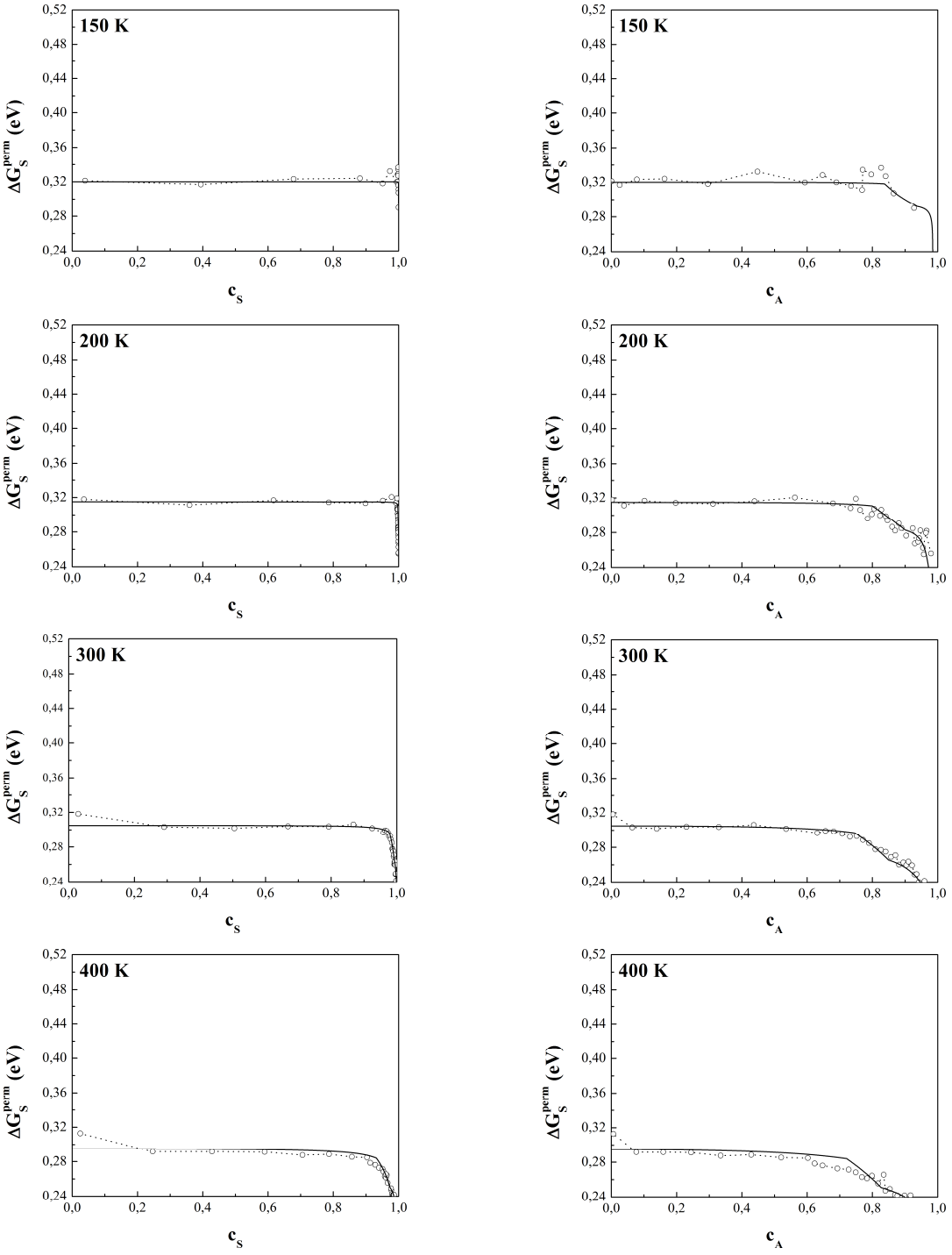


Figure B11 *Enthalpie libre de permutation des sommets à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de c_S (a) et c_A (b).*

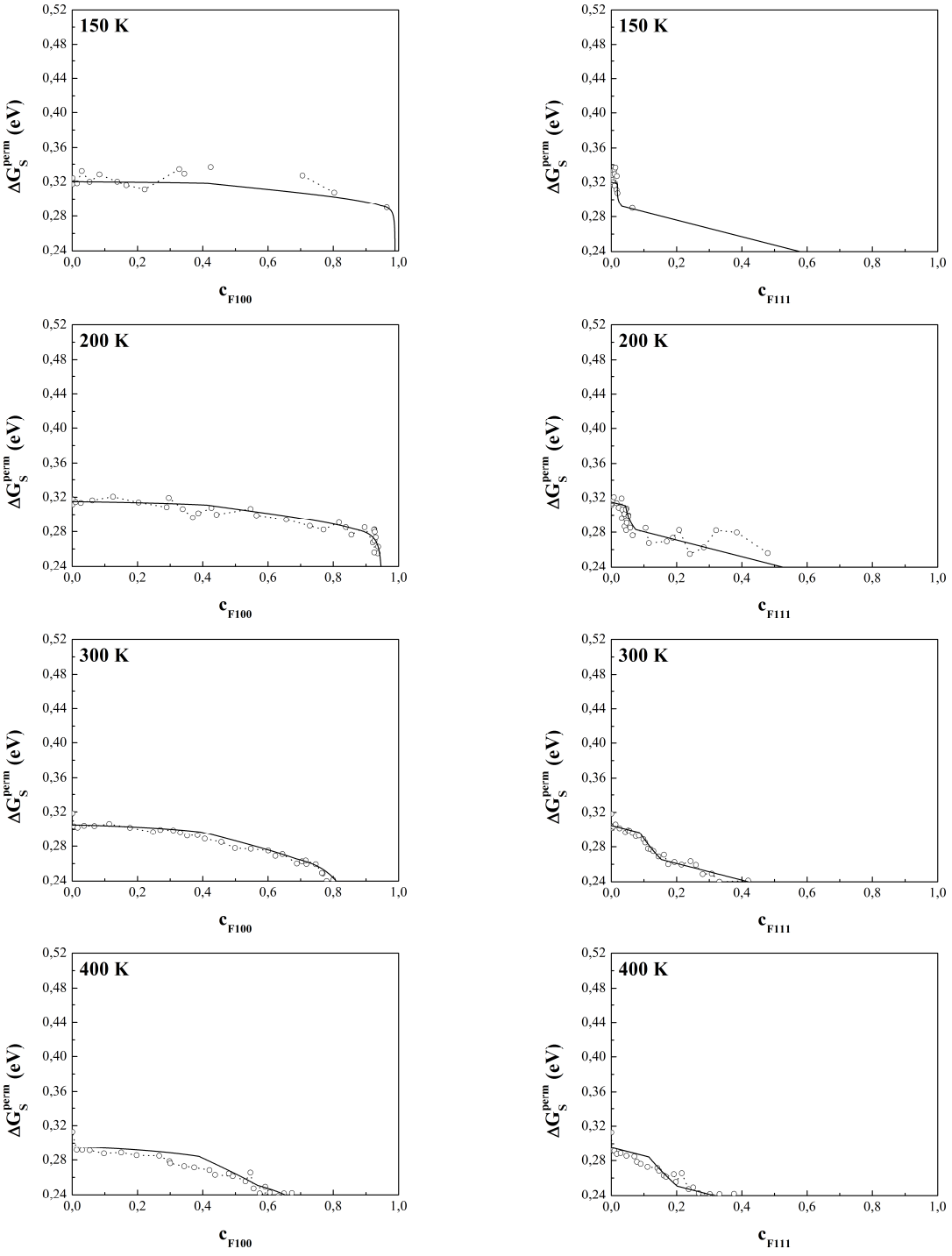


Figure B12 *Enthalpie libre de permutation des sommets à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de c_{F100} (a) et c_{F111} (b).*

Annexe C : Comparaison entre les ensembles canonique, canonique multi-objet et p-GC pour un réseau 2D (111)

Le but de cette annexe est de compléter l'analyse du comportement des facettes (111) (cf. **chapitre 6**). A basse température, ces facettes présentent une bistabilité individuelle purement chimique qui contraste avec la bistabilité collective structuro-chimique des facettes (100) (cf. **chapitre 5**). La présence de 8 facettes (111) dans la coquille du polyèdre de Wulff, leur permet en fait de jouer le rôle de réservoir les unes pour les autres lors de l'équilibre dynamique les affectant. Pour cette bistabilité individuelle, l'ensemble canonique joue alors le rôle d'ensemble canonique multi-objet, qui se révèle très proche de l'ensemble p-GC.

Ainsi, afin d'illustrer les différences de comportement entre les ensembles p-GC, canonique et canonique multi-objet, nous présentons l'étude d'un réseau bidimensionnel triangulaire, noté 2D (111), décrit à l'aide d'un modèle d'Ising sur réseau avec interactions limitées aux premiers voisins. Plus précisément, le système est composé de 16 réseaux 2D (111) comportant chacun 144 sites, en équilibre les uns avec les autres et l'étude du comportement d'un de ces réseaux permet de faire le lien avec celui qu'aurait une facette (111) parmi les huit présentes à la coquille du PW_{405}. Nous avons volontairement augmenté la taille des réseaux 2D (144 sites) par rapport à la taille des facettes (111) du PW_{405} (12 sites), pour que l'analyse des isothermes $\Delta\mu(c)$, où c est la concentration de cœur des réseaux 2D, soit plus pédagogique. De même, le fait de considérer 16 réseaux 2D plutôt que 8, comme le nombre de facettes (111) du PW_{405}, permet d'éviter des effets réels mais subtils dus au nombre réduit de facettes. Le point important est que cela ne change pas les conclusions que l'on peut déduire de la présente étude.

Nous présentons tout d'abord **figure C.1** les isothermes obtenues par simulations Monte Carlo à $T/T_c \approx 2$ dans les ensembles canonique (1 réseau 2D fini), canonique multi-objet (16 réseaux 2D finis) et p-GC (1 réseau 2D fini). La température critique T_c correspond à la température critique exacte de transition démixtion/désordre du réseau 2D (111) infini **[1]**. Comme attendu à cette température, les résultats obtenus dans les trois ensembles sont identiques. Dans tous les cas, les isothermes ne présentent pas de boucle en $\Delta\mu$.

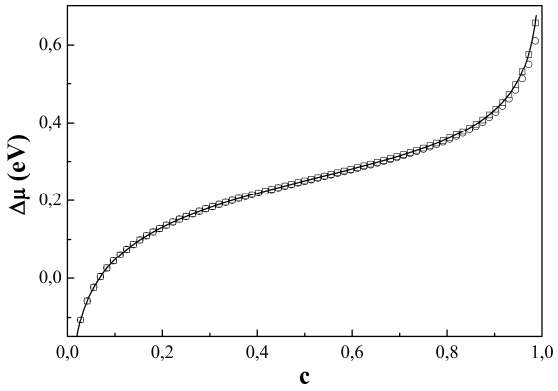


Figure C.1 *Isothermes Δμ = f(c) d'un réseau 2D (111) obtenues par simulations MC à T/Tc ≈ 2, dans les ensembles canonique (cercles), canonique multi-objet (carrés) et p-GC (trait plein).*

Afin de mettre en évidence l'absence de transition de phase (ou d'équilibre dynamique) à cette température, nous présentons **figure C.2a-c** l'évolution de la concentration instantanée d'un réseau 2D (111) en fonction du nombre de macropas Monte Carlo dans les ensembles p-GC et canonique multi-objet, ainsi que les DEC associées, **figure C.2b-d**, le tout pour une concentration de cœur proche de 0,5. Mentionnons que nous avons défini le cœur comme étant l'ensemble des sites de coordinence 6, ceci permettant d'éliminer en grande partie les effets de bords libres. Ainsi, la distribution en concentration est monomodale quel que soit l'ensemble considéré et il en est de même pour toutes les valeurs de c_{coeur}.

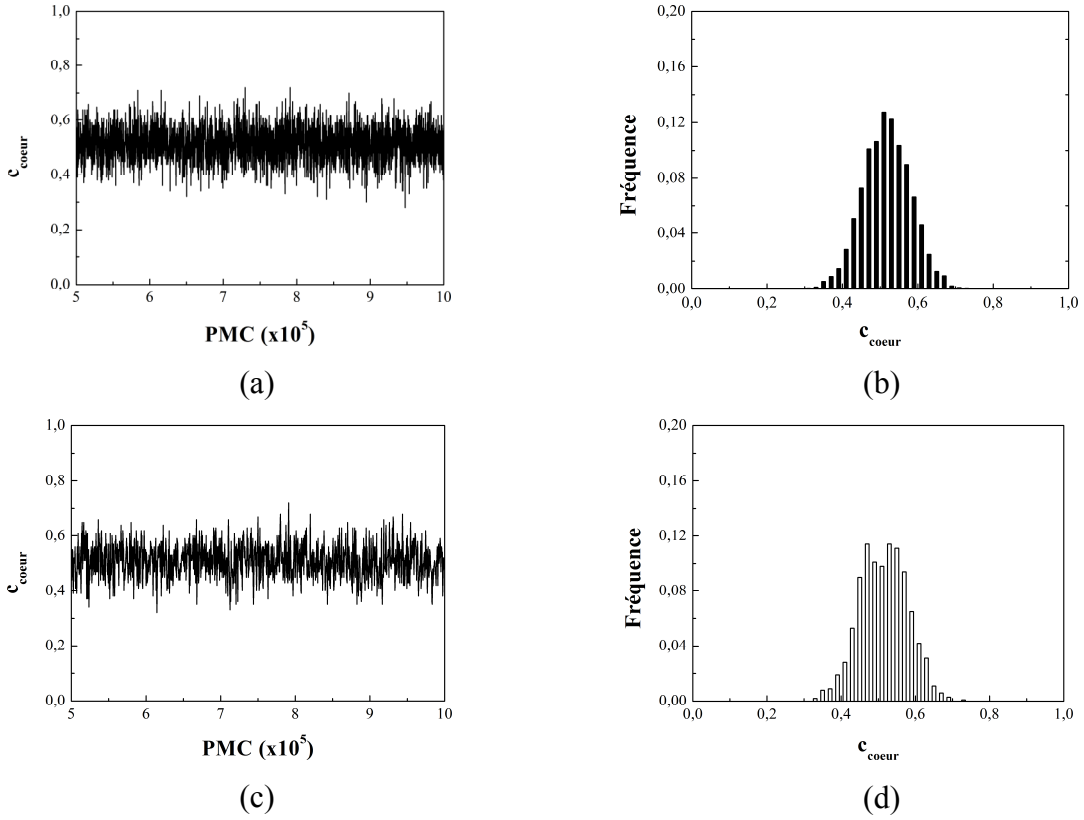
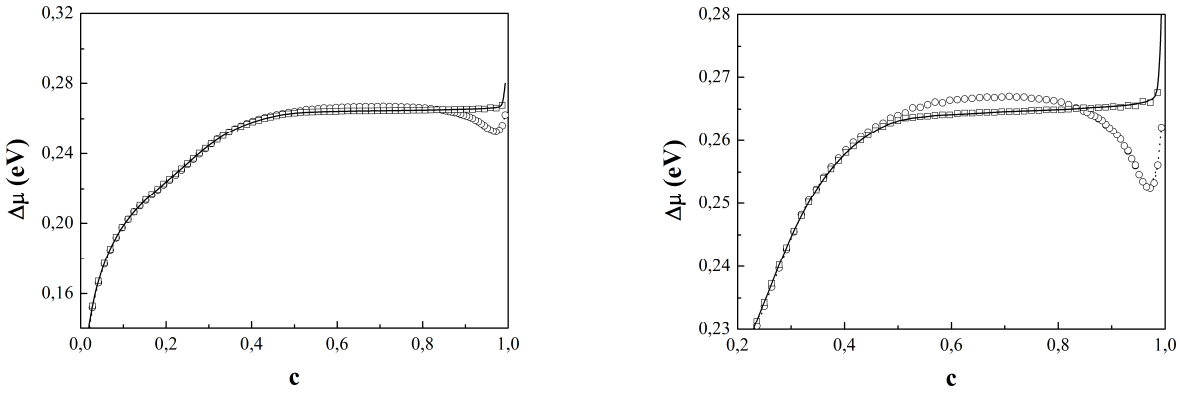


Figure C.2 *Evolution de la concentration d'un réseau 2D (111) à $T/T_c \approx 2$ dans les ensembles p-GC (a) et canonique multi-objet (c) pour $c_{coeur} \approx 0,5$ en fonction du nombre de macropas Monte Carlo et densités d'état configurationnel (DEC) associées (b) et (d).*

A basse température, i.e. $T/T_c \approx 0,45$, la **figure C.3a** montre que les isothermes obtenues dans les ensembles p-GC et canonique multi-objet ont un comportement similaire et ne présentent pas de boucle en $\Delta\mu$. On observe sur ces courbes un palier presque horizontal en $\Delta\mu$ qui s'étend sur une large gamme de concentration.

Dans l'ensemble canonique, i.e. pour un réseau 2D (111) fini isolé, l'isotherme de la **figure C.3a** présente une boucle de germination du côté riche en argent mais pas du côté riche en cuivre. L'absence d'une boucle de germination du côté riche en cuivre dans l'ensemble canonique est due au phénomène de ségrégation en bord de réseau qui conduit à un enrichissement en argent sur les sites de coordinences plus faibles que celle de cœur. Cette modification locale de concentration initie alors un mouillage à l'état solide, caractérisé par une progression des bords vers le cœur de la phase riche en argent au fur et à mesure que la concentration nominale augmente **[2, 3]**. L'étape de germination d'équilibre en milieu homogène est donc supprimée du côté riche en cuivre, ce qui explique l'absence de boucle en

$\Delta\mu$ pour l'isotherme de l'ensemble canonique. Dans la partie riche en argent, il n'y a pas de site permettant de supprimer l'excès d'énergie interfaciale quand un germe de cuivre apparaît. Les conditions pour donner lieu à une étape de germination d'équilibre en milieu homogène sont alors recouvrées et l'isotherme obtenue dans l'ensemble canonique présente donc une boucle de germination en $\Delta\mu$.



(a) (b)

Figure C.3 *(a) Isothermes $\Delta\mu = f(c)$ obtenues pour un réseau 2D (111) fini à $T/Tc \approx 0{,}45$ dans les ensembles p-GC (trait plein), canonique (cercles) et canonique multi-objets (carrés) (a), un zoom de ces isothermes étant présenté en (b).*

Revenons aux isothermes obtenues dans les ensembles p-GC et canonique multi-objet et à leur palier presque horizontal en $\Delta\mu$ s'étendant sur une large gamme de concentration. Ce palier suggère l'existence d'un équilibre dynamique sur cet intervalle, du moins dans l'ensemble p-GC **[2]**. Ceci est pleinement confirmé par le suivi des oscillations de la concentration de cœur en fonction du nombre de macropas MC dans l'ensemble p-GC pour un $\Delta\mu$ correspondant à $c_{coeur} = 0{,}7$ (**figure C.4a**). Le système oscille entre deux états, l'un riche en Cu ($c_{coeur} = 0{,}35$) et l'autre riche en Ag ($c_{coeur} = 0{,}98$). Cela se traduit par la présence de deux pics dans la DEC associés à ces oscillations (**figure C.4b**), le poids relatif de ces pics variant continûment sur l'intervalle en $\Delta\mu$ délimitant le domaine d'existence de l'équilibre dynamique. Dans l'ensemble canonique multi-objets, si la DEC associée aux fluctuations de c_{coeur} de **l'ensemble** des réseaux 2D (111) est monomodale (**figure C.4c**), il n'en va pas de même pour celle associée aux oscillations de c_{coeur} **d'un** des réseaux 2D (111), qui est alors bimodale (**figure C.4d**). Ceci indique que chaque réseau 2D (111) joue le rôle de réservoir pour les autres, permettant ainsi à l'ensemble de s'approcher des conditions de l'ensemble p-GC et donc de conduire à des isothermes similaires dans les deux ensembles.

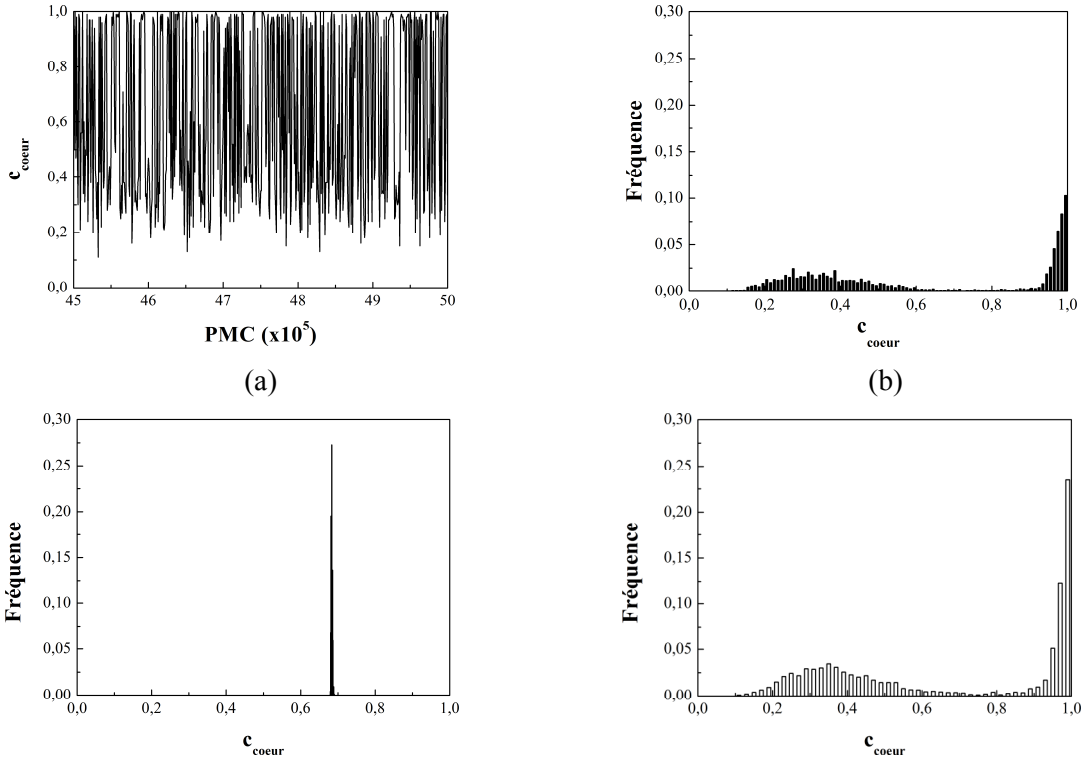


Figure C.4 *Evolution de la concentration d'un des réseaux 2D (111) à $T/T_c \approx 0,45$ dans l'ensemble p-GC en fonction du nombre de macropas Monte Carlo pour c_{coeur} = 0,7 (a) et densité d'état configurationnel (DEC) associée (b). DEC de **l'ensemble** des réseaux 2D (111) (c) et **d'un** des réseaux 2D (111) (d) obtenues dans l'ensemble canonique multi-objets.*

La conséquence en terme de configuration est représentée **figure C.5** :

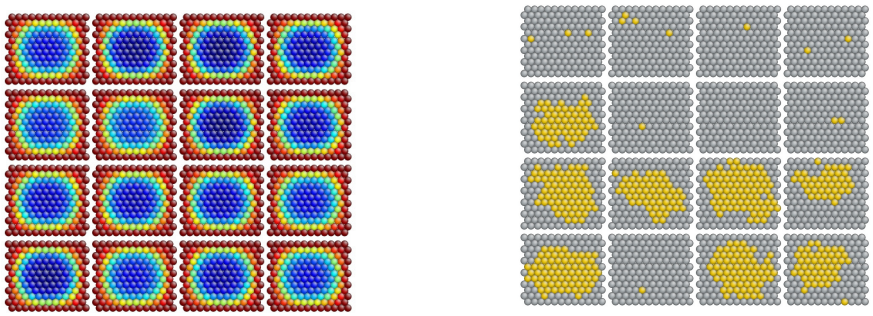


Figure C.5 *(a) Carte des concentrations moyennes (variant de 0,4 (bleu) à 1 (rouge)) et (b) configuration instantanée pour les 16 réseaux 2D (111) ; les atomes de cuivre sont représentés en jaune et ceux d'argent en gris. Ces résultats sont obtenus dans l'ensemble canonique multi-objets à $T/T_c \approx 0,45$ pour $c_{coeur} \approx 0,7$*

Si chaque réseau 2D (111) présente la même répartition en occupation moyenne (**fig. C.5a**), la configuration instantanée de l'ensemble des 16 réseaux 2D met clairement en évidence la coexistence de réseaux 2D (111) riches en Cu et d'autres riches en Ag au sein d'un même système (**fig. C.5b**).

Bibliographie

[1] M. E. Fisher, Rep. Prog. Phys. **30**, 615 (1967).

[2] F. Lequien, Thèse, Université Paris-Sud (2008).

[3] A. Saùl, B. Legrand et G. Tréglia, Surf. Sci. **331**, 805 (1995).

Annexe D

Enthalpie libre pour les arêtes et les sommets

D.1 Analyse du comportement de ΔG_A^{perm}

A T = 150 K, ΔG_A^{perm} décroît brutalement quand la concentration des facettes (111) devient proche de 1 (**fig. D1**). Plus précisément, ΔG_A^{perm} passe d'un palier proche de 380 meV pour c_{F111} compris entre 0 et 0,70 (ou N_{Ag} compris entre 106 et 175) à une valeur proche de 260 meV quand c_{F111} atteint 1 (N_{Ag} = 204, configuration cœur-coquille). Précisons que dans tout ce domaine de forte décroissance de ΔG_A^{perm}, la concentration des arêtes est très proche de 1. Cette très forte variation de ΔG_A^{perm} n'a donc pratiquement aucune conséquence visible sur l'isotherme (cf. **figure 5.21** du **§ 5.2.4**), ce qui n'est pas une raison pour ne pas essayer d'en élucider l'origine !

Quand T augmente, ce palier suivi d'un régime de variation raide évolue de la façon suivante : le palier s'incline avec une pente négative, alors que le second régime devient moins raide, les deux effets se compensant presque parfaitement pour aboutir à une valeur quasi constante de ΔG_A^{perm} dans la configuration cœur-coquille, valeur proche de 260 meV.

Par ailleurs, il est difficile de dire si la valeur critique de c_{F111} = 0,70 (ou N_{Ag} = 175) observée à T = 150 K évolue avec T. Il semble qu'elle décroît légèrement, mais la précision n'est pas suffisante pour en être sûr. A T = 400 K, i.e. au-dessus de la température critique $T_c^{(111)}$ des facettes (111), il n'y a plus qu'un seul régime. Celui-ci présente une décroissance constante permettant d'atteindre, là encore, une valeur proche de 260 meV dans la configuration cœur-coquille. A T = 300 K, les deux régimes sont encore bien visibles, bien que $T_c^{(111)}$ soit proche de T = 300 K. Cependant, le haut du diagramme de phase pour les facettes (111) est très plat et du coup, les facettes (111) ont encore des limites de solubilité très différentes de 0,5 (environ 0,3 et 0,7) à cette température (cf. **§ 6.2.3**).

Les calculs à 0 K se révèlent un atout précieux pour éclairer l'étonnante variation de ΔG_A^{perm}. Rappelons que l'idée est de calculer $\Delta H_{A,i}^{perm}$ en fonction de c_{F111}. Pour éviter les problèmes de dépendance avec les configurations considérées, nous avons opté pour le calcul

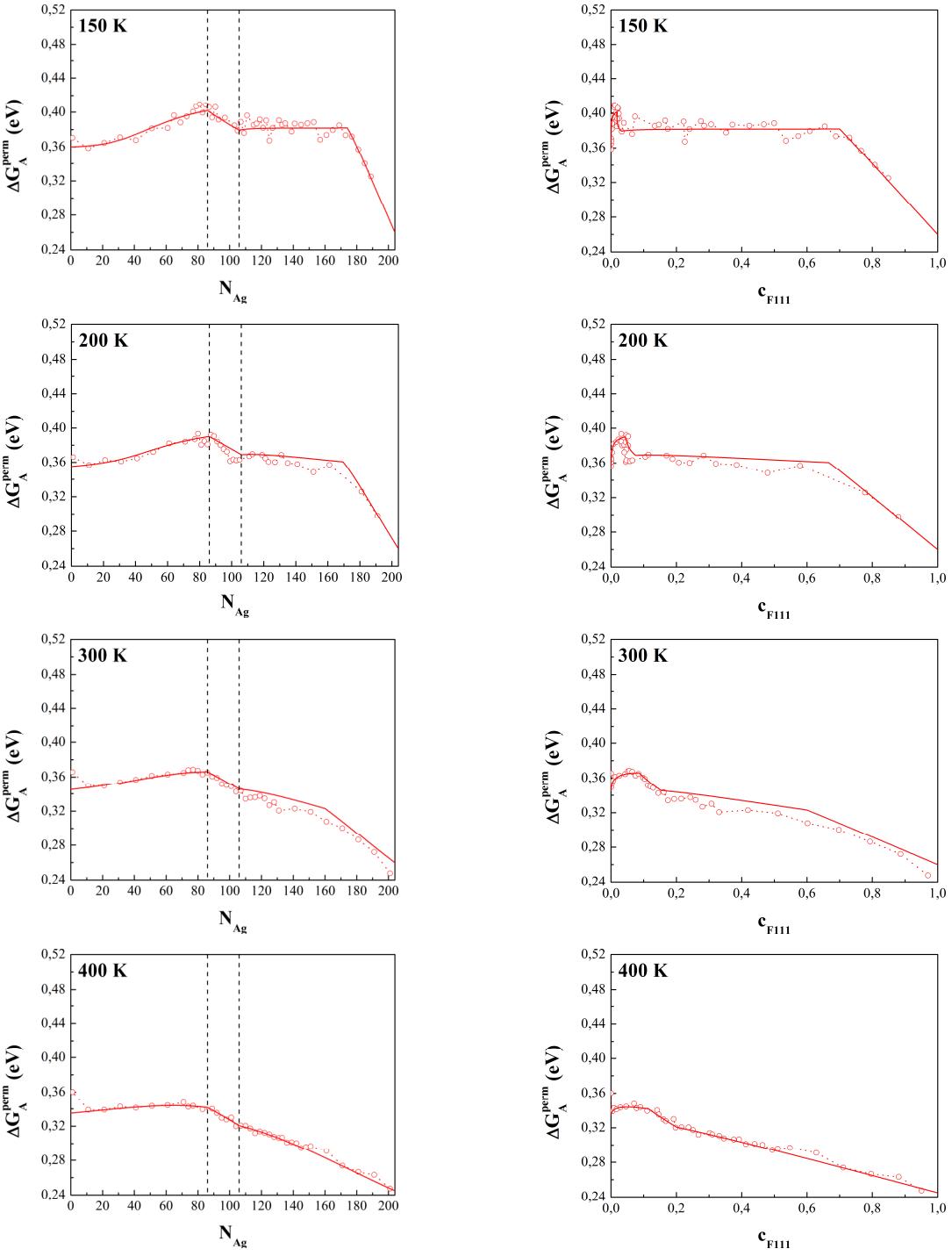


Figure D1 *Enthalpie libre de permutation des arêtes à 150, 200, 300 et 400 K en fonction de N_{Ag} (a) et de c_{F111} (b). Les tirets verticaux dans (a) indiquent les limites d'instabilité structurale qui sont indépendantes de la température.*

avec des facettes (111) pures en Ag ou pures en Cu, i.e. pour des « nombres magiques » de N_{Ag}. Rappelons que les deux types d'arête (à 1 et 2 sites) pouvant avoir des comportements bien différents, nous notons $\Delta H_{A,i}^{perm}$ l'enthalpie de permutation des arêtes ayant i sites (i = 1

ou 2). Les données ci-dessous résument les résultats obtenus pour 0, 1 et 2 facettes restant pures en Cu.

0 facette (111) pure en Cu – 8 facettes (111) pures en Ag (cœur-coquille)

$\Delta H_{A,i}^{perm}$ = 195 meV sur les 12 arêtes de 1 atome,

270 meV sur les 24 arêtes de 2 atomes.

1 facette (111) pure en Cu – 7 facettes (111) pures en Ag

$\Delta H_{A,i}^{perm}$ = 195 meV sur les 9 arêtes de 1 atome ne bordant pas la facette pure en Cu,

270 meV sur les 21 arêtes de 2 atomes ne bordant pas la facette pure en Cu,

335 meV sur les 3 arêtes de 1 atome bordant la facette pure en Cu,

375 meV sur les 3 arêtes de 2 atomes bordant la facette pure en Cu.

2 facettes (111) pures en Cu – 6 facettes (111) pures en Ag

$\Delta H_{A,i}^{perm}$ = 195 meV sur les 7 arêtes de 1 atome ne bordant pas les facettes pures en Cu,

270 meV sur les 18 arêtes de 2 atomes ne bordant pas les facettes pures en Cu,

335 meV sur les 4 arêtes de 1 atome bordant une des 2 facettes pures en Cu,

375 meV sur les 6 arêtes de 2 atomes bordant une des 2 facettes pures en Cu,

460 meV sur l'arête de 1 atome bordant les 2 facettes pures en Cu.

Le premier point à remarquer est que les arêtes à 2 sites et à 1 site ne conduisent pas à la même enthalpie de permutation dans la configuration cœur-coquille. Il y a une différence d'environ 75 meV, ce qui n'est pas rien puisque cela est supérieur à la différence des enthalpies de permutation entre arêtes et sommets (45 meV) et est identique à celle entre arêtes et facettes (100) (75 meV) dans la limite infiniment diluée en Ag.

Quand 1 facette (111) reste pure en Cu, on observe les effets suivants :

- $\Delta H_{A,1}^{perm}$ augmente d'environ 140 meV pour les 3 arêtes à 1 site bordant la facette pure en Cu,
- $\Delta H_{A,2}^{perm}$ augmente d'environ 105 meV pour les 3 arêtes à 2 sites bordant la facette pure en Cu,

– $\Delta H_{A,i}^{perm}$ reste constant pour les arêtes ne bordant pas la facette pure en Cu, avec donc une différence de 75 meV entre les arêtes à 2 sites et celles à 1 site.

Quand 2 facettes (111) restent pures en Cu, $\Delta H_{A,i}^{perm}$ a le même comportement que lorsque 1 facette reste pure en Cu, le seul changement (outre les nombres respectifs des différents sites) est la présence d'une arête à 1 site commune aux 2 facettes pures en Cu. Sur ce site, ΔH_{A}^{perm} augmente encore d'environ 125 meV par rapport à son équivalent pour une arête à 1 site bordant 1 facette pure en Cu … ou encore de 265 meV par rapport à 1 arête à 1 site dans la configuration cœur-coquille, ce qui est plus que conséquent !

Comment rattacher ces propriétés de $\Delta H_{A,i}^{perm}$ à $T = 0$ K au comportement observé pour ΔG_{A}^{perm} à $T = 150$ K ? Remarquons que l'analyse en champ moyen a supposé que les arêtes étaient homogènes … ce qui est finalement très audacieux ! Cela revient à utiliser la formule classique :

$$\frac{c_A}{1-c_A} = \exp\left(-\frac{\Delta G_A^{perm} - \Delta\mu}{k_B T}\right) \qquad \textbf{(D1)}$$

pour une concentration moyenne d'arête c_A, alors qu'il faudrait utiliser cette formule pour chaque site inéquivalent et faire intervenir des $\Delta G_{A,i}^{perm}$ pour chacun de ces sites. Soient c_i les concentrations des différents sites décrits ci-dessus et rattachées aux $\Delta H_{A,i}^{perm}$ (cf. **tableau D.1**)

$c_1 \leftrightarrow 195$ meV

$c_2 \leftrightarrow 270$ meV

$c_3 \leftrightarrow 335$ meV

$c_4 \leftrightarrow 375$ meV

$c_5 \leftrightarrow 460$ meV

Tableau D.1 *Concentration sur les sites d'arêtes ayant* $\Delta H_{A,i}^{perm}$ *comme enthalpie de permutation (cf. ci-dessus) à T = 150 K et 300 K.*

c_i	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$
150 K	$1 - 1{,}2\ 10^{-8}$	$1 - 4\ 10^{-6}$	0,9993	0,986	0,078
300 K	0,9998	0,9959	0,946	0,794	0,117

On a donc :

$$c_A = \sum_i \alpha_i c_i \qquad \textbf{(D2)}$$

avec α_i : coefficients barycentriques des c_i ($\sum_i \alpha_i = 1$).

Pour $\Delta\mu$ donné (on prendra $\Delta\mu = 430$ meV à $T = 150$ K et 410 meV à $T = 300$ K, car $\Delta\mu$ est quasi constant et égal à ces valeurs dans tout le régime où les facettes (111) s'enrichissent en Ag), on peut donc obtenir les c_i grâce à l'**équation** (**D1**) et en déduire c_A et donc ΔG_A^{perm} :

$$\Delta G_A^{perm} = \Delta\mu - k_B T \ln\left(\frac{c_A}{1 - c_A}\right). \qquad \textbf{(D3)}$$

Regardons ce que cela donne pour 0, 1, 2 puis n facettes pures en Cu en remarquant qu'on a la formule suivante pour les coefficients barycentriques :

$$c_A = \frac{1}{60}[(11 - 2n)c_1 + (48 - 6n)c_2 + (n + 2)c_3 + 6nc_4 + (n - 1)c_5]. \qquad \textbf{(D4)}$$

Cette formule générale doit être légèrement modifiée pour $n \geq 5$, du fait que certaines facettes pures en Cu font désormais le lien entre trois facettes déjà pures en cuivre. D'où les poids barycentriques suivants pour les arêtes à 1 site, les différents poids des arêtes à 2 sites continuant à obéir à la formule générale :

- pour $n = 5$, $\alpha_1 = 2$, $\alpha_3 = 5$, $\alpha_5 = 5$
- pour $n = 6$, $\alpha_1 = 1$, $\alpha_3 = 4$, $\alpha_5 = 7$
- pour $n = 7$, $\alpha_1 = 0$, $\alpha_3 = 3$, $\alpha_5 = 9$
- pour $n = 8$, $\alpha_1 = 0$, $\alpha_3 = 0$, $\alpha_5 = 12$

Remarquons que la somme de ces trois poids doit toujours être égale à 12, i.e. au nombre d'arêtes à 1 site, le facteur 1/60 de la **formule** (**D4**) ayant été omis pour plus de lisibilité.

A basse température (T = 150 K), on peut utiliser la formule simplifiée suivante pour $n \geq 2$ qui revient à considérer $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = 1$ et $c_5 = 0$:

$$c_A \approx \frac{60-(n-1)}{60} = \frac{61-n}{60}. \qquad \textbf{(D5)}$$

On obtient alors la valeur de c_A en fonction du nombre n de facettes (111) pures en Cu (quand n croît, la concentration en Ag diminue), **tableau D.2** :

Tableau D.2 *Concentration des arêtes en fonction du nombre n de facettes (111) pures en cuivre à T = 150 K et 300 K.*

c_A	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$
150 K	1-3 10^{-6}	0,9986	0,983	0,966	0,950	0,933	0,917	0,900	0,883
300 K	0,997	0,974	0,937	0,902	0,866	0,818	0,769	0,720	0,658

On en déduit ainsi la valeur de ΔG_A^{perm} (**Tableau. D.3**)

Tableau D.3 *Enthalpie libre de permutation moyenne (en meV) pour les arêtes en fonction du nombre n de facettes (111) pures en cuivre à T = 150 K et 300 K.*

ΔG_A^{perm}	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$
150 K	266	345	378	387	392	396	399	402	404
300 K	264	319	342	354	363	372	380	386	393

Si on veut porter ΔG_A^{perm} en fonction de c_{F111} et non de n, il faut prendre en compte les concentrations par facette (111) données par le diagramme de phase, i.e. 0,06 et 0,94 à T = 150 K et 0,32 et 0,78 à T = 300 K. On obtient alors aisément la concentration moyenne des facettes (111), c_{F111}, en fonction de n (**Tableau. D.4**).

Tableau D.4 *Concentration moyenne des facettes (111) en fonction du nombre n de facettes (111) riches en cuivre à T = 150 K et 300 K.*

c_{F111}	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$
150 K	0,94	0,83	0,72	0,61	0,50	0,39	0,28	0,17	0,06
300 K	0,78	0,72	0,67	0,61	0,55	0,49	0,43	0,38	0,32

On en déduit le tableau suivant pour ΔG_A^{perm} (c_{F111}) à $T = 150$ K (**Tableau. D.5**).

Tableau D.5 *Enthalpie libre de permutation moyenne (en meV) pour les arêtes en fonction de la concentration moyenne des facettes (111) à T = 150 K.*

c_{F111}	0,06	0,17	0,28	0,39	0,50	0,61	0,72	0,83	0,94
ΔG_A^{perm}	404	402	399	396	392	387	378	345	266

On peut observer un quasi plateau jusqu'à $c_{F111} \approx 0{,}72$ et une chute très rapide au-delà, en accord avec les données issues des simulations MC (valeurs très comparables pour les deux extrémités et concentration limite très proche également de 0,7). En revanche, la valeur obtenue pour c_{F111} est un peu trop élevée (345 au lieu de 330 meV), mais il ne faut quand même pas trop en demander à ce modèle assez simpliste qui s'appuie sur des données à $T = 0$ K, obtenues avec des facettes pures Ag ou pures Cu. Ainsi, la dépendance des ΔG_A^{perm} avec c_{F111} pour des facettes partiellement remplies n'est pas prise en compte, mais aller plus loin deviendrait nettement plus compliqué (avec, en prime, l'influence de l'ordre local au voisinage des arêtes).

A $T = 300$ K, la variation de ΔG_A^{perm} (c_{F111}) est donnée **Tableau. D.6**.

Tableau D.6 *Enthalpie libre de permutation moyenne (en meV) pour les arêtes en fonction de la concentration moyenne des facettes (111) à T = 300 K.*

c_{F111}	0,32	0,38	0,43	0,49	0,55	0,61	0,67	0,72	0,78
ΔG_A^{perm}	393	386	380	372	363	354	342	319	264

On remarque un premier régime jusqu'à 0,67 dont la pente se compare favorablement à celle des résultats issus des simulations MC (bien que la pente donnée par le tableau soit légèrement plus forte) et un second régime où à la pente est beaucoup plus forte, en assez bon accord là encore avec les courbes issues des simulations MC … même si l'accord est cette fois-ci plus qualitatif que quantitatif.

La présente approche pour expliquer le comportement des courbes $\Delta G_A^{perm}(c_{F111})$ aux différentes températures est donc vraiment satisfaisante, au vu sa simplicité. Elle met en évidence les effets de regrouper dans une même classe (et donc avec une même enthalpie libre de permutation) des sites non équivalents. Ce point se pose donc également pour les sommets qui deviennent inéquivalents entre eux quand les facettes (100) sont sous forme losange : on distingue dès lors les sommets attachés aux angles aigus de ceux attachés aux angles obtus et ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

D.2 Analyse du comportement de ΔG_S^{perm}

En reprenant la même démarche que pour les arêtes, voici tout d'abord les valeurs de ΔH_S^{perm} à $T = 0$ K selon le nombre de facettes (111) restant pures en Cu.

0 facette (111) pure Cu – 8 facettes (111) pures en Ag (cœur-coquille)

ΔH_S^{perm} = 140 meV pour 12 sommets (attachés aux angles aigus),
215 meV pour 12 sommets (attachés aux angles obtus).

1 facette (111) pure en Cu – 7 facettes (111) pures en Ag

ΔH_S^{perm} = 140 meV pour 9 sommets (attachés aux angles aigus),
215 meV pour 9 sommets (attachés aux angles obtus),

215 meV pour 3 sommets (attachés aux angles aigus) bordant la facette pure en Cu,

250 meV pour 3 sommets (attachés aux angles obtus) bordant la facette pure en Cu.

2 facettes (111) pures en Cu – 6 facettes (111) pures en Ag

ΔH_S^{perm} = 140 meV pour 7 sommets (attachés aux angles aigus),

215 meV : pour 7 sommets (attachés aux angles obtus),

215 meV : pour 4 sommets (attachés aux angles aigus) bordant chaque facette pure en Cu,

250 meV : pour 4 sommets (attachés aux angles obtus) bordant chaque facette pure en Cu,

300 meV : pour les 2 sommets (attachés aux angles aigus) communs aux deux facettes pures en Cu.

Le premier point à remarquer est que les sommets attachés aux angles aigus et obtus ne conduisent pas à la même enthalpie de permutation dans la configuration cœur-coquille. Il y a une différence d'environ 75 meV (exactement comme pour les arêtes à 2 sites et les arêtes à 1 site).

Quand 1 facette (111) reste pure en Cu, on observe les effets suivants :

- ΔH_S^{perm} augmente d'environ 75 meV pour les 3 sommets attachés aux angles aigus bordant la facette (111) pure en cuivre ;
- ΔH_S^{perm} augmente d'environ 35 meV pour les 3 sommets attachés aux angles obtus bordant la facette (111) pure en cuivre ;
- ΔH_S^{perm} reste constant pour les sommets ne bordant pas la facette (111) pure en Cu, avec donc une différence de 75 meV entre les sommets attachés aux angles aigus et obtus.

Quand 2 facettes (111) restent pures en Cu, ΔH_S^{perm} a le même comportement que pour 1 facette, le seul changement (outre les nombres respectifs des différents sites) est la présence de deux sommets communs aux 2 facettes (111) pures en Cu. Sur ces sites, ΔH_S^{perm} augmente encore d'environ 85 meV par rapport à son équivalent pour un sommet bordant 1 facette pure en Cu … ou encore de 160 meV par rapport à 1 sommet dans la configuration cœur-coquille, ce qui est plus que conséquent !

Pour rattacher les propriétés de ΔH_S^{perm} au comportement observé pour ΔG_S^{perm} à $T = 150$ K, on utilise la même démarche que pour les arêtes (cf. paragraphe ci-dessus). Appelons donc c_S la concentration moyenne des sommets et c_i les concentrations décrites ci-dessus :

$c_1 \leftrightarrow 140$ meV

$c_2 \leftrightarrow 215$ meV

$c_3 \leftrightarrow 215$ meV

$c_4 \leftrightarrow 250$ meV

$c_5 \leftrightarrow 300$ meV

On obtient alors un tableau équivalent à celui obtenu pour les arêtes (**Tableau D.7**)

Tableau D.7 *Concentration sur les sites de sommets ayant* ΔH_S^{perm} *comme enthalpie de permutation (cf. ci-dessus) à T = 150 K et 300 K.*

c_i	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$
150 K	$1 - 1{,}2\ 10^{-10}$	$1 - 4\ 10^{-8}$	$1 - 4\ 10^{-8}$	$1 - 10^{-6}$	$1 - 10^{-4}$
300 K	$1 - 3\ 10^{-4}$	0,9995	0,9995	0,998	0,98

On a donc :

$$c_S = \sum_i \alpha_i c_i$$

avec α_i : coefficients barycentriques des c_i ($\sum_i \alpha_i = 1$).

Typiquement,

pour 0 facette pure en Cu : $c_S = \frac{1}{24}[12c_1 + 12c_2]$,

pour 1 facette pure en Cu : $c_S = \frac{1}{24}[9c_1 + 9c_2 + 3c_3 + 3c_4]$,

et pour 2 facettes pures en Cu : $c_S = \frac{1}{24}[7c_1 + 7c_2 + 4c_3 + 2c_5]$.

Pour $\Delta\mu$ donné (on prendra $\Delta\mu$ = 430 meV à T = 150 K et 410 meV à T = 300 K, car $\Delta\mu$ est quasi constant et égal à ces valeurs dans tout le régime où les facettes (111) s'enrichissent en Ag), on peut donc obtenir les c_i grâce à l'**équation** (**D1**)) et en déduire c_S et donc ΔG_S^{perm} :

$$\Delta G_S^{perm} = \Delta\mu - k_B T \ln\left(\frac{c_S}{1-c_S}\right). \qquad \textbf{(D6)}$$

On en déduit la valeur de ΔG_S^{perm} (**tableau D.8**). Notons que les tableaux qui suivent sont incomplets car ces calculs ont été faits en toute fin de thèse, mais ils contiennent déjà une information suffisante pour en tirer des conclusions.

Tableau D.8 *Enthalpie libre de permutation moyenne (en meV) pour les sommets en fonction du nombre n de facettes (111) pures en cuivre à T = 150 K et 300 K.*

ΔG_S^{perm}	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$
150 K	201	225	279						310
300 K	198	214	250						310

Comme pour les arêtes, on peut porter ΔG_S^{perm} en fonction de c_{F111} et non de n. Ainsi, le **tableau D.9** donne les valeurs obtenues à T = 150 K et le **tableau D.10** les valeurs obtenues à T = 300 K.

Tableau D.9 *Enthalpie libre de permutation moyenne (en meV) pour les sommets en fonction de la concentration moyenne des facettes (111) à T = 150 K.*

c_{F111}	0,06	0,17	0,28	0,39	0,50	0,61	0,72	0,83	0,94
ΔG_S^{perm}	310						279	225	201

Tableau D.10 *Enthalpie libre de permutation moyenne (en meV) pour les sommets en fonction de la concentration moyenne des facettes (111) à T = 300 K.*

c_{F111}	0,32	0,38	0,43	0,49	0,55	0,61	0,67	0,72	0,78
ΔG_S^{perm}	310						250	214	198

A T = 150 K, on peut observer un quasi plateau jusqu'à 0,72 et une chute très brutale au-delà, avec un accord très satisfaisant avec les données issues des simulations MC (valeurs très comparables pour les deux extrémités et concentration limite très proche également de 0,7). A T = 300 K, on remarque un premier régime jusqu'à 0,67 dont la pente se compare favorablement avec les résultats issus du MC (bien que la pente donnée par le tableau soit légèrement plus forte) et un second régime au-delà, à la pente beaucoup plus forte en assez bon accord là encore avec les courbes issues du MC … même si l'accord est cette fois-ci plus qualitatif que quantitatif.

Annexe E : Enthalpies libres de permutation et de ségrégation

Cette annexe a pour but de faciliter la consultation des données quantitatives concernant la ségrégation sur les différents sites de l'agrégat et dans les différentes configurations. Nous regroupons ainsi les enthalpies de permutation ΔH_p^{perm} et de ségrégation ΔH_p^{seg} détaillées par classe de site pour les trois couches de l'agrégat, à savoir C_1 (couche de surface), C_2 (première sous-couche sous-jacente à la coquille) et C_3 (deuxième sous-couche sous-jacente à la coquille). Outre le calcul direct à 0 K, nous donnons également la décomposition en trois effets (cf. **§ 2.4.2**). Les **tableaux E.1** et **E.2** donnent respectivement les enthalpies de permutation et de ségrégation dans la limite diluée en argent, les **tableaux E.3** et **E.4** sont relatifs à la configuration cœur-coquille et les **tableaux E.5** et **E.6** sont dédiés à la limite diluée en cuivre. Les enthalpies de permutation ΔH_p^{perm} correspondent toujours à la permutation Cu $\rightarrow$ Ag sur le site *p* et les enthalpies de ségrégation ΔH_p^{seg} à l'échange $Cu_{site\ p}$ + Ag_{coeur} $\rightarrow$ $Ag_{site\ p}$ + Cu_{coeur}, i.e. $\Delta H_p^{seg} = \Delta H_p^{perm} - \Delta H_{coeur}^{perm}$. Ainsi, plus ΔH_p^{perm} ou ΔH_p^{seg} sont petits, plus le site *p* est favorable à la ségrégation de l'argent ; une valeur de ΔH_p^{seg} négative indique que le site *p* est plus favorable à l'argent que le site de cœur, pris ici comme référence.

Tableau E.1 *Enthalpie de permutation* ΔH_p^{perm} *(Cu→Ag) et sa décomposition en trois effets pour les différents types de sites des couches* C_1, C_2 *et* C_3 *, ainsi que pour le cœur (atome central) du* PW_{405} *dans la limite diluée en Ag, Cu(Ag). Les enthalpies sont exprimées en meV.*

Cu(Ag)	ΔH_p^{perm}	$\Delta H_p^{perm,\Sigma 3effets}$	$\Delta H_p^{perm,coh}$	$\Delta H_p^{perm,alliage}$	$\Delta H_p^{perm,taille}$
S_c1	330	350	300	100	-50
A_c1	375	430	350	130	-50
F100_c1	450	515	420	170	-75
F111_c1	540	595	425	150	+20
S_c2	1050	1075	535	220	320
A_c2	1030	1045	535	220	290
F100_c2	1000	1015	540	220	255
F111_c2	1010	1025	545	230	250
S_c3	1040	1050	550	230	270
A_c3	1000	1020	550	230	240
F111_c3	1010	1030	550	230	250
Cœur	975	1000	550	230	220

Tableau E.2 *Enthalpie de ségrégation* ΔH_p^{seg} *et sa décomposition en trois effets pour les différents types de sites des couches* C_1, C_2 *et* C_3 *du* PW_{405} *dans la limite diluée en Ag, Cu(Ag). La référence des enthalpies de permutation est celle de l'atome central (cœur). Les enthalpies sont exprimées en meV.*

Cu(Ag)	ΔH_p^{seg}	$\Delta H_p^{seg,\Sigma 3effets}$	$\Delta H_p^{seg,coh}$	$\Delta H_p^{seg,alliage}$	$\Delta H_p^{seg,taille}$
S_c1	-645	-650	-250	-130	-270
A_c1	-600	-570	-200	-100	-270
F100_c1	-525	-485	-130	-60	-295
F111_c1	-435	-405	-125	-80	-200
S_c2	75	75	-15	-10	100
A_c2	55	45	-15	-10	70
F100_c2	25	15	-10	-10	35
F111_c2	35	25	-5	0	30
S_c3	65	50	0	0	50
A_c3	25	20	0	0	20
F111_c3	35	30	0	0	30

Tableau E.3 *Enthalpie de permutation* ΔH_p^{perm} *(Cu→Ag) et sa décomposition en trois effets pour les différents types de sites des couches* C_1, C_2 *et* C_3 *, ainsi que pour le cœur (atome central) du* PW_{405} *dans la configuration cœur-coquille. Les enthalpies sont exprimées en meV.*

Cœur / coquille	ΔH_p^{perm}	$\Delta H_p^{perm,\Sigma 3 effets}$	$\Delta H_p^{perm,coh}$	$\Delta H_p^{perm,alliage}$	$\Delta H_p^{perm,taille}$
S_c1	140	105	300	-155	-40
A_c1	270	190	350	-140	-20
F100_c1	390	270	420	-130	-20
F111_c1	395	300	425	-110	-15
S_c2	565	645	535	110	10
A_c2	660	720	535	120	65
F100_c2	690	735	540	140	55
F111_c2	685	745	545	170	30
S_c3	885	900	550	230	120
A_c3	910	930	550	230	150
F111_c3	920	930	550	230	150
Cœur	960	1000	550	230	220

Tableau E.4 *Enthalpie de ségrégation* ΔH_p^{seg} *et sa décomposition en trois effets pour les différents types de sites des couches* C_1, C_2 *et* C_3 *du* PW_{405} *dans la configuration cœur-coquille. La référence des enthalpies de permutation est celle de l'atome central (cœur). Les enthalpies sont exprimées en meV.*

Cœur / coquille	ΔH_p^{seg}	$\Delta H_p^{seg,\Sigma 3 effets}$	$\Delta H_p^{seg,coh}$	$\Delta H_p^{seg,alliage}$	$\Delta H_p^{seg,taille}$
S_c1	-890	-895	-250	-385	-260
A_c1	-690	-810	-200	-370	-240
F100_c1	-570	-730	-130	-360	-240
F111_c1	-565	-700	-125	-340	-235
S_c2	-395	-355	-15	-130	-210
A_c2	-300	-280	-15	-110	-155
F100_c2	-270	-265	-10	-90	-165
F111_c2	-275	-255	-5	-60	-190
S_c3	-75	-100	0	0	-100
A_c3	-50	-70	0	0	-70
F111_c3	-40	-70	0	0	-70

Tableau E.5 *Enthalpie de permutation* ΔH_p^{perm} *(Cu→Ag) et sa décomposition en trois effets pour les différents types de sites des couches* C_1, C_2 *et* C_3 *, ainsi que pour le cœur (atome central) du* PW_{405} *dans la limite diluée en Cu, Ag(Cu). Les enthalpies sont exprimées en meV.*

Ag(Cu)	ΔH_p^{perm}	$\Delta H_p^{perm,\Sigma 3effets}$	$\Delta H_p^{perm,coh}$	$\Delta H_p^{perm,alliage}$	$\Delta H_p^{perm,taille}$
S_c1	150	195	300	-35	-70
A_c1	165	210	350	-40	-100
F100_c1	190	245	420	-50	-125
F111_c1	210	250	425	-50	-125
S_c2	380	415	535	-70	-50
A_c2	360	395	535	-70	-70
F100_c2	340	375	540	-70	-95
F111_c2	340	375	545	-70	-100
S_c3	340	390	550	-70	-90
A_c3	330	370	550	-70	-110
F111_c3	330	370	550	-70	-110
Cœur	315	355	550	-70	-125

Tableau E.6 *Enthalpie de ségrégation* ΔH_p^{seg} *et sa décomposition en trois effets pour les différents types de sites des couches* C_1, C_2 *et* C_3 *du* PW_{405} *dans la limite diluée en Cu, Ag(Cu). La référence des enthalpies de permutation est celle de l'atome central (cœur). Les enthalpies sont exprimées en meV.*

Ag(Cu)	ΔH_p^{seg}	$\Delta H_p^{seg,\Sigma 3effets}$	$\Delta H_p^{seg,coh}$	$\Delta H_p^{seg,alliage}$	$\Delta H_p^{seg,taille}$
S_c1	-165	-160	-250	35	55
A_c1	-150	-145	-200	30	25
F100_c1	-125	-110	-130	20	0
F111_c1	-105	-105	-125	20	0
S_c2	65	60	-15	0	75
A_c2	45	40	-15	0	55
F100_c2	25	20	-10	0	30
F111_c2	25	20	-5	0	25
S_c3	25	35	0	0	35
A_c3	15	15	0	0	15
F111_c3	15	15	0	0	15

Nous montrons **figure E.1** les enthalpies libres de permutation dans l'ensemble canonique pour les différents types de site de la coquille et le cœur du polyèdre de Wulff en fonction de N_{Ag}. Rappelons que ΔG_p^{perm} est obtenue à partir des simulations MC dans l'ensemble canonique à l'aide de l'**équation 2.48** (**§ 2.4.3**). Les valeurs de ΔG_p^{perm} obtenue à T = 300 K sont comparées avec le calcul direct à T = 0 K dans la limite infiniment diluée en argent Cu(Ag), dans la configuration cœur-coquille (pour N_{Ag} = 204) et dans la limite infiniment diluée en cuivre Ag(Cu). Les enthalpies libres de permutation pour les sommets et les arêtes de la couche superficielle C_1 n'ont pu être obtenues pour N_{Ag} > 204, i.e. au-delà de la configuration cœur-coquille, pour des raisons numériques : les concentrations c_S et c_A sont trop proches de 1 pour estimer correctement le terme $\ln(c_p/1\text{-}c_p)$ de l'**équation (2.48)**. Pour les mêmes raisons, les enthalpies libres de permutation des sites des couches C_2 et C_3 n'ont pu être obtenues pour N_{Ag} < 204 , i.e. en-deçà de la configuration cœur-coquille, les concentrations de ces sites étant trop proches de 0.

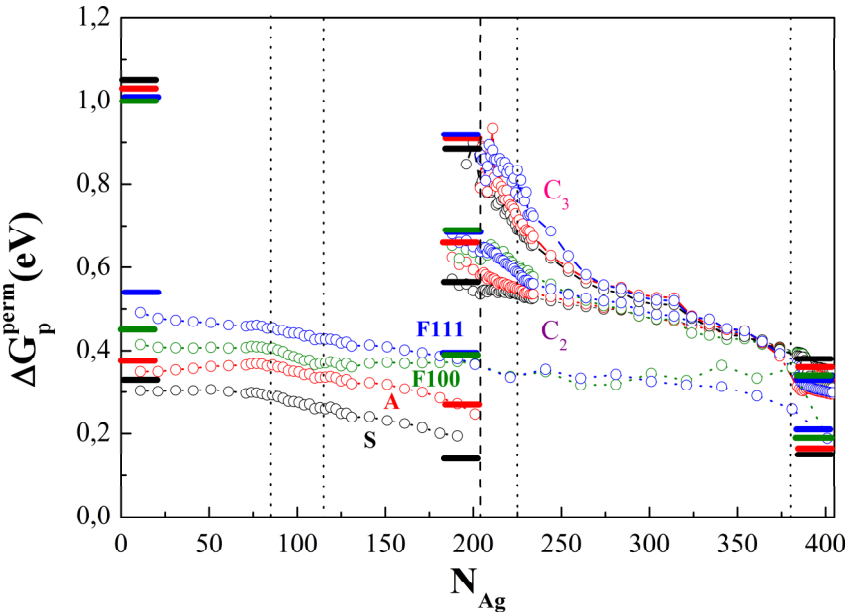


Figure E.1 *Enthalpies libres de permutation dans l'ensemble canonique obtenues à T = 300 K par l'approche duale (cf. § 2.4.1) pour les différents sites des différentes couches du PW_{405} (sommets, arêtes, facettes (100) et facettes (111)). Les enthalpies de permutation calculées à T = 0 K sont indiquées par les traits horizontaux : à gauche pour la limite infiniment diluée Cu(Ag), au milieu pour la configuration cœur-coquille et à droite pour la limite infiniment diluée Ag(Cu). Les pointillés autour de N_{Ag} = 100 indiquent le domaine de la transition structurale des facettes (100) et ceux pour N_{Ag} = 225 et 390 séparent le régime monophasé du régime biphasé dans le cœur de l'agrégat. La ligne verticale en tiretés pour N_{Ag} = 204 indique la configuration cœur-coquille.*

La **figure E.1** montre bien la cohérence des valeurs de ΔG_p^{perm} issues des simulations Monte Carlo à T = 300 K par l'approche duale avec les valeurs de ΔH_p^{perm} obtenues par le calcul direct à T = 0 K. La comparaison entre ΔG_p^{perm} à T = 300 K et ΔH_p^{perm} permet d'en déduire les entropies vibrationnelles de permutation $\Delta S_p^{perm,vib}$ pour les différents sites de la coquille et des couches internes. Pour les sites de la coquille, l'estimation de cette grandeur est d'environ 1,5 k_B dans la limite diluée en argent et d'environ 1,2 k_B dans la configuration cœur-coquille (cf. **§ 5.2.3**). Pour les différents types de site de la couche C_2 et C_3, la différence des enthalpies (libres) calculées à T = 0 K et à T = 300 K est d'environ 50 meV dans la configuration cœur-coquille, ce qui conduit à $\Delta S_p^{perm,vib} \approx$ 1,9 k_B. Dans la limite infiniment diluée en cuivre, la différence entre les deux enthalpies est de l'ordre de 30 meV, ce qui permet d'estimer $\Delta S_p^{perm,vib}$ à environ 1,2 k_B.